

Paula Mariana Stähelin

**REMOÇÃO DE BENZENO E TOLUENO DA GASOLINA  
AUTOMOTIVA POR MEIO DE PROCESSO ADSORTIVO  
MONO E BICOMPONENTE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Florianópolis/SC  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

Stähelin, Paula Mariana

Remoção de benzeno e tolueno da gasolina  
automotiva por meio de processo adsorptivo mono e  
bicomponente / Paula Mariana Stähelin; orientador,  
Antônio Augusto Ulson de Souza; coorientadores,  
Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e José  
Alexandre Borges Valle. - Florianópolis, SC, 2015.

140 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal  
de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de  
Pós-graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Benzeno e Tolueno. 4. Gasolina. 5. Carvão Ativado. I. Souza, Antônio Augusto Ulson de. II. Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de. Valle, Alexandre Borges. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Paula Mariana Stähelin

**REMOÇÃO DE BENZENO E TOLUENO DA GASOLINA  
AUTOMOTIVA POR MEIO DE PROCESSO ADSORTIVO  
MONO E BICOMPONENTE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis/SC, 03 de março de 2015.

**Banca Examinadora:**

\_\_\_\_\_  
Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

\_\_\_\_\_  
Prof. José Vladimir de Oliveira, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup> Cláudia Sayer, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Federal de Santa Catarina

\_\_\_\_\_  
Prof.<sup>a</sup> Cintia Marangoni, Dr.<sup>a</sup>  
Universidade Federal de Santa Catarina



Este trabalho é dedicado aos meus queridos pais.



## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar saúde, coragem e disposição para persistir neste estudo e superar as dificuldades na elaboração deste trabalho, de forma a atingir os objetivos.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, pela oportunidade de realizar o curso de mestrado.

À ANP-MME / MCT-PRH 09, pela bolsa de estudo e apoio financeiro para o desenvolvimento deste projeto.

Aos professores Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Antônio Augusto Ulson de Souza e José Alexandre Borges Valle, pela orientação, apoio e oportunidade para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Tirso Gregório Stähelin e Sônia Maria Stähelin, que não mediram esforços para me auxiliar nesta caminhada.

Aos meus irmãos, Alexandre Stähelin e André Luís Stähelin, pelo apoio e companheirismo.

Ao eterno amigo, Alexandre Yassuo Kuwano, pela compreensão, conselhos e ajuda em todos os momentos.

Aos amigos que iniciaram comigo nesta caminhada, Janier Teresinha Sirena e Daniel Trentin Mioranza, além da doutoranda Bruna Liana Mattiuzzi Frainer Xavier, que compartilharam as angústias, as horas de estudo e de elaboração deste projeto, bem como os momentos de alegria e companheirismo.

Aos colegas do grupo LABSIN/LABMASSA, por todo o conhecimento e experiência repassados, pelo incentivo e sugestões para a melhoria deste trabalho, especialmente a Fabíola Vignola Hackbarth, Josilma Fontana, Franciélle Girardi e Heloisa de Lima Brandão.

A todos que de alguma forma me auxiliaram nesta dissertação, minha gratidão.





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.

(Martin Luther King)



## RESUMO

A indústria petrolífera, além de ser uma grande geradora de efluentes contaminados, produz derivados com alto teor de componentes tóxicos, os quais já se encontram presentes no petróleo bruto ou podem ser gerados na própria refinaria. Um exemplo é a gasolina automotiva comercializada nos postos revendedores e contaminada naturalmente com benzeno e tolueno numa concentração de até 1 % v/v ( $\cong 113$  mmol/L) e 4 % v/v ( $\cong 376$  mmol/L), respectivamente. O problema desses compostos é o efeito que eles causam à saúde; são depressores poderosos do sistema nervoso central e o benzeno é comprovadamente carcinogênico humano. Este trabalho teve como finalidade estudar a remoção de benzeno e tolueno da gasolina, representada em laboratório pelo iso-octano, por processo adsorptivo, utilizando os carvões ativados vegetal de casca de coco e mineral betuminoso como adsorventes, na faixa de 18x30 mesh. Testes iniciais com os carvões permitiram afirmar que o processo de remoção é mais adequado com a utilização do carvão de casca de coco, em uma concentração de 40 g/L, obtendo-se remoção aproximada de 1,1 mmol/g ou 36 % para o benzeno e 1,8 mmol/g ou 16 % para o tolueno, em temperatura ambiente. Testes com o carvão permitiram conhecer sua basicidade, o que favorece a adsorção de compostos orgânicos, e sua área superficial repleta de poros. Foi avaliada também a influência da concentração inicial de contaminante e notou-se que as cinéticas de adsorção atingem o equilíbrio rapidamente, em menos de 60 min. A capacidade máxima de adsorção foi estudada através das isotermas, obtendo 2,05 mmol/g para o benzeno e 2,04 mmol/g para o tolueno, para sistema monocomponente. No ensaio bicomponente, no entanto, foi verificada a preferência do carvão pelo tolueno, cuja capacidade máxima de adsorção foi de 1,05 mmol/g contra 0,8 mmol/g para o benzeno. Esse resultado também foi verificado por outros autores, que avaliaram sistemas aquosos, e pode estar associado à polaridade e massa molar dos compostos. Foi notado também que o benzeno exerce influência negativa na adsorção do tolueno e vice-versa, pois para os dois compostos a adsorção bicomponente foi menor quando comparada aos valores monocomponentes. Nos ensaios de dessorção, o processo utilizando aquecimento do carvão promoveu uma remoção maior em relação ao uso do solvente.

**Palavras-chave:** Adsorção. Benzeno. Tolueno. Gasolina. Carvão ativado.



## ABSTRACT

The oil industry, besides being a great generator of contaminated effluents, produces derivatives with high content of toxic components, which are already present in the crude oil or can be generated in the refinery itself. An example is the automotive gasoline sold in gas stations and contaminated naturally with benzene and toluene at a concentration of until 1 % v/v ( $\cong$  113 mmol/L) and 4 % v/v ( $\cong$  376 mmol/L), respectively. The problem with these compounds is the effect they cause to health; they are a powerful central nervous system depressant and benzene is a proven human carcinogen. This work aimed to study the removal of benzene and toluene from gasoline, represented in the laboratory by iso-octane, by adsorptive process, using the activated carbons of vegetable coconut shell and bituminous mineral as adsorbents, in the range of 18x30 mesh. Initial tests with the coals proved that the removal process is more suited to the use of vegetable coconut shell carbon, at a concentration of 40 g/L, obtaining approximately a removal of 1.1 mmol/g or 36 % for benzene and 1.8 mmol/g or 16 % for toluene at ambient temperature. Tests with coal showed that it is basic, which favors the adsorption of organic compounds, and that its surface area is full of pores. The influence of the initial concentration of the contaminant was also verified and it was noticed that the adsorption kinetics rapidly reach equilibrium, in less than 60 min. The maximum adsorption capacity was studied by the isotherms, obtaining 2.05 mmol/g for benzene and 2.04 mmol/g for toluene, for the system monocomponent. In bicomponent test, however, it was found a preference of coal for toluene, whose maximum adsorption capacity was 1.05 mmol/g versus 0.8 mmol/g for benzene. This result was also observed by other authors, who studied aqueous systems, and may be associated with polarity and molecular weight of the compounds. It was also noticed that benzene causes a negative influence on the toluene adsorption and vice versa, because the bicomponent adsorption of both compounds was less when compared to single component values. In desorption, the process using coal heating promoted a greater removal regarding the use of the solvent.

**Keywords:** Adsorption. Benzene. Toluene. Gasoline. Activated carbon.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Isotermas de adsorção.....	45
Figura 2 – Isotermas de Brunauer, Emmett e Teller.....	46
Figura 3 – Sistema representativo do reator em batelada utilizado nos ensaios de adsorção.....	63
Figura 4 – Cromatograma obtido para a análise de benzeno e tolueno presentes em iso-octano, utilizando como padrão interno o 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.....	64
Figura 5 – Cromatogramas sobrepostos obtidos a partir da injeção do solvente iso-octano puro (—) e da matriz com as substâncias de interesse, benzeno e tolueno, incluindo o iso-octano e o 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (—).....	82
Figura 6 – Curvas analíticas para o benzeno (a) e o tolueno (b) obtidas a partir das médias dos coeficientes angular e linear de três curvas analíticas iniciais.....	83
Figura 7 – Benzeno removido em % (a) e valor do $q_e$ (b) em função da concentração do adsorvente carvão de casca de coco (g/L). Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 113 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \%$ v/v); 110 rpm; 23 °C; $t_{\text{ensaio}} = 24 \text{ h}$ .....	87
Figura 8 – Tolueno removido em % (a) e valor do $q_e$ (b) em função da concentração do adsorvente carvão de casca de coco (g/L). Condições: $C_{0 \text{ tolueno}} = 376 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \%$ v/v); 110 rpm; 23 °C; $t_{\text{ensaio}} = 24 \text{ h}$ .....	88
Figura 9 – Adsorção de benzeno (a) e tolueno (b) por carvão de casca de coco para diferentes valores de concentração de adsorvente. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 113 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \%$ v/v); $C_{0 \text{ tolueno}} = 376 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \%$ v/v); 110 rpm; 23 °C; $t_{\text{ensaio}} = 24 \text{ h}$ .....	89
Figura 10 – Adsorção de benzeno (a) e tolueno (b) para diferentes tipos de adsorvente. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 113 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \%$ v/v); $C_{0 \text{ tolueno}} = 376 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \%$ v/v); $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C; $t_{\text{ensaio}} = 24 \text{ h}$ .....	91
Figura 11 – Curva de pH de ponto de carga zero para o carvão ativado vegetal de casca de coco.....	94
Figura 12 – Isoterma de adsorção e dessorção de $N_2$ a 77 K para o carvão.....	95
Figura 13 – Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado de casca de coco pelo método BJH.....	96
Figura 14 – Imagens de dois pontos diferentes (a e b) do carvão ativado vegetal de casca de coco obtidas por MEV, em ampliações de 500, 2500 e 5000 vezes.....	97

Figura 15 – Cinéticas de adsorção para benzeno (a) e tolueno (b) pelo carvão de casca de coco para diferentes valores de concentração inicial. Condições: $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C; $t_{\text{ensaio}} = 24 \text{ h}$ .....	99
Figura 16 – Adsorção de benzeno (a) e tolueno (b) pelo carvão de casca de coco para diferentes valores de concentração inicial. Ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (—) e de pseudo-segunda ordem (---). Condições: $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	102
Figura 17 – Adsorção bicomponente de benzeno e tolueno pelo carvão casca de coco. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 110 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \text{ \% v/v}$ ); $C_{0 \text{ tolueno}} = 351 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \text{ \% v/v}$ ); $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	106
Figura 18 – Comparação entre as adsorções mono e bicomponente para benzeno (a) e tolueno (b). Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} \cong 113 \text{ mmol/L}$ (1 % v/v); $C_{0 \text{ tolueno}} \cong 376 \text{ mmol/L}$ (4 % v/v); $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	107
Figura 19 – Adsorção bicomponente de benzeno e tolueno pelo carvão casca de coco. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 110 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \text{ \% v/v}$ ); $C_{0 \text{ tolueno}} = 351 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \text{ \% v/v}$ ); $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	108
Figura 20 – Adsorção bicomponente de benzeno e tolueno pelo carvão casca de coco. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 446 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \text{ \% v/v}$ ); $C_{0 \text{ tolueno}} = 93 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \text{ \% v/v}$ ); $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	109
Figura 21 – Adsorção bicomponente de benzeno e tolueno pelo carvão casca de coco. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 446 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \text{ \% v/v}$ ); $C_{0 \text{ tolueno}} = 93 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \text{ \% v/v}$ ); $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	110
Figura 22 – Adsorção bicomponente de benzeno e tolueno pelo carvão casca de coco. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 100 \text{ mmol/L}$ ; $C_{0 \text{ tolueno}} = 99 \text{ mmol/L}$ ; $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.....	111
Figura 23 – Isoterma de adsorção monocomponente para o benzeno pelo carvão de casca de coco. Condições: $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	113
Figura 24 – Isoterma de adsorção monocomponente para o tolueno pelo carvão de casca de coco. Condições: $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	114
Figura 25 – Isoterma de adsorção bicomponente para benzeno e tolueno pelo carvão de casca de coco. Condições: $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	116
Figura 26 – Isoterma de adsorção bicomponente para benzeno (a) e tolueno (a) pelo carvão vegetal de casca de coco. Ajuste ao modelo de Langmuir (—) e de Langmuir-Freundlich (---). Condições: $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	118



Figura 27 – Isotermas de adsorção mono e bicomponente para benzeno (a) e tolueno (a) pelo carvão de casca de coco. Condições: $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	119
Figura 28 – Quantidade de benzeno (a) e tolueno (b) removido ou recuperado nos três ciclos de adsorção/dessorção utilizando etanol como solvente na dessorção. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 94 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \% \text{ v/v}$ ); $C_{0 \text{ tolueno}} = 343 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \% \text{ v/v}$ ); $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	121
Figura 29 – Cinética de dessorção para o benzeno em etanol. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 94 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \% \text{ v/v}$ ); $C_{0 \text{ tolueno}} = 343 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \% \text{ v/v}$ ); $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	123
Figura 30 – Quantidade de benzeno e tolueno removido ou recuperado nos três ciclos de adsorção/dessorção (a) e cinética de dessorção bicomponente (b) utilizando etanol para dessorção. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 90 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \% \text{ v/v}$ ); $C_{0 \text{ tolueno}} = 303 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \% \text{ v/v}$ ); $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	124
Figura 31 – Quantidade de benzeno (a) e tolueno (b) removido nos três ciclos de adsorção utilizando aquecimento no processo de dessorção. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 90 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \% \text{ v/v}$ ); $C_{0 \text{ tolueno}} = 309 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \% \text{ v/v}$ ); $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	126
Figura 32 – Quantidade de benzeno e tolueno removido nos três ciclos de adsorção/dessorção bicomponente utilizando aquecimento no processo de dessorção. Condições: $C_{0 \text{ benzeno}} = 105 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 1 \% \text{ v/v}$ ); $C_{0 \text{ tolueno}} = 313 \text{ mmol/L}$ ( $\cong 4 \% \text{ v/v}$ ); $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C. ....	127



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise elementar do óleo cru típico. ....	30
Tabela 2 – Frações típicas (derivados) do petróleo. ....	31
Tabela 3 – Especificações das gasolinas comum e <i>premium</i> .....	34
Tabela 4 – Limites de exposição ocupacional – 8 h.....	39
Tabela 5 – Comparação entre adsorção física e química.....	40
Tabela 6 – Características do carvão ativado. ....	43
Tabela 7 – Capacidade de adsorção de diferentes adsorventes em sistema aquoso conforme literatura (monocomponente).....	53
Tabela 8 – Estrutura molecular e química e principais propriedades físico-químicas do iso-octano, etanol e 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.....	57
Tabela 9 – Estrutura molecular e química e principais propriedades físico-químicas do benzeno e tolueno. ....	58
Tabela 10 – Especificação técnica do Carvão Ativado Granulado Carbono 119 conforme boletim técnico da Indústria Química Carbomafra S.A.....	59
Tabela 11 – Especificação técnica do carvão ativado mineral betuminoso conforme boletim técnico da Alphacarbo Industrial Ltda.	60
Tabela 12 – Equipamentos utilizados nos ensaios realizados no LABMASSA.....	60
Tabela 13 – Parâmetros utilizados nas análises cromatográficas no CG. ....	65
Tabela 14 – Concentrações iniciais aproximadas de benzeno e tolueno utilizadas nas isotermas de adsorção monocomponente.....	78
Tabela 15 – Concentrações iniciais aproximadas de benzeno e tolueno utilizadas na isoterma de adsorção bicomponente.....	79
Tabela 16 – Coeficientes médios de variação obtidos para obtenção da precisão do método utilizado para análise de benzeno e tolueno em iso-octano. ....	84
Tabela 17 – Valores de recuperação para avaliação da exatidão do método utilizado para análise de benzeno e tolueno em iso-octano.....	84
Tabela 18 – Valores de LD e LQ para a análise de benzeno e tolueno em iso-octano. ....	85
Tabela 19 – Características texturais do adsorvente carvão ativado de casca de coco.....	96
Tabela 20 – Quantidade e porcentagem de contaminante removido para diferentes valores de concentração inicial.....	101
Tabela 21 – Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de benzeno pelo carvão de casca de coco, para diferentes concentrações iniciais (valor $\pm$ erro padrão). ....	103

Tabela 22 – Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de tolueno pelo carvão de casca de coco, para diferentes concentrações iniciais (valor $\pm$ erro padrão).....	103
Tabela 23 – Concentrações iniciais e de equilíbrio utilizadas para determinação das isotermas de adsorção monocomponente. ....	113
Tabela 24 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a isoterma de adsorção monocomponente de benzeno e tolueno (valor $\pm$ erro padrão). ....	114
Tabela 25 – Concentrações iniciais e de equilíbrio utilizadas para determinação das isotermas de adsorção bicomponente. ....	116
Tabela 26 – Vantagens e desvantagens dos processos de dessorção por solvente e por aquecimento. ....	128

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Barret, Jayner e Halenda
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
CG	Cromatógrafo Gasoso
CNP	Benzeno – Comissão Nacional Permanente do Benzeno
CNT	Nanotubos de Carbono
CPB	n-Cetyl Pridinium Bromide
CV	Coefficiente de Variação
EAC	Etanol Anidro Combustível
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
GARP	Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas
GC	<i>Gas Chromatography</i>
HDTMA	<i>Hexadecyltrimethyl Ammonium</i>
HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatograph</i>
IAD	Índice Antidetonante
IARC	<i>International Agency of Research of the Cancer</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MON	<i>Motor Octane Number</i> (Número de Octano Motor)
MTBE	<i>Methyl Tertiary Butyl Ether</i>
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego
NR	Norma Regulamentadora
P.A.	Para Análise
PEG	Polietileno Glicol
PFE	Ponto Final de Ebulição
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH <sub>PCZ</sub>	pH de Ponto de Carga Zero
ppm	Partes Por Milhão

rpm	Rotações Por Minuto
RON	<i>Research Octane Number</i>
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
UBTE	Ultra Baixo Teor de Enxofre
v/v	Volume/Volume

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Coefficiente angular da reta
$b$	Coefficiente linear da reta
$C_0$	Concentração inicial de adsorbato na fase líquida (mmol/L)
$C_e$	Concentração final (ou de equilíbrio) de adsorbato na fase líquida (mmol/L)
$C_t$	Concentração de adsorbato na fase líquida no tempo $t$ (mmol/L).
$C_x$	Concentração da substância indicada no subíndice $x$ (mmol/L)
$F_{cal}$	$F$ calculado
$F_{tab}$	$F$ tabelado
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs (J)
$\Delta H$	Entalpia (J/K)
$k_{1,ads}$	Constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem (1/min)
$k_{2,ads}$	Constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem (1/min)
$k$	Constante de velocidade (1/min)
$K_F$	Indicador da capacidade de adsorção do modelo de Freundlich ( $\text{mmol}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ )
$K_L$	Constante relacionada à afinidade do adsorvente pelo adsorbato do modelo de Langmuir (L/mmol)
$K_{LF}$	Constante de Langmuir-Freundlich
$m_1$	Massa da amostra de carvão úmida (g)
$m_2$	Massa da amostra de carvão seca (g)
$m_3$	Massa do resíduo de carvão após aquecimento para retirada dos voláteis (g)
$m_4$	Massa do resíduo de carvão após a queima (g)
$n$	Parâmetro empírico da equação de Freundlich
$n_{LF}$	Parâmetro empírico da equação de Langmuir-Freundlich
$P$	Pressão (atm ou kPa)
$P_0$	Pressão inicial (atm ou kPa)
$q_e$	Quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mmol/g de adsorvente)
$q_L$	Quantidade máxima de adsorbato adsorvido para o modelo de Langmuir (mmol/g)
$q_{LF}$	Quantidade máxima de adsorbato adsorvido para o modelo de Langmuir-Freundlich (mmol/g)
$q_t$	Quantidade de adsorbato adsorvido no tempo $t$ (mmol/g de adsorvente)

$R$	Recuperação (%)
$R^2$	Coefficiente de correlação linear
$s$	Desvio padrão
$S$	Média dos coeficientes angulares
$S_R^2(A)$	Variância residual do modelo A
$S_R^2(B)$	Variância residual do modelo B
$\Delta S$	Entropia (J)
$t$	Tempo de adsorção decorrido (min)
$t_R$	Tempo de retenção (min)
$U_T$	Porcentagem de umidade total (%)
$V$	Volume da solução (L)
$W$	Quantidade seca do adsorvente (g)
$\bar{x}$	Média



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>27</b>
1.1 OBJETIVOS.....	28
1.1.1 Objetivo geral.....	28
1.1.2 Objetivos específicos.....	28
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
2.1 PETRÓLEO: ORIGEM DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS.....	29
2.1.1 Constituintes do petróleo.....	30
2.1.2 Refino do petróleo e obtenção dos derivados.....	30
2.2 GASOLINA AUTOMOTIVA.....	31
2.2.1 Tipos.....	33
2.2.2 Compostos benzeno e tolueno.....	36
2.2.3 Problemática.....	37
2.3 ADSORÇÃO.....	39
2.3.1 Fatores que influenciam a adsorção.....	41
2.3.2 Adsorventes.....	41
2.3.3 Cinética de adsorção.....	43
2.3.4 Isotermas de adsorção.....	45
2.3.5 Dessorção.....	49
2.4 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA.....	50
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	55
3.1.1 Solventes e reagentes.....	55
3.1.2 Adsorbatos.....	58
3.1.3 Adsorventes.....	58
3.1.4 Equipamentos.....	60
3.1.5 Sistema adsortivo.....	62
3.2 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS.....	63
3.2.1 Validação do método analítico.....	65
3.3 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	69
3.4 ENSAIOS COM OS ADSORVENTES.....	70
3.4.1 Influência da concentração de adsorvente.....	71
3.4.2 Influência do tipo de adsorvente.....	71
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	72
3.5.1 Caracterização física.....	72
3.5.2 Caracterização química.....	73
3.5.3 Caracterização textural.....	75
3.5.4 Caracterização morfológica.....	75
3.6 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO.....	76
3.6.1 Cinética de adsorção em sistema monocomponente.....	76

<b>3.6.2 Cinética de adsorção em sistema bicomponente.....</b>	<b>77</b>
<b>3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>78</b>
<b>3.7.1 Isoterma de adsorção em sistema monocomponente.....</b>	<b>78</b>
<b>3.7.2 Isoterma de adsorção em sistema bicomponente.....</b>	<b>79</b>
<b>3.8 ENSAIOS DE DESSORÇÃO E REÚSO DO ADSORVENTE.....</b>	<b>79</b>
<b>3.8.1 Dessorção com solvente.....</b>	<b>80</b>
<b>3.8.2 Dessorção por aquecimento.....</b>	<b>80</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>81</b>
<b>4.1 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS.....</b>	<b>81</b>
<b>4.1.1 Validação do método analítico.....</b>	<b>81</b>
<b>4.2 ENSAIOS COM OS ADSORVENTES.....</b>	<b>85</b>
<b>4.2.1 Influência da concentração de adsorvente.....</b>	<b>85</b>
<b>4.2.2 Influência do tipo de adsorvente.....</b>	<b>90</b>
<b>4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....</b>	<b>92</b>
<b>4.3.1 Caracterização física.....</b>	<b>92</b>
<b>4.3.2 Caracterização química.....</b>	<b>93</b>
<b>4.3.3 Caracterização textural.....</b>	<b>94</b>
<b>4.3.4 Caracterização morfológica.....</b>	<b>96</b>
<b>4.4 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>98</b>
<b>4.4.1 Cinéticas de adsorção em sistema monocomponente.....</b>	<b>98</b>
<b>4.4.2 Cinéticas de adsorção em sistema bicomponente.....</b>	<b>105</b>
<b>4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....</b>	<b>112</b>
<b>4.5.1 Isotermas de adsorção em sistema monocomponente.....</b>	<b>112</b>
<b>4.5.2 Isotermas de adsorção em sistema bicomponente.....</b>	<b>116</b>
<b>4.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO E REÚSO DO ADSORVENTE.....</b>	<b>120</b>
<b>4.6.1 Dessorção com solvente.....</b>	<b>120</b>
<b>4.6.2 Dessorção por aquecimento.....</b>	<b>125</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>129</b>
<b>5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>130</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>131</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A gasolina automotiva é um dos principais derivados do petróleo e o mais popular em nosso país, cujo consumo tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. A importância do petróleo, aliás, é fundamental em nossa sociedade, pois além de ser uma das principais fontes de energia, vários são os produtos obtidos direta ou indiretamente a partir do mesmo nas refinarias, o coração da indústria petrolífera.

Por se originar do petróleo, a gasolina é constituída por uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis e inflamáveis, que contém naturalmente substâncias tóxicas como benzeno, tolueno e xileno (BTX). Esses compostos já fazem parte do petróleo desde a sua origem e são produzidos ao longo dos processos na refinaria, sendo que uma fração deles irá fazer parte, não intencionalmente, de vários derivados.

Dessa forma, os BTX são importantes componentes dos gases de escape dos automóveis com motores a gasolina. Os postos de gasolina também são uma grande fonte de emissão desses compostos. O problema se agrava com o crescimento da frota de veículos e do consumo de combustível, conseqüentemente aumentando o número de postos de abastecimento, muitas vezes construídos em locais com grande circulação de pessoas, ou próximo de residências, escolas e hospitais, pois no Brasil não há legislação específica para a localização dos mesmos. A contaminação ocorre principalmente quando um trabalhador local enche os tanques de combustível, momento em que ocorre uma troca de vapor saturado no interior do tanque (contaminado por BTX) pelo combustível líquido proveniente do tanque subterrâneo.

A exposição a esses poderosos depressores do sistema nervoso central de seres vivos por parte de trabalhadores e moradores próximos a postos de gasolina pode provocar sérios riscos à saúde, como confusão mental, fadiga, irritação nos olhos e garganta, etc., e, além disso, o benzeno é comprovadamente um carcinogênico humano. Por isso, o desenvolvimento de tecnologias que reduzam a quantidade desses compostos na gasolina automotiva é indispensável.

Atualmente, um dos processos mais promissores para a remoção de compostos tóxicos de efluentes e produtos químicos é a adsorção. Existem adsorventes dos mais variados tipos, desde sintéticos até naturais como os carvões ativados, que podem ser feitos a partir de materiais vegetais ou minerais. O carvão ativado é um dos mais poderosos adsorventes conhecidos, caracterizado pela grande área superficial interna, composta por milhares de poros, amplamente

utilizados para adsorção de compostos orgânicos e em sistemas de purificação de líquidos e do ar.

A remoção dos teores de benzeno e tolueno da gasolina permite torná-la um produto menos tóxico e mais amigável aos seres vivos, contribuindo para a redução de problemas de saúde e do risco de câncer entre as pessoas que estão próximas aos postos de gasolina ou à emissão dos gases de veículos automotores.

Nesta dissertação trata-se, portanto, da remoção de benzeno e tolueno da gasolina automotiva através de processo adsorptivo utilizando o carvão ativado. Para isso, foram realizados ensaios de adsorção com os carvões, caracterização do adsorvente escolhido, bem como ensaios de cinética e de equilíbrio termodinâmico mono e bicomponente, obtendo-se assim as melhores condições de ensaio e informações sobre a capacidade máxima de remoção desses compostos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo avaliar a capacidade de remoção de benzeno e tolueno presentes na gasolina automotiva sintética, testando dois tipos de adsorventes, de forma a reduzir o teor desses contaminantes na gasolina comercializada nos postos de combustível e, conseqüentemente, minimizar os problemas de saúde entre a população decorrente da inalação desses compostos tóxicos.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Fazer a validação do método de análise cromatográfica;
- Testar diferentes concentrações do carvão ativado de casca de coco, com relação à capacidade de adsorção;
- Com a concentração de adsorvente definida, avaliar também a capacidade de adsorção do carvão mineral betuminoso;
- Realizar a caracterização do adsorvente definido como mais adequado, através de ensaios físicos, químicos, texturais e morfológicos;
- Determinar o tempo de equilíbrio da adsorção por meio de ensaios cinéticos mono e bicomponente;
- Obter os dados de equilíbrio e capacidade máxima de adsorção mono e bicomponente através da construção de isotermas;
- Realizar ensaios de dessorção para regeneração e reúso do adsorvente.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A gasolina automotiva, objeto de estudo deste trabalho, é um combustível fóssil que, de acordo com a Petrobras (2014), tornou-se o mais familiar ao público brasileiro. Utilizada em veículos leves para uso particular e para transporte de passageiros e de cargas, atendendo às mais avançadas tecnologias em motores a combustão, ela é um dos mais importantes derivados do petróleo.

O tópico a seguir inicia-se discorrendo sobre o petróleo, pois para entender a composição da gasolina é necessário conhecer a sua origem. Dessa forma, nesta seção é apresentado um levantamento bibliográfico envolvendo conceitos básicos e características gerais sobre petróleo, gasolina, os contaminantes benzeno e tolueno, a problemática envolvida e o processo de adsorção para remoção desses contaminantes, bem como fundamentos sobre adsorventes, cinéticas e isotermas de adsorção. Ao final, são mencionados outros trabalhos já realizados a respeito desse tema, com a apresentação dos resultados obtidos nesses estudos, como forma de comparação.

### 2.1 PETRÓLEO: ORIGEM DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

De origem natural e não renovável, o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, menos densa que a água, inflamável, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. Seu nome vem do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo) (THOMAS, 2001).

É um produto proveniente da decomposição da matéria orgânica armazenada em sedimentos, formado ao longo da história da Terra. Nesse processo, grande quantidade de organismos animais e vegetais foi depositando-se lentamente no fundo de lagos e mares, local pobre em oxigênio, e, pela ação do calor e da pressão devido ao empilhamento das camadas geológicas, as reações termoquímicas transformaram esse depósito orgânico em petróleo (CORRÊA, 2003; NEIVA, 1993).

O petróleo, então, migra através de aquíferos, deslocando-se de um ponto para outro, dada à sua fluidez e densidade. Tendo em vista que o óleo é mais leve que a água e que não se misturam, ele tende a fluir para cima, ocupando as partes centrais dos vazios maiores dos arenitos e calcários porosos. Assim, o óleo fica retido em rochas com poros formando uma espécie de reservatório, que pode estar próximo à superfície ou a quilômetros de profundidade. Pode-se atribuir às jazidas petrolíferas mais novas 10 milhões de anos de existência, enquanto que as mais antigas possuem 400 milhões (CORRÊA, 2003; NEIVA, 1993).

### 2.1.1 Constituintes do petróleo

De acordo com Thomas (2001), o petróleo é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, isto é, compostos químicos orgânicos formados essencialmente por carbono e hidrogênio, que podem ser sólidos, líquidos e gasosos. Nas condições normais de temperatura e pressão, quando há maior quantidade de moléculas pequenas, forma-se uma mistura gasosa, e quando a porcentagem de moléculas grandes é maior, gera-se uma mistura líquida.

Porém, Corrêa (2003) afirma que, além de carbono e hidrogênio, o petróleo contém menores parcelas de enxofre, nitrogênio e oxigênio, além de metais (sais de ácidos orgânicos), que podem chegar a 10 % da composição do óleo cru e diminuem seu valor. Uma composição geralmente constatada no óleo cru pode ser observada na Tabela 1. Conforme Mariano (2005), a composição exata dessa mistura varia significativamente em função do seu reservatório de origem.

Tabela 1 – Análise elementar do óleo cru típico.

Elemento químico	Composição em massa (%)
Hidrogênio	11 – 14
Carbono	83 – 87
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2
Metais	até 0,3

Fonte: THOMAS, 2001.

### 2.1.2 Refino do petróleo e obtenção dos derivados

No seu estado bruto, o petróleo serve quase que somente como óleo combustível, tendo pouquíssimas aplicações. Além disso, contém centenas de compostos químicos e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. Por isso, o que se costuma fazer é submetê-lo a uma série de processos para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado ao máximo, a fim de desdobrá-lo nos seus diversos derivados, os quais possuem grande interesse comercial (MARIANO, 2005; THOMAS, 2001).

O refino do petróleo constitui-se, portanto, de uma série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, separando-o nas frações desejadas através de uma série de etapas físicas e químicas

(MARIANO, 2005; NEIVA, 1993). De acordo com Speight (2002), os processos da refinaria podem ser divididos em três tipos principais:

- Separação: divisão do petróleo em várias correntes (ou frações) de acordo com a faixa de ebulição dos compostos e dependendo da natureza do material bruto, geralmente através de destilação em uma coluna a pressão atmosférica ou a vácuo;

- Conversão: produção de materiais vendáveis de petróleo, geralmente por alteração química dos componentes do petróleo, como o processo de isomerização, usado para melhorar a qualidade do produto;

- Finalização: purificação de várias correntes de produtos através de vários processos que removem impurezas.

Na Tabela 2 estão os principais derivados que podem ser obtidos a partir do petróleo, incluindo a gasolina.

Tabela 2 – Frações típicas (derivados) do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual Gás liquefeito de petróleo – GLP	- Até 40	$C_1 - C_2$ $C_3 - C_4$	Gás combustível. Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial.
Gasolina	40 – 175	$C_5 - C_{10}$	Combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175 – 235	$C_{11} - C_{12}$	Iluminação, combustível de avião a jato.
Gasóleo leve	235 – 305	$C_{13} - C_{17}$	Diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305 – 400	$C_{18} - C_{25}$	Combustível, matéria-prima p/ lubrificantes.
Lubrificantes	400 – 510	$C_{26} - C_{38}$	Óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	$C_{38+}$	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: THOMAS, 2001.

## 2.2 GASOLINA AUTOMOTIVA

Com incontáveis aplicações na produção de energia e em sistemas de lubrificação, são vários e bem conhecidos os produtos

obtidos a partir do refino do petróleo, dentre os quais se destaca a gasolina automotiva. Originalmente vista como subproduto excedente, passou a ser o produto de maior volume de produção, fato que se deve ao aparecimento do automóvel de baixo preço (NEIVA, 1993).

A gasolina é um líquido volátil, inflamável, formada por uma mistura extremamente complexa de vários tipos de hidrocarbonetos, cuja composição varia de  $C_5$  até  $C_{10}$ , sendo que a temperatura de ebulição está na faixa de 40 a 175 °C (NEIVA, 1993; THOMAS, 2001). De acordo com a Portaria ANP n° 72, de 26/4/2000, é utilizada como combustível energético para os motores de combustão interna com ignição por centelha (Ciclo Otto), como veículos a motor, excluindo aeronaves e para competição automotiva (ANP, 2013; SPEIGHT, 2002).

Os hidrocarbonetos presentes pertencem às classes parafínica (incluindo cicloparafínicos e ramificados), naftênica, olefínica e aromática e suas quantidades dependem de sua utilização, para aviação ou automotiva, de sua origem e dos processos de refino do petróleo (PERIAGO; ZAMBUDIO; PRADO, 1997).

Segundo Speight (2002), a gasolina era inicialmente produzida por destilação, simplesmente separando o volátil, cujos compostos ocorrem naturalmente no petróleo. Porém, novos processos destinam-se a aumentar a produção da gasolina.

Assim, hoje seus componentes são obtidos por meio de processos de destilação direta, craqueamento (divisão de constituintes de maior massa molecular em compostos de menor massa), reforma (utilização de calor ou de um catalisador para reorganizar a estrutura molecular), polimerização (conversão de olefinas gasosas, como propileno e butileno em moléculas maiores), alquilação (combinação de uma olefina e uma parafina, como o iso-butano) e isomerização (conversão de hidrocarbonetos de cadeia linear para hidrocarbonetos de cadeia ramificada), realizados na refinaria (NEIVA, 1993; SPEIGHT, 2002).

Antes de ser comercializada nos postos revendedores, muitos compostos químicos são adicionados à gasolina automotiva, os quais oferecem a ela diversas propriedades, não só com a finalidade de melhorar a sua performance, mas também com o objetivo de enquadrar a mesma nas exigências ambientais dos governos (MARIANO, 2005). De acordo com Neiva (1993), esses aditivos podem reduzir os efeitos maléficis de gomas e de sedimentos que eventualmente se depositam no carburador, no injetor eletrônico, nas válvulas de admissão, etc.

No Brasil, o álcool etílico era adicionado na gasolina desde a década de 30, mas depois de 1978 essa ação se tornou obrigatória. Então, álcoois (metanol e etanol) e éteres são usados com o intuito de



aumentar a octanagem (devido às suas qualidades antidetonantes) e de reduzir as emissões de monóxido de carbono, o CO. Tais substâncias substituíram os aditivos mais antigos, com base em chumbo, que foram proibidos em muitos países devido a questões ambientais e hoje são adicionados apenas em gasolina de aviação (MARIANO, 2005; NEIVA, 1993). Desde 1º de maio de 2013, conforme a Portaria MAPA nº 105/2013, o percentual obrigatório de etanol anidro na gasolina subiu de 20 % para 25 % (DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO, 2013).

### 2.2.1 Tipos

Conforme Resolução nº 40, de 25 de outubro de 2013, da ANP, citada no Diário Oficial da União (2013), no Brasil as gasolinas automotivas classificam-se em:

- Gasolina A: combustível produzido a partir de processos utilizados nas refinarias ou formulado por meio da mistura de correntes provenientes do refino de petróleo e processamento de gás natural, nas centrais de matérias-primas, petroquímicas e nos formuladores, e entregue diretamente às distribuidoras. É destinado aos veículos automotivos dotados de motores de ignição por centelha (ciclo Otto), isento de componentes oxigenados;

- Gasolina C: combustível obtido da mistura de gasolina A e Etanol Anidro Combustível (EAC), também chamado de álcool etílico anidro, nas proporções definidas pela legislação em vigor, devendo ser comercializado conforme especificação da ANP. Essa gasolina é a que se encontra disponível no mercado, distribuída nos postos revendedores.

A gasolina tipo B não é inserida nessa classificação, pois é de uso exclusivo das forças armadas.

Cada uma das gasolinas citadas pode ser também classificada em comum e *premium*, com base no seu número de octano. De acordo com a Petrobras (2014), a gasolina comum possui octanagem mínima de 87 unidades, medida pelo índice antidetonante (IAD), e até 50 ppm de teor de enxofre (S-50 ou ultra baixo teor de enxofre – UBTE), um valor reduzido que diminui a emissão de gases no escapamento dos motores de última geração. A gasolina *premium*, por sua vez, tem octanagem mínima de 91 unidades e igualmente até 50 ppm de enxofre, proporcionando os mesmos benefícios da gasolina comum, com desempenho adequado aos veículos com alta taxa de compressão.

As características atuais das gasolinas A e C, comum e *premium*, encontram-se na Tabela 3, que estão de acordo com a Resolução da ANP nº 40, de 25 de outubro de 2013, que faz vigorar o Regulamento

Técnico da ANP nº 3/2013 (DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO, 2013). Este Regulamento Técnico aplica-se às gasolinas A e C comercializadas em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

Tabela 3 – Especificações das gasolinas comum e *premium*. (1)

Característica	Limite			
	Gasolina comum		Gasolina <i>premium</i>	
	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C
Cor	(2)	(3)	(2)	(3)
Aspecto	(4)			
Teor de EAC (% volume)	(5)	(6)	(5)	(6)
Destilação:				
10 % evaporado, máx. (°C)	65,0			
50 % evaporado, máx. (°C)	120,0	80,0	120,0	80,0
90 % evaporado, máx. (°C)	190,0			
PFE, máx. (°C)	215			
Resíduo, máx. (% volume)	2,0			
Nº de Octano Motor – MON, mín. (7)	-	82,0	-	-
IAD, mín. (7) (8)	-	87,0	-	91,0
Pressão de vapor a 37,8 °C (kPa) (9)	45,0 a 62,0	69,0 (máx.)	45,0 a 62,0	69,0 (máx.)
Goma Atual Lavada, máx. (mg/100 mL)	5			
Período de Indução a 100 °C, mín. (min) (10)	-	360	-	360
Corrosividade ao Cobre a 50 °C, 3h, máx.	1			
Teor de enxofre, máx. (mg/kg) (11)	-	50	-	50
Benzeno, máx. (% volume) (11)	-	1,0	-	1,0
Hidrocarbonetos: (11) (12)				
Aromáticos, máx. (% volume)	-	35	-	35
Olefínicos, máx. (% volume)	-	25	-	25

Fonte: Adaptado de Regulamento Técnico ANP nº 3/2013.

- (1) É permitida a utilização de aditivos, conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos que apresentam compostos químicos a base de ferro ou metais pesados.
- (2) De incolor a amarelada, isenta de corante.
- (3) De incolor a amarelada, isenta de corante, cuja utilização é permitida, no teor máximo de 50 ppm, com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.
- (4) Límpido e isento de impurezas.
- (5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação. Considera-se o limite máximo de 1 % em volume.
- (6) O teor de Etanol Anidro Combustível (EAC) a ser misturado à gasolina A para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com a legislação vigente.
- (7) Os ensaios de número de octano MON e RON deverão ser realizados com a adição de EAC à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina A.
- (8) Índice Antidetonante é a média aritmética dos valores de número de octano determinados pelos métodos MON e RON.
- (9) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a pressão de vapor.
- (10) O ensaio de período de indução deverá ser realizado após a adição de etanol anidro à gasolina A, no teor de um ponto percentual acima do valor em vigor na data da produção da gasolina A.
- (11) Os ensaios de teor de compostos aromáticos, olefínicos, saturados, de benzeno e enxofre deverão ser realizados com a adição de EAC à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor na data da produção da gasolina A.
- (12) Alternativamente, é permitida a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e saturados por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados, prevalecerão os valores determinados pelo ensaio realizado conforme a norma ABNT NBR 14932 ou ASTM D1319.

Existe ainda a gasolina aditivada, que possui a mesma octanagem da gasolina comum, 87 unidades pelo IAD. Sua base é a gasolina C, também um combustível UBTE. A diferença é que sua composição contém aditivos anticorrosivos que reduzem o atrito, minimizando o desgaste das peças, diminuem a formação de depósitos no carburador, nos bicos injetores, hastes e válvulas, além de detergentes e dispersantes que garantem desempenho e máxima eficiência. A gasolina aditivada

também se diferencia das demais pela sua cor, devido à presença de um corante, evitando-se assim possíveis fraudes e adulteração do produto (PETROBRAS, 2014).

### **2.2.2 Compostos benzeno e tolueno**

Constituintes perigosos potencialmente presentes na gasolina são hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos (MARIANO, 2005).

Por serem componentes do petróleo, o benzeno, o tolueno e os xilenos estão presentes em muitas operações de refino e também são produzidos durante o processo de reforma catalítica, fundamental na obtenção da gasolina. Esse processo é também destinado à formação de um produto rico nesses hidrocarbonetos aromáticos nobres, que posteriormente são fracionados e recuperados, a fim de se obter elevado grau de pureza para cada um deles. Porém, não intencionalmente, parte desses compostos acaba fazendo parte da gasolina produzida (MARIANO, 2005; NEIVA, 1993).

#### **2.2.2.1 Efeitos sobre a saúde humana**

Dentre os contaminantes deste estudo, o benzeno é o que tem maior efeito nocivo sobre a saúde humana. É um líquido incolor, altamente volátil e com odor aromático característico. Por ser lipossolúvel, assim que inalado é absorvido rapidamente pela via respiratória e cerca de 50 % do total pode ser armazenado em tecidos ricos em gorduras, como o sistema nervoso central e a medula óssea. O restante é eliminado pela urina, após ser metabolizado no fígado.

Quando uma quantidade considerável é inalada, o benzeno causa um efeito agudo na via respiratória, como irritação dos brônquios e laringe, gerando tosse, rouquidão e edema pulmonar. Mas devido à sua grande afinidade por gordura, é principalmente um poderoso depressor do sistema nervoso central, provocando fadiga, tontura, dores de cabeça, convulsão, coma e morte, em virtude de parada respiratória ou arritmias cardíacas graves (MARIANO, 2005).

Na forma líquida, também atinge o organismo sendo absorvido pela pele. Pode causar efeitos irritantes como dermatite de contato, áreas avermelhadas e bolhas, devido ao poder desengordurante. Se em contato com os olhos, provoca queimação e lesão das células epiteliais.

Se ingerido, o benzeno provoca sensação de queimação na faringe e no esôfago, causando tosse e dor. É fatal para ingestão de

doses de 15 a 20 mL ou exposição a concentrações próximas de 20.000 ppm.

A exposição crônica pode atacar a medula óssea, gerando anemia aplástica e leucemia aguda, promovendo um decréscimo na quantidade de leucócitos, hemácias e plaquetas no sangue e sendo, portanto, imunodepressor para o homem e os animais. Células da medula óssea e linfócitos podem sofrer aberrações em seus cromossomos, como foi observado em animais e homens expostos ao benzeno. Também pode produzir danos ao fígado, fadiga, náuseas, perda de apetite, vertigem, dor de cabeça, irritabilidade e nervosismo. Na pele, a exposição prolongada causa secura, fissura e dermatite (MARIANO, 2005; SILVA *et al.*, 2009).

O benzeno é comprovadamente um carcinogênico humano, fato confirmado por diversas organizações, tais como *International Agency of Research of the Cancer* (IARC) e a *Environmental Protection Agency* (EPA) (SILVA *et al.*, 2009).

Os efeitos tóxicos são os mesmos para o tolueno, porém o benzeno é o único na maioria dessas implicações (MARIANO, 2005).

#### 2.2.2.2 Efeitos sobre o meio ambiente

Em organismos aquáticos, o benzeno pode causar narcose, que ocorre quando uma substância química se acumula, de maneira não específica, nas membranas celulares, interferindo no funcionamento normal das mesmas. Com isso, ocorre um decréscimo de atividade, diminuição da reação a estímulos externos e maior pigmentação em casos de peixes. Os efeitos podem ser reversíveis, porém a narcose prolongada pode resultar em morte.

Os dois compostos, ao evaporarem, reagem com outras substâncias nas camadas mais baixas da atmosfera, contribuindo para a formação de ozônio e do *smog* fotoquímico, uma espécie de nevoeiro contaminando por fumaças. O efeito é uma camada roxa acinzentada na atmosfera, que afeta a saúde dos seres vivos (MARIANO, 2005).

### 2.2.3 Problemática

A volatilidade natural dos compostos benzeno e tolueno faz com que a maior fonte de liberação dos mesmos seja através de emissões não intencionais. Porém, a presença de benzeno e tolueno nas refinarias e na gasolina automotiva é muito mais uma questão ocupacional do que um problema ambiental. Seu grau de insalubridade é máximo, seu risco à

saúde é moderado à exposição aguda e alto à exposição crônica excessiva.

A maior preocupação está na exposição a essas substâncias tóxicas por parte de trabalhadores (frentistas) e moradores próximos aos postos de gasolina ou à emissão dos gases de veículos automotores.

Segundo Correa *et al.* (2012), no Brasil não há nenhuma legislação específica para a localização dos postos de gasolina. Atualmente é permitido novos postos perto de áreas residenciais e comerciais, tais como escolas e hospitais. Isso se torna preocupante, pois infelizmente as emissões de benzeno e tolueno de postos de gasolina são a segunda maior fonte. Já o setor de transporte está em primeiro lugar, contribuindo com mais do que a metade do total de emissões, enquanto que o setor industrial tem uma contribuição menor.

A situação se agrava quando se percebe a quantidade de gasolina consumida no Brasil. Conforme a ANP (2013), em 2012 houve um dos maiores aumentos volumétricos na produção de gasolina A (mais de 45,2 mil barris/dia). Além disso, as vendas de combustíveis cresceram em um ritmo mais acelerado, com destaque para o aumento de 11,9 % do volume de gasolina C comercializado.

Em 1994 já havia sido publicada a Portaria nº 3 MTE – Ministério do Trabalho e Emprego de 10/03/94. O ponto principal dessa regulamentação foi o reconhecimento do benzeno como substância cancerígena, o que sugeria que nenhuma exposição humana fosse permitida, sendo possível sua utilização apenas em sistema hermético (ARCURI; CARDOSO, 2005).

Conforme Arcuri e Cardoso (2005), existe inclusive a Comissão Nacional Permanente do Benzeno (CNP – benzeno), que tem várias atribuições, dentre as quais propor inclusões e alterações nos dispositivos legais que regulamentam a prevenção da exposição ocupacional ao benzeno, priorizando:

- Redução da concentração de benzeno em produtos acabados;
- Substituição do benzeno, na produção de álcool anidro, e em outras situações em que se comprovar a possibilidade técnica e necessidade de tal substituição.

Não há valor definido para níveis aceitáveis de benzeno e tolueno no ar ambiente na legislação brasileira. Para efeito de comparação, podem-se utilizar os valores atribuídos por lei para ambientes de trabalho, tal como estipulado no número 15 da Norma Regulamentadora do Ministério do Trabalho para as atividades e operações insalubres, como mostrado na Tabela 4 (CORREA *et al.*, 2012).

Tabela 4 – Limites de exposição ocupacional – 8 h

Composto	NR-15	Grau de risco
Benzeno	0	Máximo
Tolueno	290 mg.m <sup>-3</sup>	Médio

Fonte: CORREA *et al.*, 2012.

Em relação à presença de benzeno na gasolina automotiva, o Regulamento Técnico da ANP n° 3/2013, mencionado anteriormente, cita um limite máximo de benzeno de 1 % v/v. Para tolueno não há valor específico, porém ele está na classe dos aromáticos, com uma quantidade máxima permitida de 35 % v/v.

Portanto, devido à importância da gasolina como combustível automotivo, é essencial a realização de estudos para desenvolvimento de técnicas de remoção desses compostos tóxicos, tais como a adsorção, visando garantir sua qualidade e minimizar os efeitos ambientais de seu uso e possíveis danos à saúde da população.

### 2.3 ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de separação no qual determinados componentes (adsorbatos) de uma fase fluida (líquido ou gás) são transferidos para a superfície de um sólido (adsorvente). É, portanto, um fenômeno de superfície em que, à medida que a substância migra para o sólido por transferência de massa, a concentração da mesma no líquido diminui (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Esse fenômeno ocorre, pois as partículas da superfície do sólido possuem um excesso de energia chamada de energia superficial, responsável não só pela tensão superficial no caso dos líquidos, mas também pela adsorção de um fluido sobre um sólido (SCHMAL, 2011). Assim, quando duas fases imiscíveis são postas em contato, sempre a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior (CIOLA, 1981).

Schmal (2011) menciona que o fenômeno de adsorção de um fluido sobre a superfície de um sólido pode ser explicada termodinamicamente através da energia livre de Gibbs. Segundo Ciola (1981), a adsorção é um fenômeno espontâneo, que ocorre com a diminuição da energia livre superficial ( $\Delta G < 0$ ) e redução da desordem do sistema quando a molécula é adsorvida, ou seja, há uma diminuição da entropia ( $\Delta S < 0$ ). Na Equação 1 é indicado que, dessa forma, a

entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) também diminui, concluindo que a adsorção espontânea é um processo exotérmico.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

O processo de adsorção envolve a adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção), que dependem da molécula adsorvida, da geometria e da forma como é adsorvida (SCHMAL, 2011). A comparação entre esses tipos de adsorção está na Tabela 5.

Tabela 5 – Comparação entre adsorção física e química.

<b>Característica</b>	<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do fluido
Tipo de fluido	Ocorre em todos os fluidos	Depende do sólido
Temperatura	Próxima à temperatura de ebulição do fluido	Muito acima da temperatura de ebulição do fluido
Cobertura	Geralmente multicamadas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Geralmente irreversível
Energia de ativação	Nula	Maior do que zero
Calor de adsorção	Baixo (-0,5 a 5 kcal.mol <sup>-1</sup> )	Alto (-10 a -100 kcal.mol <sup>-1</sup> )
Força de ligação	Fraca, equivalente à de van der Waals, havendo uma polarização entre as moléculas.	Forte, de natureza química, caracterizando uma interação entre os elétrons da molécula e do sólido.

Fonte: SCHMAL, 2011.

Os processos de separação por adsorção são de grande importância tecnológica e estão em uso industrial generalizado, particularmente nas indústrias de refino de petróleo e petroquímica. O uso desse método em larga escala para purificação de correntes industriais tem sido amplamente estudado (RUTHVEN, 1984).

Normalmente, as pequenas partículas de adsorventes são dispostas num leito fixo, e o fluido é passado continuamente através do leito até que o sólido fique saturado e a separação desejada já não pode ser alcançada. O fluxo é então transferido para um segundo leito até que o adsorvente saturado possa ser substituído ou regenerado. Um exemplo



é a remoção de impurezas por meio da interação com adsorventes. Para todos os processos de adsorção, o desempenho depende do equilíbrio fluido-sólido e das taxas de transferência de massa (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

### 2.3.1 Fatores que influenciam a adsorção

Uma vez que o fator de separação geralmente varia com a temperatura e, muitas vezes também com a composição, a escolha de condições adequadas para maximizar a adsorção é uma consideração importante no processo (RUTHVEN, 1984).

Segundo Ruthven (1984) *apud* Vignola (2011) e Schmal (2011), estes e outros fatores influenciam no processo adsorptivo:

- Área superficial do adsorvente: a capacidade de adsorção aumenta com o incremento da área superficial do adsorvente, pois maior será sua quantidade de sítios ativos;

- Temperatura: geralmente as reações de adsorção são exotérmicas e, portanto, o aumento da temperatura diminui a adsorção;

- Seletividade: a condição ideal é que o adsorvente seja seletivo apenas ao componente de interesse. Caso tenha a capacidade de adsorver mais de um tipo de componente, a adsorção da substância de interesse diminui;

- pH: uma vez que os íons hidrogênio ( $H^+$ ) e hidróxido ( $OH^-$ ) podem ser fortemente adsorvidos, a adsorção de outros íons é influenciada pelo pH em alguns casos;

- Velocidade de agitação: uma boa dispersão do adsorvente na solução diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.

### 2.3.2 Adsorventes

A busca por um adsorvente adequado é em geral o primeiro passo no desenvolvimento de um processo de separação por adsorção. Além disso, um dos principais requisitos para um processo de separação econômico é um adsorvente com seletividade, capacidade de adsorção e tempo de vida suficientemente altos (RUTHVEN, 1984). Também deve ser barato, fácil e econômico de regenerar, ter estabilidade mecânica nas condições de operação, não reagir com o substrato, nem com os reagentes de regeneração (CIOLA, 1981).

Conforme já mencionado, o efeito global da adsorção também depende fortemente da extensão da área superficial, pois o fenômeno

ocorre em primeiro lugar sobre as paredes dos poros ou locais específicos dentro da partícula, os sítios ativos (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Assim, os adsorventes industriais possuem grande área superficial específica, sendo, dessa forma, altamente porosos ou compostos por partículas muito finas (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Como os poros são geralmente muito pequenos, a área superficial interna é muito maior que a área externa (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Para se ter uma ideia, a área de um carvão ativado poroso é da ordem de  $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$ , o que quer dizer que 1 g de material possui uma área de  $1.000 \text{ m}^2$  (SCHMAL, 2011).

O processo de adsorção iniciou-se com a utilização de adsorventes de carvão ativado ou gel de sílica. Sabe-se que existe também uma gama de adsorventes sintéticos como as zeólitas, os aluminossilicatos cristalinos e as peneiras moleculares, disponíveis em escala comercial a partir do final dos anos de 1950 (RUTHVEN, 1984).

Há, porém, uma diferença fundamental entre estes materiais. Nos adsorventes tradicionais existe uma distribuição de tamanho de microporos controlada pelo processo de fabricação. Por outro lado, o tamanho de microporos de um adsorvente sintético é controlado pela estrutura cristalina. Isto leva às diferenças significativas nas propriedades de adsorção e é, por conseguinte, conveniente considerar as zeólitas e outros adsorventes cristalinos, tais como as peneiras moleculares de fosfato de alumínio, como uma classe separada de adsorventes (RUTHVEN, 1984).

### 2.3.2.1 Carvão ativado

Muitos minerais e produtos de origem vegetal encontrados na natureza podem ser empregados como adsorventes após uma ativação para aumentar sua área superficial, gerando os carvões ativados (CIOLA, 1981).

Segundo Ruthven (1984), o carvão ativado é normalmente fabricado por decomposição térmica de material carbonáceo seguido por ativação com vapor de água ou dióxido de carbono a elevadas temperaturas ( $700 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). No processo de ativação ocorre a remoção dos produtos de carbonização de alcatrão formados durante a pirólise, abrindo assim os poros e aumentando a superfície interna.

A estrutura do carvão ativado consiste de elementos de grafite microcristalinos empilhados em orientação aleatória, sendo que os espaços entre os cristais formam os microporos. A distribuição e o volume total dos poros são, no entanto, sensíveis às condições dos

procedimentos iniciais de pirólise e de ativação. Por meio de procedimentos especiais, é possível preparar os carvões ativados com maior porosidade, área de superfície e capacidade de adsorção, porém as faixas típicas estão apresentadas na Tabela 6 (RUTHVEN, 1984).

Tabela 6 – Características do carvão ativado.

Característica	Microporo	Mesoporo	Macroporo
Diâmetro do poro (Å)	< 20	20 – 500	> 500
Volume do poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Área da superfície (m <sup>2</sup> /g)	100 – 1000	10 – 100	0,5 – 2
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	0,6 – 0,9		
Porosidade	0,4 – 0,6		

Fonte: RUTHVEN, 1984.

### 2.3.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção em sistema líquido-sólido é importante para determinar o tempo de equilíbrio da adsorção.

Conforme Fogler (2009), o processo de adsorção de uma substância sobre um adsorvente envolve as seguintes etapas, sendo que uma pode ser muito mais lenta, o que determina a taxa de adsorção:

- Transferência de massa (difusão) da(s) substância(s) do interior da fase fluida para a superfície externa do adsorvente;
- Difusão da(s) substância(s) da entrada do poro até as proximidades da superfície interna do mesmo;
- Adsorção da(s) substância(s) sobre a superfície interna do adsorvente (sítios ativos).

A taxa de adsorção física em uma superfície é geralmente elevada, de modo que em adsorvente poroso a taxa global de adsorção é sempre controlada por resistência a transferência de calor ou massa, em vez de pela cinética de adsorção intrínseca (RUTHVEN, 1984).

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato, através da relação  $q_t$  versus tempo.

#### 2.3.3.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem estabelecido por Lagergren (1898) e utilizado para prever cinéticas de adsorção é indicado pela Equação 2 (SEIFI *et al.*, 2011).

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_{1,ads}t)] \quad (2)$$

Onde:

$q_t$ : quantidade de adsorbato adsorvido no tempo  $t$  (mmol/g de adsorvente);

$q_e$ : quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mmol/g de adsorvente);

$k_{1,ads}$ : constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem (1/min);

$t$ : tempo de adsorção decorrido (min).

O valor de  $q_t$ , ou seja, a quantidade de soluto removido por grama de adsorvente, pode ser calculado utilizando o balanço da conversão de massa para sistema em batelada, conforme Equação 3 (CARVALHO *et al.*, 2012; AZOUAOU *et al.*, 2010).

$$q_t = \frac{V}{W} (C_0 - C_t) \quad (3)$$

Onde:

$V$ : volume da solução (L);

$W$ : quantidade seca do adsorvente (g);

$C_0$ : concentração inicial de adsorbato na fase líquida (mmol/L);

$C_t$ : concentração de adsorbato na fase líquida no tempo  $t$  (mmol/L).

### 2.3.3.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, existe também o modelo de pseudo-segunda ordem, proposto por Ho em 1995, que ilustra a dependência da velocidade com a capacidade de adsorção na fase sólida. É representado pela Equação 4 (AZOUAOU *et al.*, 2010; SEIFI *et al.*, 2011).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_{2,ads} t}{1 + k_{2,ads} q_e t} \quad (4)$$

Onde:

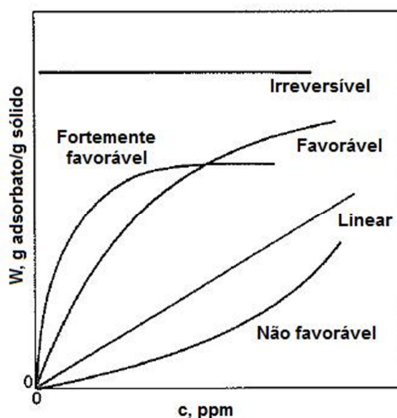
$k_{2,ads}$ : constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem (1/min).

### 2.3.4 Isotermas de adsorção

Isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração de uma determinada substância na fase fluida e a concentração da mesma nas partículas de adsorvente a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é geralmente dada em porcentagem de mols ou como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração é geralmente expressa em unidades de massa ou mol, como partes por milhão. A concentração de adsorbato no sólido é dada como a massa ou mol adsorvido por unidade de massa original de adsorvente (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

As formas típicas de isoterma estão no gráfico da Figura 1.

Figura 1 – Isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993.

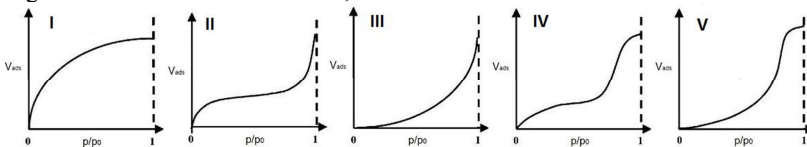
A isoterma linear passa através da origem, e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas que são convexas para cima são classificadas como favoreáveis, porque uma quantidade relativamente elevada de sólido pode ser obtida a baixas concentrações de equilíbrio no fluido. O caso limite de uma isoterma muito favoreável é a adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração de equilíbrio.

Uma isoterma que é côncava para cima é chamada desfavoreável e a quantidade de adsorbato adsorvido é pequena para concentrações de equilíbrio baixas. Esse tipo de isoterma é raro, mas são estudadas para ajudar a entender o processo de regeneração. Isso porque se a isoterma

de adsorção é favorável, a transferência de massa a partir do sólido de volta para a fase fluida terá características semelhantes às de uma isoterma de adsorção desfavorável (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Segundo Schmal (2011), os resultados experimentais permitiram classificar as isotermas de adsorção em cinco tipos característicos, conforme Figura 2. São as isotermas de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (CIOLA, 1981).

Figura 2 – Isotermas de Brunauer, Emmett e Teller.



Fonte: Adaptado de SCHMAL, 2011.

A isoterma do tipo I é representativa da quimissorção e caracteriza-se por atingir a saturação a baixas concentrações de equilíbrio, formando uma monocamada completa. Esse tipo de isoterma é próprio de sólidos microporosos.

Uma monocamada incompleta é característica de isotermas do tipo II, onde ocorre em seguida uma condensação capilar. Acontece principalmente em materiais macroporosos, quando a quantidade adsorvida tende ao infinito.

Na isoterma III, a quantidade adsorvida tende ao infinito quando  $C_e/C_0$  tende a 1, o que corresponde à adsorção física em múltiplas camadas sobrepostas e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.

A isoterma IV é semelhante à III, mas atinge saturação com o aumento da pressão, o que indica a condensação completa nos capilares.

Por fim, a isoterma V também indica a saturação dos poros, porém apresenta histerese durante a dessorção e a curva descendente não é igual à ascendente, de adsorção. Isso acontece porque a substância adsorvida não é removida facilmente, o que ocorre em sólidos macro ou mesoporos e a quantidade adsorvida tende a um valor finito, o qual corresponde ao enchimento dos poros (SCHMAL, 2011).

#### 2.3.4.1 Isoterma de Langmuir

Conforme Schmal (2011), o modelo de Langmuir foi o primeiro modelo teórico quantitativo da adsorção em sólidos, originalmente

desenvolvido para representar a quimissorção em monocamada, e foi proposto por Irving Langmuir em 1916. Admitiu-se as seguintes hipóteses no desenvolvimento do modelo:

- A superfície do sólido contém um número definido de sítios ativos para a adsorção;
- Cada sítio adsorve apenas uma molécula;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes, ou seja, todos possuem a mesma entalpia de adsorção;
- A adsorção não depende da presença ou ausência de espécies adsorvidas na vizinhança, isto é, a entalpia de adsorção independe do grau de cobertura;
- No equilíbrio, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção.

Segundo McCabe, Smith e Harriott (1993), essa isoterma pode ser expressa pela Equação 5.

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Onde:

$q_e$ : quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mmol/g de adsorvente);

$q_L$ : quantidade máxima de adsorbato adsorvido (mmol/g);

$K_L$ : constante relacionada à afinidade do adsorvente pelo adsorbato (L/mmol);

$C_e$ : concentração de equilíbrio de adsorbato na fase líquida (mmol/L).

Segundo Ruthven (1984), as constantes  $q_L$  e  $K_L$  podem ser obtidas através de *software* adequado ou são estimadas por meio da linearização da equação de Langmuir, obtendo-se a Equação 6, conforme também foi indicado por Zheng *et al.* (2007) e Azouaou *et al.* (2010).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L C_e} + \frac{1}{q_L} \quad (6)$$

Entretanto, o modelo de Langmuir falha ao compará-lo com dados reais, pois conforme Schmal (2011):

- Os sítios não são todos igualmente ativos;
- Os sítios não são todos energeticamente equivalentes, isto é, não possuem a mesma energia de adsorção e variam com a temperatura;

- A energia de adsorção depende do grau de cobertura, ou seja, as moléculas adsorvidas interferem na adsorção nos sítios ativos.

Por esses motivos, outros modelos de isoterma de adsorção foram sugeridos de forma a contornar os problemas do modelo de Langmuir. Entretanto, é importante ressaltar que, apesar de suas limitações, o modelo de Langmuir é, por conta da sua simplicidade, geralmente o preferido na elaboração de modelos cinéticos (SCHMAL, 2011).

#### 2.3.4.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera a dependência da adsorção dos sítios vizinhos com as moléculas já adsorvidas. A equação foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais. Neste caso há dois parâmetros, enquanto que na de Langmuir há apenas um parâmetro.

De acordo com McCabe, Smith e Harriott (1993), a isoterma de Freundlich é representada pela Equação 7.

$$q_e = K_F(C_e)^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (7)$$

Onde:

$K_F$ : indicador da capacidade de adsorção ( $\text{mmol}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}/\text{g}$ );

$n$ : parâmetro empírico da equação de Freundlich.

O parâmetro  $n$  representa a interação entre adsorbato e adsorvente, ou seja, a intensidade de adsorção. Valores maiores que 1 indicam que a afinidade entre adsorvente e adsorbato é relativamente forte. Porém, tanto  $K_F$  quanto  $n$  decrescem com a temperatura (SCHMAL, 2011).

Da mesma forma que a isoterma de Langmuir, as constantes do modelo de Freundlich (e de todas as equações apresentadas) podem ser obtidas por *software* ou através da sua forma linearizada.

#### 2.3.4.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

Devido ao sucesso limitado do modelo teórico de Langmuir, muitos autores modificaram a equação pela introdução da equação empírica de Freundlich, de forma a melhorar a representação dos dados de adsorção, chegando à Equação 8 (RUTHVEN, 1984).



$$q_e = \frac{q_{LF} K_{LF} C_e \left(\frac{1}{n}\right)}{1 + K_{LF} C_e \left(\frac{1}{n}\right)} \quad (8)$$

Onde:

$q_{LF}$ : quantidade máxima de adsorbato adsorvido (mmol/g);

$K_{LF}$ : constante de Langmuir-Freundlich.

#### 2.3.4.4 Isotermas de Adsorção para Misturas

As isotermas de adsorção para misturas tornam-se mais complexas, pois mais de um adsorbato está competindo pela superfície do adsorvente.

Uma extensão do modelo de Langmuir, que considera a presença de mais de um tipo de adsorbato na mistura, aplicável a sistemas multicomponentes, é representada na Equação 9 (ONG *et al.*, 2014).

$$q_{e,i} = \frac{q_{L,i} K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{i=1}^n K_{L,i} C_{e,i}} \quad (9)$$

Onde  $i$  representa cada adsorbato presente no sistema.

Outro modelo é a isoterma de Langmuir-Freundlich para sistemas multicomponentes, representado pela Equação 10 (ONG *et al.*, 2014).

$$q_{e,i} = \frac{q_{LF,i} K_{LF,i} C_{e,i} \left(\frac{1}{n}\right)}{1 + \sum_{i=1}^n K_{LF,i} C_{e,i} \left(\frac{1}{n}\right)} \quad (10)$$

#### 2.3.5 Dessorção

Caso haja dessorção do adsorbato, as etapas que acontecem nesse processo são as seguintes, conforme Fogler (2009):

- Dessorção da(s) substância(s) da superfície do adsorvente;
- Difusão da(s) substância(s) do interior do adsorvente até a entrada do poro na superfície externa;
- Transferência de massa da(s) substância(s), da superfície externa da partícula até o interior da fase fluida.

Todos os sistemas mostram uma diminuição na quantidade adsorvida com um aumento na temperatura, então o adsorbato pode ser removido através do aumento da temperatura, mesmo para os casos tidos como “irreversível”. No entanto, a dessorção requer uma

temperatura muito mais elevada quando a adsorção é fortemente favorável ou irreversível do que quando as isotermas são lineares (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Estudos de dessorção são importantes para os processos de regeneração do adsorvente, de forma a reutilizá-lo tantas vezes quantas forem possíveis, o que é economicamente rentável e ecologicamente correto.

## 2.4 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA

As indústrias químicas e petroquímicas são geralmente grandes geradores de produtos e efluentes contaminados com BTX. Por isso, regulamentos rigorosos têm sido impostos em termos de concentrações aceitáveis para esses compostos devido a sua toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente (SZALA *et al.*, 2015).

Dessa forma, várias tecnologias convencionais ou avançadas, utilizadas sozinhas ou combinadas, têm sido aplicadas para a remoção desses componentes orgânicos de diferentes efluentes e conseqüente redução dos custos dos tratamentos atuais. Os métodos de remoção geralmente incluem oxidação térmica e catalítica, adsorção, absorção, condensação, incineração, tratamento biológico e separação por membranas. O processo mais comumente usado é um dos mais eficientes, no entanto, é a adsorção em carvão ativado ou zeólitas sintéticas, para a qual se requer adsorventes com elevada área superficial, volume e distribuição de poros e possibilidade de regeneração, e tem sido utilizada por diversos pesquisadores (CARVALHO *et al.*, 2012; PRABHU; SHOAIKI; SRINIVASAKANNAN, 2013; VIDAL *et al.*, 2012; DAIFULLAH; GIRGIS, 2003; LIN; HUANG, 1999; LI; GUPTA, 1994). Este processo é indicado como um tratamento secundário para baixos teores de contaminantes em grandes volumes de líquidos através de processo contínuo (CARVALHO *et al.*, 2012).

Na literatura não foram encontrados trabalhos que estudassem a remoção de BTX da gasolina automotiva por meio da adsorção. Sabe-se apenas de um estudo realizado para remoção de benzeno da gasolina feito por Laredo, Castillo e Armendariz-Herrera (2010), que utilizaram outro processo, a alquilação com propileno catalisada por zeólita em diferentes condições experimentais. Os dados obtidos indicaram que foi possível remover 52 % de benzeno.

Porém, há muitos que tratam da adsorção desses compostos de efluentes aquosos, com os quais os resultados desta dissertação são

comparados. Nesse contexto, vários estudos foram feitos utilizando diversos tipos de adsorventes além do carvão, como resinas, zeólitas modificadas com surfactantes, argilas e nanotubos de carbono (AIVALIOTI *et al.*, 2012).

Luz *et al.* (2012) avaliaram a remoção mono e multicomponente de BTX de efluentes aquosos utilizando o carvão ativado de casca de coco como adsorvente, o mesmo deste estudo. Hackbarth *et al.* (2014) compararam o desempenho deste mesmo tipo de adsorvente com duas opções alternativas: uma resina polimérica (MN-202) e uma argila modificada (Claytone-40). Notou-se que a resina teve uma capacidade de adsorção similar ao carvão, porém quatro vezes maior que a argila. A resina mostrou-se, portanto, ser um adsorvente promissor, podendo ser regenerada e reutilizada.

Wibowo *et al.* (2007) também utilizaram carvão ativado granular na adsorção de benzeno e tolueno de efluente aquoso. Já Koh e Dixon (2001) testaram o carvão ativado em pó em comparação com um mineral, a montmorillonita, e a zeólita, porém os resultados melhores foram obtidos com o carvão. Nouri e Haghshersht (2005), por sua vez, utilizaram um carvão ativado comercial sem tratamento para diferentes valores de pH, de 2 a 12, em que se observou que a variação do pH não exerce influência na capacidade de adsorção de benzeno e tolueno.

Nourmoradi, Nikaeen e Khiadani (2012) avaliaram a remoção de BTEX de soluções aquosas utilizando a montmorillonita modificada com surfactante não iônico, o polietileno glicol (PEG). A capacidade de adsorção monocomponente do adsorvente foi similar para benzeno e tolueno. O estudo termodinâmico também indicou que a adsorção foi espontânea e favorável a temperaturas mais elevadas.

Aivalioti, Vamvasakis e Gidaracos (2010) estudaram a remoção de BTEX e MTBE de solução aquosa utilizando diatomita (rocha sedimentar, rica em sílica) termicamente modificada a 550, 750 e 950 °C, sendo que o melhor resultado foi conseguido com 550 °C, que está diretamente ligado às mudanças estruturais, como a área específica e total de poros, causadas pelas altas temperaturas aplicadas.

Seifi *et al.* (2011) estudaram a remoção de BTEX utilizando nanopartículas de zeólitas modificadas com surfactantes HDTMA-Cl e CPB e obtendo resultados melhores em relação a zeólitas sem tratamento, sendo que o surfactante CPB permitiu uma capacidade de adsorção maior. Vidal *et al.* (2012) também utilizaram zeólita modificada com HDTMA, obtendo bons resultados e concluindo que este adsorvente pode ser utilizado uma vez para a remoção do benzeno e

em até quatro ciclos de adsorção para os outros compostos BTEX estudados.

Organo-zeólita Na-P1 sem e com surfactante HDTMA foram testadas por Szala *et al.* (2015). Os resultados mostraram que essa modificação melhora as propriedades de adsorção de benzeno e tolueno, sendo que a quantidade adsorvida não depende da quantidade de adsorvente usado. As experiências provaram que é possível retirar mais do que 95 % de tolueno e xileno e mais do que 85 % de benzeno a partir de soluções aquosas, valores superiores a vários outros tipos de adsorventes com e sem tratamento encontrados na literatura

Carvalho *et al.* (2012) utilizaram argila esmectita também tratada com HDTMA para remoção de BTEX. Já Moura *et al.* (2011) aplicaram uma organossilica mesoporosa modificada, em que a adsorção de benzeno foi maior que a de tolueno. Prabhu, Shoaibi e Srinivasakannan (2013) seguiram na mesma vertente e utilizaram sílica mesoporosa com incorporação de gálio para remoção de BTX, a qual demonstrou uma excelente capacidade de adsorção devido à presença de mesoporos bem dispostos que permitem o transporte rápido do soluto para o interior dos poros.

Lu, Su e Hu (2008) aplicaram nanotubos de carbono modificados para remoção de BTEX de soluções aquosas. Os nanotubos de carbono (CNT) foram fabricados pelo método de deposição química em fase vapor e catalítica e oxidados por soluções de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e NaOCl, em que o melhor resultado foi obtido para o NaOCl. O mecanismo de adsorção de BTEX via CNT é atribuída, principalmente, à interação  $\pi$ - $\pi$  entre o receptor de elétrons do anel aromático de BTEX e os grupos carboxílicos da superfície de nanotubos de carbono, que agem como doadores de elétrons. Já Ghiaci *et al.* (2004) utilizaram adsorvente MCM-41 superficialmente modificado com surfactante catiônico.

Os resultados em relação à capacidade de adsorção monocomponente desses estudos estão apresentados na Tabela 7.

Portanto, a maioria dos trabalhos de adsorção para remoção de benzeno e tolueno na área petroquímica é para efluentes aquosos. Nesse sentido, esta dissertação vem preencher uma lacuna existente na literatura, contribuindo para o estudo da adsorção desses compostos tóxicos da gasolina automotiva.

Tabela 7 – Capacidade de adsorção de diferentes adsorventes em sistema aquoso conforme literatura (monocomponente).

Adsorvente	Capacidade máx. de adsorção (mmol/g)		pH	T (°C)	Agitação (rpm)	Referência
	Benzeno	Tolueno				
Carvão ativado granular de casca de coco	1,47	1,36	6,4	23	120	LUZ <i>et al.</i> , 2012
Carvão ativado granular de casca de coco	0,65	0,68	7,2	26	150	HACKBARTH <i>et al.</i> , 2014
Carvão ativado granular	2,35	2,11	7	30	-	WIBOWO <i>et al.</i> , 2007 <i>apud</i> LU; SU; HU, 2008
Carvão ativado em pó	0,51	0,43	-	-	-	KOH; DIXON, 2001 <i>apud</i> LU; SU; HU, 2008
Carvão ativado comercial BDH	3,52	3,02	2	28	-	NOURI; HAGHSERSHT, 2005
	3,51	3,01	8		-	
	3,53	2,97	12		-	
PEG-Montmorillonita	0,08	0,07	7	25	250	NOURMORADI; NIKAEEN; KHIADANI, 2012
Montmorillonita	0,36	0,29	-	-	-	KOH; DIXON, 2001 <i>apud</i> LU; SU; HU, 2008
Diatomita termicamente modificada	0,004	0,003	-	20	-	AIVALIOTI; VAMVASAKIS; GIDARAKOS, 2010
Nanopartículas de zeólitas modificadas com surfactante HDTMA-Cl	0,01	0,009	6,8	20	150	SEIFI <i>et al.</i> , 2011

Nanopartículas de zeólitas modificadas com surfactante CPB	0,02	0,01	6,8	20	150	SEIFI <i>et al.</i> , 2011
Zeólita	0,35	0,22	-	-	-	KOH; DIXON, 2001 <i>apud</i> LU; SU; HU, 2008
Zeólita Y modificada com surfactante HDTMA	1,93	1,65	-	28	300	VIDAL <i>et al.</i> , 2012
Organo zeólita Na-P1	1,86	8,13	-	-	-	SZALA <i>et al.</i> , 2015
Organo zeólita Na-P1 modificada com HDTMA	6,22	9,27	-	-	-	SZALA <i>et al.</i> , 2015
Resina purólite-macronet MN-202	0,8	0,7	5,4	26	150	HACKBARTH <i>et al.</i> , 2014
Argila modificada Claytone-40	0,17	0,17	6,4	26	150	HACKBARTH <i>et al.</i> , 2014
Argila esmectita com HDTMA	0,007	0,007	9	23	300	CARVALHO <i>et al.</i> , 2012
Organossilica mesoporosa modificada	0,09	0,056	-	28	200	MOURA <i>et al.</i> , 2011
Sílica mesoporosa com incorporação de gálio	4,48	4,47	-	25	200	PRABHU; SHOAIIBI; SRINIVASAKANNAN, 2013
Nanotubos de carbono modificados com NaOCl	2,95	2,74	7	25	180	LU; SU; HU, 2008
Nanotubos de carbono modificados com NaOCl	3,17	3,04	-	-	-	SU <i>et al.</i> , 2010 <i>apud</i> VIDAL <i>et al.</i> , 2012
MCM-41	0,19	0,18	-	-	-	GHIACI <i>et al.</i> , 2004 <i>apud</i> VIDAL <i>et al.</i> , 2012

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo descrever os materiais utilizados e o procedimento experimental adotado para o processo de adsorção mono e bicomponente dos compostos benzeno e tolueno da gasolina sintética.

Resumidamente, o método experimental utilizado envolveu as etapas de validação do método cromatográfico de análise, ensaios com os carvões para determinação do melhor tipo e quantidade de adsorvente, caracterização do mesmo, determinação das cinéticas e dos parâmetros de equilíbrio através das isotermas de adsorção em reatores em batelada, bem como o estudo da regeneração do adsorvente para sua reutilização.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que ofereceu toda a estrutura necessária para a realização dos experimentos. As análises em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), por sua vez, foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, e as de BET e BJH, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

#### 3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

##### 3.1.1 Solventes e reagentes

O solvente de um sistema adsorptivo é onde se encontram dissolvidos os adsorbatos, ou seja, é a gasolina automotiva. Porém, ao invés de empregar uma amostra real, optou-se por utilizar uma gasolina sintética de composição conhecida, a fim de manter constante o padrão do solvente e tornar mais clara a leitura das amostras no equipamento, o cromatógrafo gasoso.

Neste trabalho, a gasolina sintética foi representada por um dos compostos presentes em maior quantidade na gasolina real, o iso-octano, conhecido também por 2,2,4-trimetilpentano, nome dado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), um alcano de cadeia ramificada, isômero do octano.

Vários artigos citam que o iso-octano é um dos principais componentes da gasolina automotiva. Nos estudos de Machado *et al.* (2011), por exemplo, todas as amostras de gasolina analisadas

continham mais de 400 componentes, dentre os quais os principais são o n-heptano, iso-octano e tolueno. Porém, o iso-octano isoladamente é muitas vezes usado para representar uma gasolina de alta octanagem.

De acordo com Sileghem *et al.* (2013), a gasolina sintética mais comum é o iso-octano ou mistura binária de iso-octano e n-heptano para estudos com gasolina, por serem a principal referência de combustível. Também sugerem a utilização do tolueno, que é o aromático presente em maior quantidade.

Liu e Avedisian (2012) também utilizaram misturas de n-heptano, iso-octano e tolueno para representação da gasolina automotiva, pois são capazes de replicar certas propriedades de combustão da gasolina comercial. O mesmo propõe os trabalhos de Knop, Pera e Duffour (2013), Pera e Knop (2012), Foong *et al.* (2014) e Wang, Yao e Zheng (2013).

A norma NBR 15289 (ABNT, 2005), que prescreve o método para a determinação de benzeno e tolueno em gasolina por cromatografia em fase gasosa, também sugere a utilização de iso-octano como diluente para calibração e padronização do equipamento, com pureza mínima de 99 % mol.

Embora quase todos os trabalhos sugerissem a utilização de n-heptano e tolueno também, optou-se apenas pelo iso-octano por dois motivos: o tolueno é um dos contaminantes (adsorbatos) a ser estudado e não pode ser usado como solvente; e uma mistura de dois compostos ou mais poderia gerar uma competição pelos sítios ativos do adsorvente por parte do solvente e não dos adsorbatos. Além disso, a maioria dos estudos citados menciona que o iso-octano está em maior quantidade que o n-heptano. Portanto, utilizou-se como constituinte da gasolina sintética o iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) para HPLC, marca Macron Fine Chemicals, teor mínimo de 99,8 %.

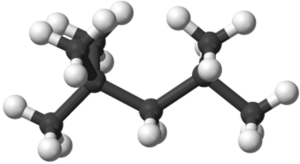
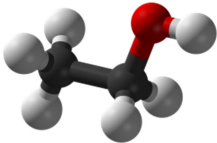
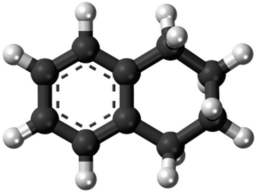
Além do iso-octano, foi usado também nos experimentos o solvente etanol para os ensaios de dessorção, a fim de reutilizar o carvão. Optou-se pelo etanol com base em estudos de regeneração do adsorvente feitos por Luz (2012), em que se obtiveram bons resultados. Utilizou-se álcool etílico absoluto P.A. (etanol), marca Lafan Química Fina, teor mínimo de 99,5 °GL.

Para a análise em cromatógrafo gasoso também se utilizou misturado ao solvente um composto denominado padrão interno, representado neste estudo pelo 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, marca Fluka, com pureza mínima de 98,5 %.

Na Tabela 8 são representadas as estruturas molecular e química e outras propriedades físico-químicas desses três compostos.



Tabela 8 – Estrutura molecular e química e principais propriedades físico-químicas do iso-octano, etanol e 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.

Estrutura molecular e química	Propriedades físico-químicas
 <p data-bbox="232 464 538 552"><b>Iso-octano</b>  <math>\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 / \text{C}_8\text{H}_{18}</math></p>	<p data-bbox="598 292 964 536">           Massa molar: 114,3 g/mol            Ponto de ebulição: 99 °C            Ponto de fusão: -107 °C            Densidade relativa: 0,69            Solubilidade em água: nenhuma            Pressão de vapor a 20 °C: 5,1 kPa            Ponto de fulgor: 4,5 °C            Temperatura auto ignição: 206 °C         </p>
 <p data-bbox="273 740 498 799"><b>Etanol</b>  <math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}</math></p>	<p data-bbox="598 568 964 807">           Massa molar: 46,1 g/mol            Ponto de ebulição: 79 °C            Ponto de fusão: -117 °C            Densidade relativa: 0,8            Solubilidade em água: miscível            Pressão de vapor a 20 °C: 5,8 kPa            Ponto de fulgor: 13 °C            Temperatura auto ignição: 363 °C         </p>
 <p data-bbox="232 1034 538 1091"><b>1,2,3,4-tetrahidronaftaleno</b>  <math>\text{C}_{10}\text{H}_{12}</math></p>	<p data-bbox="598 839 975 1078">           Massa molar: 132,20 g/mol            Ponto de ebulição: 207,6 °C            Ponto de fusão: -35,8 °C            Densidade relativa: 0,9702            Solubilidade em água: muito baixa            Pressão de vapor a 20 °C: 0,05 kPa            Ponto de fulgor: 77 °C            Temperatura auto ignição: 385 °C         </p>

Fonte: Adaptado de NIOSH, 2014.

Outros materiais e reagentes, destinados aos ensaios de caracterização do carvão, estão listados a seguir:

- NaOH – hidróxido de sódio (micropérola) P.A. (98 %), marca Cromato Produtos Químicos Ltda.;

- HCl – ácido clorídrico P.A. (36,5 – 38 %), marca Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.;

- NaCl – cloreto de sódio P.A. (99 – 100,5 %), marca Vetec Química Fina Ltda.

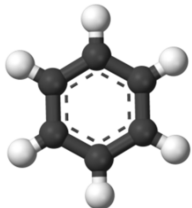
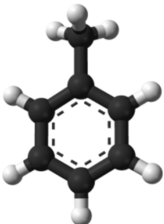
- Água destilada.

### 3.1.2 Adsorbatos

Os adsorbatos sugeridos para este estudo foram os hidrocarbonetos aromáticos benzeno e tolueno, encontrados na gasolina automotiva.

Foi utilizado benzeno CHROMASOLV<sup>®</sup>, Plus para HPLC, marca Sigma Aldrich, pureza mínima de 99,9 %, e tolueno CHROMASOLV<sup>®</sup>, para HPLC, marca Sigma Aldrich, pureza maior ou igual a 99,9 % também. A estrutura molecular e química e as propriedades físico-químicas desses compostos são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Estrutura molecular e química e principais propriedades físico-químicas do benzeno e tolueno.

Estrutura molecular e química	Propriedades físico-químicas
 <p data-bbox="229 869 392 901"><b>Benzeno</b> C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></p>	<p data-bbox="520 630 806 654">Massa molar: 78,11 g/mol</p> <p data-bbox="520 657 795 681">Ponto de ebulição: 80 °C</p> <p data-bbox="520 684 744 708">Ponto de fusão: 6 °C</p> <p data-bbox="520 711 784 735">Densidade relativa: 0,88</p> <p data-bbox="520 738 851 762">Solubilidade em água a 25 °C:</p> <p data-bbox="520 766 672 790">0,18 g/100 ml</p> <p data-bbox="520 793 879 817">Pressão de vapor a 20 °C: 10 kPa</p> <p data-bbox="520 820 778 844">Ponto de fulgor: -11 °C</p> <p data-bbox="520 847 890 871">Temperatura auto ignição: 498 °C</p>
 <p data-bbox="168 1157 453 1189"><b>Tolueno</b> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> / C<sub>7</sub>H<sub>8</sub></p>	<p data-bbox="520 925 806 949">Massa molar: 92,14 g/mol</p> <p data-bbox="520 952 800 976">Ponto de ebulição: 111 °C</p> <p data-bbox="520 979 767 1003">Ponto de fusão: -95 °C</p> <p data-bbox="520 1007 784 1031">Densidade relativa: 0,87</p> <p data-bbox="520 1034 868 1058">Solubilidade em água: nenhuma</p> <p data-bbox="520 1061 884 1085">Pressão de vapor a 20 °C: 3,8 kPa</p> <p data-bbox="520 1088 756 1112">Ponto de fulgor: 4 °C</p> <p data-bbox="520 1115 890 1139">Temperatura auto ignição: 480 °C</p>

Fonte: Adaptado de NIOSH, 2014.

### 3.1.3 Adsorventes

Foi escolhido como adsorvente o carvão ativado, devido ao seu bom desempenho em processos de adsorção de compostos orgânicos. Optou-se pelo carvão vegetal de casca de coco e o carvão mineral betuminoso; o primeiro por ser de baixo custo e já ter sido utilizado na remoção de BTX de efluentes petroquímicos por Hackbarth *et al.* (2014)

e Luz *et al.* (2012) apresentando bons resultados; e o segundo por se tratar de uma origem diferente de carvão também utilizado em alguns trabalhos com efluentes da indústria do petróleo, como o de Daniel (2009), que removeu fenol de solução aquosa.

A superfície de carbono é essencialmente não polar, embora uma ligeira polaridade possa surgir a partir de oxidação superficial. Como resultado, os adsorventes de carbono tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos. Eles são, portanto, amplamente utilizados para a adsorção de compostos orgânicos (RUTHVEN, 1984).

### 3.1.3.1 Carvão ativado vegetal de casca de coco

O carvão ativado vegetal de casca de coco é um carvão granulado cedido pela Indústria Química Carbomafra S.A. e conhecido pelo nome comercial Carbono 119.

De origem vegetal, de primeira calcinação, obtido a partir de fontes renováveis de matérias-primas, esse carvão é produzido a elevadas temperaturas, utilizando o processo físico de ativação. Possui elevada área superficial, proporcionando alto poder de adsorção nas aplicações a que se destina, como o tratamento e purificação de diversos fluidos para remoção de compostos orgânicos, cloro, gosto e odor (CARBOMAFRA, 2010).

Por ser produzido a partir de fontes rígidas (casca de coco), esse carvão é dotado de elevada dureza e densidade, necessárias para evitar perdas excessivas devido à fricção e manuseio, facilitando processos que necessitam de regenerações sucessivas na adsorção em fase líquida ou gasosa (CARBOMAFRA, 2010). Algumas de suas especificações estão apresentadas na Tabela 10, conforme boletim técnico da empresa.

Tabela 10 – Especificação técnica do Carvão Ativado Granulado Carbono 119 conforme boletim técnico da Indústria Química Carbomafra S.A.

Propriedade	Especificação
Aspecto	Grãos pretos inodoros
Cinzas (% , ASTM D 2866/83)	Máximo 10
Umidade (% , ASTM D 2867/70)	Máximo 10
Densidade aparente (G/CM 3, ASTM D 2854/70)	0,45 – 0,55
Granulometria (Nominal, mesh, ASTM D 2862/70)	8x16 - 12x25 – 8x30 – 12x40
Dureza (% , ASTM D 3802/79)	Mínimo 90

Fonte: Adaptado de CARBOMAFRA, 2010.

### 3.1.3.2 Carvão ativado mineral betuminoso

O carvão ativado mineral betuminoso foi cedido pela empresa Alphacarbo Industrial Ltda. Possui alta densidade, grande área superficial, além de elevada dureza e resistência à abrasão. Geralmente é aplicado na remoção de orgânicos, sistemas de tratamento biológicos e tratamento de água e efluentes (ALPHACARBO, 2013).

Algumas especificações técnicas do carvão mineral betuminoso encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – Especificação técnica do carvão ativado mineral betuminoso conforme boletim técnico da Alphacarbo Industrial Ltda.

<b>Propriedade</b>	<b>Especificação</b>
Umidade (%)	Máximo 8
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,50 ± 0,05
Granulometria (% retida entre 8x30)	90
Dureza (%)	Mínimo 95
Diâmetro médio (mm)	1,30 – 1,60
pH	Alcalino

Fonte: Adaptado de ALPHACARBO, 2013.

### 3.1.4 Equipamentos

Os equipamentos utilizados nos ensaios realizados no LABMASSA são listados na Tabela 12.

Tabela 12 – Equipamentos utilizados nos ensaios realizados no LABMASSA.





<b>Imagem</b>	<b>Equipamento</b>
 <p style="text-align: center;"><b>(a)</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>Balança analítica</b>            Marca Mettler Toledo            Modelo AB204-S            Sensibilidade de 0,0001g</p>

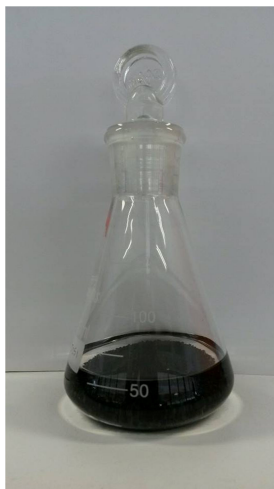
Imagem	Equipamento
 <p data-bbox="386 582 420 614">(b)</p>	<p data-bbox="692 316 910 435"><b>Peneiras de análise granulométrica</b> Marca Bronzinox Padrão <i>Mesh Tyler</i></p> <p data-bbox="673 472 930 528"><b>Agitador</b> Marca Endecotts Minor</p>
 <p data-bbox="386 1050 420 1082">(c)</p>	<p data-bbox="686 802 916 922"><b>Estufa de secagem e esterilização</b> Marca Tecnal Modelo TE-393/1</p>
 <p data-bbox="386 1409 420 1441">(d)</p>	<p data-bbox="617 1230 983 1318"><b>Shaker (Banho Dubnoff orbital)</b> Marca Tecnal Modelo TE-0532</p>

Imagem	Equipamento
 <p data-bbox="311 424 339 448">(e)</p>	<p data-bbox="647 308 801 363"><b>pHmetro</b> Marca Quimis</p>
 <p data-bbox="311 762 339 786">(f)</p>	<p data-bbox="566 533 882 619"><b>Cromatógrafo Gasoso (CG)</b> Marca Shimadzu Modelo GC-17A</p> <p data-bbox="575 655 873 711"><b>Injetor automático</b> Modelo Injetor AOC-5000</p>
 <p data-bbox="311 1110 339 1134">(g)</p>	<p data-bbox="580 922 869 1008"><b>Forno mufla</b> Marca EDG Equipamentos Modelo EDG 3P-S 3000</p>

### 3.1.5 Sistema adsortivo

Todos os ensaios de adsorção foram realizados em sistema que representa um reator em batelada, formado por um *erlenmeyer* de 125 mL com boca esmerilhada e rolha de vidro, dentro do qual foi colocada uma quantidade de 50 mL da mistura solvente e contaminante ou apenas solvente, dependendo do tipo de experimento. Além da fase líquida, faz parte do sistema a fase sólida, representada pelo adsorvente. O sistema descrito está apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Sistema representativo do reator em batelada utilizado nos ensaios de adsorção.



### 3.2 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

A determinação da concentração dos compostos de interesse, isto é, benzeno e tolueno em iso-octano, foi feita através de cromatografia gasosa, uma das técnicas mais empregadas para quantificar misturas de compostos orgânicos como estes, conforme mencionam SILVA *et al.* (2009) e a norma NBR 15289 (ABNT, 2005). O equipamento utilizado foi o Cromatógrafo Gasoso (CG) (Tabela 12-f), em inglês *Gas Chromatograph* (GC), modelo GC-17A, da marca Shimadzu.

Cromatografia gasosa é um método físico de separação, em que a amostra a ser analisada é separada em seus componentes individuais, que ficam distribuídos em duas fases dispostas em uma coluna empacotada: uma estacionária e uma móvel. A fase móvel é o gás de arraste, que é inerte e tem por finalidade transportar as moléculas da amostra através da coluna. A fase estacionária, por sua vez, é um adsorvente de grande área superficial, através do qual o gás de arraste flui continuamente (LANÇAS, 1993).

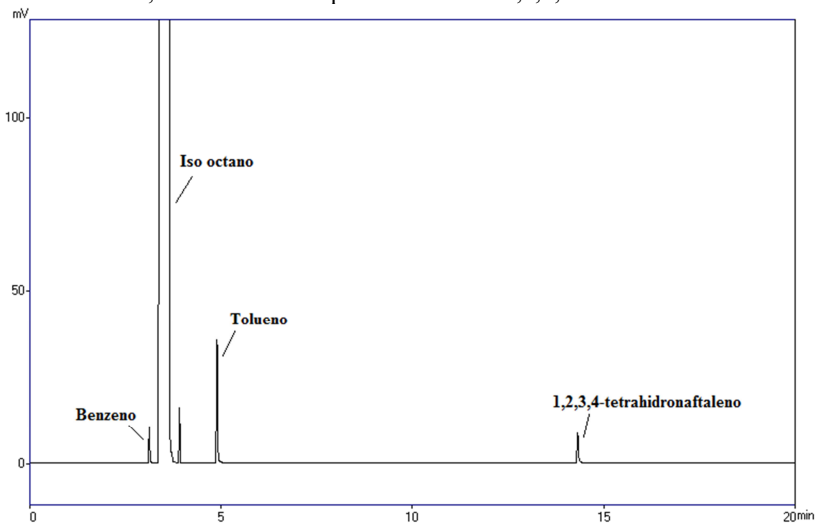
O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio e a fase estacionária é de dimetilpolisiloxano. O modelo da coluna é DB-5 J&W Scientific, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme.

Nas análises realizadas, o volume de 1  $\mu\text{L}$  de amostra, após ser diluída 16 vezes em iso-octano adicionado de 1,2,3,4-

tetrahidronaftaleno, é injetado na coluna. O cromatógrafo utilizado é equipado com um sistema de injeção automática com uma seringa acoplada, a fim de garantir a repetitividade e padronização dos resultados.

Conforme cita a norma NBR 15289 (ABNT, 2005), a coluna por onde a amostra passa separa os componentes de acordo com o ponto de ebulição. Um detector, então, acusa a presença e mede a quantidade do composto de interesse, cujo registro se dá por meio de um cromatograma (Figura 4), que é transmitido através de um programa de aquisição de dados (CLASS-GC10) no monitor do computador, acoplado ao equipamento.

Figura 4 – Cromatograma obtido para a análise de benzeno e tolueno presentes em iso-octano, utilizando como padrão interno o 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.



Um cromatograma é o registro gráfico da análise, onde se indicam os compostos e o grau de concentração obtido em determinado tempo (LANÇAS, 1993). As áreas dos picos de benzeno e tolueno são integradas e as concentrações dos componentes são calculadas com referência a um padrão interno, neste caso o 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.

O detector do equipamento utilizado é o de ionização de chama (*Flame Ionization Detector* – FID). O detector FID baseia-se no princípio de que a condutividade elétrica de um gás é diretamente proporcional à quantidade de partículas carregadas nele presentes



(LANÇAS, 1993). Para o funcionamento da chama, o gás hidrogênio é usado como gás combustível e oxigênio como gás comburente.

O tempo total da análise para cada amostra foi de 20 min, sendo que nos primeiros 5 min a coluna permanece em 50 °C. A partir daí, inicia-se uma rampa de aquecimento durante 15 min, até a temperatura final, 200 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esses e outros parâmetros utilizados para a análise no CG de benzeno e tolueno diluídos em iso-octano estão na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros utilizados nas análises cromatográficas no CG.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Temperatura da coluna (°C)	50 (5 min iniciais) / 200 (final)
Taxa de aquecimento da coluna (°C/min)	10
Temperatura do injetor (°C)	200
Temperatura do detector FID (°C)	250
Pressão da coluna (kPa)	85
Razão <i>Split</i>	1:50

A escolha da temperatura de injeção é importante, pois a câmara de injeção deve estar suficientemente quente para vaporizar a amostra rapidamente, evitando perda de eficiência, mas não pode ser muito alta a ponto de haver decomposição térmica ou rearranjos na amostra. A temperatura da coluna é outro fator decisivo, pois deve ser suficientemente alta para que o tempo de análise seja curto, porém suficientemente baixa para que a eficiência desejada seja atingida, de forma a separar os picos (LANÇAS, 1993).

### 3.2.1 Validação do método analítico

A validação de um método é importante, pois fornece ao mesmo validade, credibilidade e confiança, visando diminuir ou controlar os fatores que oferecem imprecisão ou inexatidão dos resultados gerados, como variação da amostra, possibilidade de contaminação, pipetagem errada, variação de temperatura, calibração ineficiente, etc. Em sistema de análises químicas, a validação tem por finalidade assegurar que o sistema funcione adequadamente dentro das condições para as quais ele foi validado, podendo apresentar certas limitações, mas garantindo que o método apresente o desempenho esperado (LANÇAS, 2004).

Assim, se um método existente for modificado para atender a certos requisitos ou um método totalmente novo for desenvolvido, o laboratório deve assegurar que o sistema de análise atende aos requisitos para as operações pretendidas antes de utilizá-lo (INMETRO, 2007).

Segundo Ribani *et al.* (2004), os parâmetros analíticos normalmente utilizados para validação de métodos de separação, como a cromatografia gasosa, são: seletividade, linearidade e faixa de aplicação, precisão, exatidão, sensibilidade, limite de detecção e limite de quantificação.

### 3.2.1.1 Seletividade

A seletividade avalia o grau de interferência de espécies, como outra substância presente, impurezas, produtos de degradação, ou compostos de propriedades similares que possam estar presentes. Ela garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse, não havendo qualquer sobreposição (RIBANI *et al.*, 2004).

Uma forma simples de avaliar a seletividade de um método cromatográfico é verificar a presença de picos na região do tempo de retenção do analito de interesse, injetando-se um branco, que é a matriz isenta da substância de interesse, com a mesma matriz adicionada dos compostos a serem analisados (LANÇAS, 2004).

O tempo de retenção ( $t_R$ ) é o tempo transcorrido desde o momento em que a amostra foi injetada até que se tenha obtido o máximo do pico (LANÇAS, 1993).

### 3.2.1.2 Linearidade e faixa de aplicação

A linearidade indica a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância de interesse dentro de uma determinada faixa de aplicação. A correlação entre o sinal e a concentração da espécie de interesse é determinada empiricamente e expressa como uma equação de reta chamada curva analítica, expressa por  $y = ax + b$ . Essa reta deve ser definida por, no mínimo, cinco pontos que não incluam o zero, devido aos possíveis erros associados. A IUPAC recomenda seis ou mais níveis de concentração (RIBANI *et al.*, 2004).

Para a curva analítica final de cada composto, os coeficientes angular e linear foram obtidos a partir da média dos coeficientes de três curvas de calibração que foram construídas independentemente. Já os coeficientes de cada uma das três curvas foram obtidos a partir de

regressão linear das medições experimentais realizadas em triplicata. Esse procedimento garantiu uma maior robustez à curva analítica final.

Conforme Ribani *et al.* (2004), além dos coeficientes de regressão  $a$  e  $b$ , é possível calcular o coeficiente de correlação  $R^2$ . O parâmetro  $R^2$  retrata uma estimativa da qualidade da curva obtida, sendo que quanto mais esse valor se aproximar de 1,0, menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados e a dispersão dos pontos experimentais.

Quanto à faixa de aplicação, esta é normalmente expressa nas mesmas unidades dos resultados obtidos pelo método e deve abranger as concentrações a serem utilizadas. A IUPAC especifica que os pontos da curva analítica devem ser o mais igualmente espaçados possível sobre a faixa de concentração de interesse.

A quantificação do composto de interesse foi obtida através do método de padronização interna, que consiste na preparação das soluções padrão de concentrações conhecidas do composto de interesse, acrescidas de uma substância chamada padrão interno. Essa substância deve ser inerte e não pode interferir nos picos das substâncias de interesse e, neste estudo, foi usado o 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno. Após leituras dessas soluções, relaciona-se num gráfico a razão de áreas (área da substância/área do padrão interno que tem concentração constante) com a concentração (variada) da substância. Na análise das amostras também é feita a adição da mesma quantidade conhecida do padrão interno (RIBANI *et al.*, 2004).

Segundo Lanças (2004), este procedimento é bastante útil, pois não depende de pequenas mudanças em variáveis experimentais, como temperatura da coluna, fluxo do gás de arraste e tamanho da amostra.

### 3.2.1.3 Precisão

Segundo Lanças (2004), precisão é a medida da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra. Em cromatografia, a precisão é sempre determinada por intermédio da injeção de padrões analíticos conhecidos.

A precisão pode ser obtida por meio da estimativa do desvio padrão relativo (RSD - *Relative Standard Deviation*), ou coeficiente de variação (CV), dado pela Equação 11 (RIBANI *et al.*, 2004).

$$CV (\%) = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (11)$$

Onde  $s$  é o desvio padrão das amostras e  $\bar{x}$  é a média.

O GARP (Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas) sugere cinco concentrações injetadas em ordem crescente de concentração, no mínimo três vezes cada, com estimativa do CV entre as injeções inferior a 5 % (RIBANI *et al.*, 2004).

Assim, foram utilizadas sete diferentes concentrações de cada composto, e três replicatas para cada uma. Os desvios padrões e as médias foram calculados a partir dessa triplicata e depois se tirou a média do CV de todas as concentrações.

#### 3.2.1.4 Exatidão

Conforme INMETRO (2007), a exatidão do método é a concordância entre o resultado do ensaio e o valor de referência tido como verdadeiro. Um dos processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão são os ensaios de recuperação.

De acordo com Ribani *et al.* (2004), os ensaios de recuperação são feitos em triplicata para três níveis de concentração, conforme recomendação da ANVISA, uma próxima ao limite de quantificação, uma próxima à concentração máxima permitida pelo método em teste e outra em uma concentração próxima à média da faixa de uso do método. Lanças (2004) menciona que a recuperação ( $R$ ) é obtida comparando-se o valor obtido no equipamento com o valor realmente adicionado da substância de interesse, cujo resultado é dado em porcentagem, de acordo com a Equação 12.

$$R (\%) = \frac{\text{valor obtido}}{\text{valor adicionado}} \cdot 100 \quad (12)$$

#### 3.2.1.5 Sensibilidade

A sensibilidade indica a capacidade do método em discriminar concentrações próximas de um analito, com uma fidelidade estabelecida. Pode ser determinada por meio da inclinação da curva analítica, isto é, pelo coeficiente angular da reta. Quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método (LANÇAS, 2004).

#### 3.2.1.6 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade de um analito que pode ser detectada pelo equipamento, mas não necessariamente quantificada como um valor exato (LANÇAS, 2004).

De acordo com Ribani *et al.* (2004), uma das formas para calcular o LD é através do método baseado em parâmetros da curva analítica, que é estatisticamente mais confiável e apropriado para análises cromatográficas, expresso pela Equação 13.

$$LD = 3,3 \frac{s}{S} \quad (13)$$

Onde  $s$  é a estimativa do desvio padrão entre os coeficientes lineares das equações das três curvas analíticas iniciais construídas; e  $S$  é a média dos coeficientes angulares das três curvas.

O limite de quantificação (LQ), por sua vez, indica a menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e fidelidade (LANÇAS, 2004).

Segundo Ribani *et al.* (2004), o LQ pode ser obtido de acordo com a Equação 14.

$$LQ = 10 \frac{s}{S} \quad (14)$$

### 3.3 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Antes dos ensaios laboratoriais, os adsorventes foram previamente tratados. Para isso, baseou-se no procedimento descrito nas normas NBR 8292 (ABNT, 1983) e NBR 6923 (ABNT, 1981).

Os carvões de casca de coco e betuminoso foram fracionados através de peneiramento com agitador (Tabela 12-b) em diferentes granulometrias: < 8 (2,4 mm), 8x14 (2,4 – 1,2 mm), 14x18 (1,2 – 0,9 mm), 18x30 (0,9 – 0,5 mm) e > 30 mesh (0,5 mm) (FOUST *et al.*, 1982). Então, foram lavados diversas vezes em água destilada e deixados de molho de um dia para outro por três vezes, até que todas as sujidades fossem removidas.

Depois de separar o carvão da água por filtração, o carvão ainda úmido foi depositado em bandejas metálicas para secagem, de forma que a espessura da camada de carvão não ultrapassasse 20 mm. Então, ele foi deixado durante 24 h em estufa com circulação de ar (Tabela 12-c) a temperatura de 105 °C, até que toda a umidade fosse removida.

Os carvões isentos de umidade foram resfriados até a temperatura ambiente na própria estufa, homogeneizados manualmente e armazenados em um frasco com tampa. Para garantir que o carvão a ser utilizado continuasse livre de umidade, antes de cada ensaio a amostra a ser utilizada era novamente seca em estufa a 105 °C por 60 min.

### 3.4 ENSAIOS COM OS ADSORVENTES

Os primeiros ensaios relacionam-se à escolha da concentração ideal de adsorvente e à seleção do tipo de carvão ativado (vegetal de casca de coco ou mineral betuminoso), parâmetros a serem utilizados nos estudos de cinética e na construção das isotermas de adsorção.

Nestes experimentos foi utilizado o iso-octano para representação da gasolina sintética e os contaminantes benzeno e tolueno foram adicionados na proporção em que são encontrados na gasolina comercializada em postos revendedores.

Para o benzeno, sabe-se que o Regulamento Técnico da ANP nº 3/2013, mencionado anteriormente, estabelece um limite máximo de 1 % v/v na gasolina automotiva, valor escolhido para ser utilizado nos ensaios. Para o tolueno não há valor específico, porém ele está na classe dos aromáticos, com uma quantidade máxima permitida de 35 % v/v.

Portanto, a fim de conhecer a concentração aproximada do tolueno puro na gasolina, valeu-se de estudos realizados para determinação de compostos presentes na gasolina automotiva brasileira.

Silva *et al.* (2009) realizaram um estudo para quantificar a quantidade de hidrocarbonetos em 50 amostras de gasolina comercial do estado do Piauí. Os resultados trouxeram valores máximos para a presença de tolueno de 3,79 % v/v na gasolina da refinaria e 2,96 % v/v na gasolina comercial.

Assis *et al.* (2003) avaliaram a quantidade de hidrocarbonetos presentes em 50 amostras de gasolina comercializadas na região metropolitana de Salvador. Os resultados indicaram que, dentre mais de 350 compostos orgânicos encontrados, o tolueno está presente em quantidade equivalente a 4,32 % v/v, a maior concentração entre os hidrocarbonetos aromáticos detectados.

Portanto, para o tolueno padronizou-se o valor de 4 % v/v para ser utilizado nos ensaios de adsorção.

Vale ressaltar que o pH da solução não foi avaliado e manteve-se o valor original, 6,54 para iso-octano puro e em torno de 6,30 para mistura de iso-octano, benzeno e tolueno. O motivo por não ter sido alterado o pH é pela alta volatilidade dos compostos, pois o ajuste requer a abertura do sistema por um tempo relativamente alto, podendo correr o risco de perder parte dos contaminantes por evaporação.

Além disso, no estudo de Nourmoradi, Nikaeen e Khiadani (2012), que avaliaram a adsorção de BTEX em motmorilonita modificada com surfactante não iônico em uma faixa de pH entre 4 e 12, a variação do pH na adsorção de BTEX não exerceu muita influência na

capacidade de adsorção. O resultado foi atribuído a uma alta estabilidade do adsorvente na faixa de pH estudada.

### 3.4.1 Influência da concentração de adsorvente

A influência da concentração de adsorvente foi testada preparando-se seis sistemas adsorptivos de 50 mL, cada um com uma concentração diferente de adsorvente, cujos valores foram de 10, 20, 40, 80, 120 e 200 g/L, que são relativamente altos em função do alto teor de benzeno e tolueno na gasolina comercial. Esse experimento foi realizado de forma monocomponente para o benzeno e para o tolueno, em concentrações de 1 % v/v ( $\cong 113$  mmol/L) e 4 % v/v ( $\cong 376$  mmol/L), respectivamente, adicionados em iso-octano.

Todos os sistemas foram deixados em *shaker* (Tabela 12-d), sob agitação de 110 rpm e temperatura ambiente,  $23 \pm 2$  °C, em pH original da mistura, por 24 h, já que não era conhecido o tempo de equilíbrio da adsorção. Durante esse tempo, amostras de 100  $\mu$ L eram coletadas periodicamente, diluídas e analisadas no CG, permitindo avaliar a remoção dos contaminantes ao longo do tempo até que se atingisse o equilíbrio, indicativo da quantidade de contaminante removido no equilíbrio ( $q_e$ ).

Todos os ensaios de adsorção, isto é, os testes com os adsorventes, cinéticas, isotermas e ensaios de dessorção, foram feitos a temperatura ambiente em função da volatilidade dos compostos de interesse. Quanto à agitação a condição utilizada foi de 110 rpm. Utilizou-se como base os parâmetros usados nos estudos de Luz *et al.* (2012), que avaliaram a remoção de BTX de efluentes da indústria do petróleo, em que a temperatura utilizada também foi 23 °C e a agitação foi de 120 rpm. Os ensaios feitos por Hackbarth *et al.* (2014) também utilizaram valores semelhantes,  $26 \pm 2$  °C e 150 rpm de agitação.

A opção em testar inicialmente o carvão vegetal de casca de coco se deve ao histórico de bons resultados obtidos em outros trabalhos com BTX e ao baixo custo.

### 3.4.2 Influência do tipo de adsorvente

O estudo da influência do tipo de adsorvente se deu por meio da preparação de dois sistemas adsorptivos de 50 mL, um com o carvão vegetal de casca de coco, e o outro com o carvão mineral betuminoso,

na concentração de adsorvente determinada no ensaio anterior, 40 g/L, o que equivale a 2 g de carvão em 50 mL de solução.

Esse procedimento foi feito para o benzeno e o tolueno, em sistema monocomponente, nas concentrações de 1 % v/v ( $\cong$  113 mmol/L) e 4 % v/v ( $\cong$  376 mmol/L), respectivamente. Ambos os sistemas permaneceram em *shaker* durante um tempo de 24 h, a  $23 \pm 2$  °C e 110 rpm.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente foi caracterizado por meio de ensaios físicos, químicos, texturais e morfológicos. Esses testes foram realizados apenas para o carvão ativado vegetal de casca de coco que, após o ensaio com os dois tipos de adsorventes, obteve um melhor desempenho na adsorção dos compostos orgânicos em estudo.

Os ensaios físicos e químicos, que envolvem a determinação do tamanho da partícula, os testes de teor de umidade, material volátil, cinzas e pH de ponto de carga zero foram realizados com o intuito de conhecer as características gerais do carvão e confirmar os dados do boletim técnico, o que é importante para qualquer ensaio de adsorção. O ensaio textural, que engloba o BET e o BJH, foi realizado com o objetivo de obter a área superficial, volume de poros e outras informações sobre a superfície do carvão, dados também essenciais. Já os testes morfológicos, representados pelas análises em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), foram feitos com a finalidade de conhecer a estrutura física do adsorvente e obter imagens da sua superfície.

#### 3.5.1 Caracterização física

O ensaio de caracterização física foi feito através da avaliação do tamanho da partícula, por meio de uma análise granulométrica realizada já durante a preparação dos adsorventes. Para isso, a amostra recebida do fornecedor foi colocada aos poucos em uma sequência de peneiras com malhas de diferentes aberturas, acopladas ao agitador (Tabela 12-b), que permaneceu ligado até que não se observou mais nenhuma separação da amostra. Então, as frações eram retiradas e uma nova porção de amostra ainda não separada era colocada no topo.



### 3.5.2 Caracterização química

#### 3.5.2.1 Teor de umidade

O ensaio de umidade está fundamentado na norma NBR 8293 (ABNT, 1983). O método baseia-se na evaporação da água existente no carvão e conseqüente perda de massa da amostra, quando esta é submetida a rígido controle de fluxo de ar, temperatura e tempo.

Para este e os demais ensaios subseqüentes foram utilizados cadinhos de porcelana com capacidade de 10 mL e altura inferior a 30 mm. Eles foram previamente calcinados a 450 °C por 30 min para garantir a remoção de qualquer material volátil existente. Além disso, todos os ensaios foram feitos em duplicata.

Para conhecer a umidade presente no carvão, pesou-se em balança analítica com precisão de 0,0001 g (Tabela 12-a) aproximadamente 1 g de amostra, que foi depositado no cadinho. Esta quantidade foi colocada na estufa de secagem (Tabela 12-c) a 105 °C e lá permaneceu por 24 h, para garantir que toda a umidade fosse removida. Então, pesou-se novamente o carvão.

O cálculo do teor de umidade é feito através da Equação 15.

$$U_T = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (15)$$

Onde  $U_T$  é a porcentagem de umidade total (%),  $m_1$  é a massa da amostra úmida (g),  $m_2$  corresponde à massa da amostra seca (g).

#### 3.5.2.2 Teor de material volátil

Para este ensaio tomou-se como referência a norma NBR 8290 (ABNT, 1983). O método baseia-se na determinação dos destilados voláteis do carvão, desprendidos durante o aquecimento em forno elétrico, sob controle da massa da amostra, tempo e temperatura.

Desta vez, a amostra já isenta de umidade do ensaio anterior foi levada ao forno mufla (Tabela 12-g) e lá permaneceu a 950 °C por 7 min, de modo a permitir a saída dos voláteis. Após isso, o carvão foi resfriado em dessecador e pesado.

O teor de matérias voláteis da amostra é calculado pela Equação 16.

$$\% \text{ m. volátil (base úmida)} = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \cdot 100 \quad (16)$$

Onde  $m_1$  é massa da amostra úmida (g) e  $m_3$ , a massa do resíduo após aquecimento (g).

### 3.5.2.3 Teor de cinzas

O método para definição das cinzas baseia-se na determinação da massa do resíduo mineral, resultante da combustão dos componentes orgânicos e oxidação dos inorgânicos da amostra em forno mufla, sob rígido controle de massa, temperatura, tempo e atmosfera. Foi utilizada como base a norma NBR 8289 (ABNT, 1983).

A mesma amostra do ensaio anterior foi colocada novamente na mufla, inicialmente à temperatura ambiente, cujo valor foi aumentado até que atingisse 775 °C, assim permanecendo por 90 min. Decorrido esse tempo, as amostras foram retiradas e, após verificar que houve combustão completa, o resíduo foi removido do forno, resfriado até a temperatura ambiente em dessecador e pesado. Com o valor das massas inicial e final pôde-se calcular o teor de cinzas, conforme Equação 17.

$$\% \text{ cinzas (base úmida)} = \frac{m_4}{m_1} \cdot 100 \quad (17)$$

Onde  $m_1$  é a massa da amostra úmida (g) e  $m_4$ , a massa do resíduo após a queima (g).

### 3.5.2.4 Ponto de carga zero

O pH de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) é considerado o pH do adsorvente no qual o balanço entre as cargas positiva e negativa é nulo. Este parâmetro fornece o valor total, ou seja, a carga tanto da superfície interna quanto da externa (SCHIMMEL, 2008 *apud* CECHINEL, 2013). Para este ensaio, utilizou-se uma metodologia adaptada dos estudos de Robles e Regalbutto (2004).

Para isso, preparou-se uma solução de NaCl 0,01 M, que foi fracionada em quantidades de 50 mL depositadas em 9 *erlenmeyers*, cada um ajustado com um pH diferente, através da adição de soluções 0,1 M padronizadas de HCl e NaOH. Os valores de pH foram ajustados em pHmetro (Tabela 12-e) para os seguintes valores: 2,5; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 e 11,0.

Adicionou-se a cada um dos frascos 0,1 g do adsorvente. Então, os mesmos foram selados e mantidos em agitação no *shaker* à

temperatura ambiente por 24 h. Depois de decorrido esse tempo, mediu-se o pH final de cada *erlenmeyer* utilizando o pHmetro.

### 3.5.3 Caracterização textural

#### 3.5.3.1 Área superficial (BET e BJH)

A obtenção dos valores da área superficial e do volume e tamanho dos poros do carvão são importantes, pois estão intimamente relacionados com o desempenho do adsorvente no processo de adsorção.

O modelo mais bem sucedido para a obtenção da área superficial foi proposto por Brunauer, Emmet e Teller em 1938, conhecido como método BET. A vantagem é que ele permite a adsorção de moléculas em multicamadas, mantendo as demais hipóteses formuladas por Langmuir. Este modelo admite também que o calor de adsorção varia, sendo maior na primeira camada do que nas demais, e o calor de adsorção é igual ao calor latente de condensação (SCHMAL, 2011).

Na prática, o método é baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, utilizando no cálculo a equação de BET, podendo assim determinar o volume de N<sub>2</sub> necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido (CIOLA, 1981).

Outro método, desenvolvido por Barret, Jayner e Halenda, é o BJH, aplicado na determinação de volumes e áreas de materiais mesoporosos, através da distribuição dos raios de poros com o aumento da pressão. Está baseado nos fenômenos de condensação capilar e formação de uma camada superficial (SCHMAL, 2011).

### 3.5.4 Caracterização morfológica

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

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), em inglês *Scanning Electron Microscope* (SEM), é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características micro estruturais de materiais sólidos. É rotineiramente utilizado para gerar imagens de alta resolução das formas dos objetos, além de fornecer informação sobre a topologia, morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, como o adsorvente deste trabalho.

O MEV utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto. Estes colidem com a superfície, previamente metalizada. Nessa colisão, há troca de energia entre o feixe e a amostra, excitando os átomos da mesma, os quais emitem algum tipo de radiação que permite obter informações da amostra em relação à topografia e composição química da região. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados pelo MEV são os elétrons secundários, os elétrons retroespalhados e os raios-X (SCHMAL, 2011).

### 3.6 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção em reator batelada é realizado para definir o tempo de equilíbrio, através da avaliação da concentração de adsorbato na fase líquida ou sólida em função do tempo. Para isso, o tipo de adsorvente e a concentração do mesmo, definidos nos ensaios anteriores, foram utilizados em sistemas mono e bicomponente.

#### 3.6.1 Cinética de adsorção em sistema monocomponente

No estudo monocomponente, avaliou-se a adsorção de benzeno e tolueno, separadamente, e em diferentes concentrações, além daquela que é encontrada na gasolina comercial, a fim de avaliar o comportamento da adsorção para diferentes teores iniciais de contaminante. Além disso, em virtude das altas concentrações dos compostos de interesse na gasolina comercial, é importante a avaliação do comportamento da adsorção quando os níveis iniciais de benzeno e tolueno são reduzidos.

Assim, prepararam-se dois sistemas adsorptivos de 50 mL para o benzeno, um com a concentração de 1 % v/v ( $\cong$  113 mmol/L) e outro com 0,6 % v/v ( $\cong$  68 mmol/L) em iso-octano. Para o tolueno foram preparados três sistemas adsorptivos, um com concentração de 4 % v/v ( $\cong$  376 mmol/L), um com 2 % v/v ( $\cong$  188 mmol/L) e outro com 0,6 % v/v ( $\cong$  56 mmol/L) em iso-octano. Em todos os sistemas foi adicionado 2 g de carvão vegetal de casca de coco, isto é, 40 g/L.

As condições de ensaio utilizadas foram de 110 rpm em *shaker*, temperatura de  $23 \pm 2$  °C e tempo de 24 h. Amostras eram coletadas em duplicata periodicamente e analisadas no CG, a fim de verificar a variação da concentração dos contaminantes em fase líquida ao longo do tempo.

As equações utilizadas para o ajuste dos dados experimentais monocomponentes foram as equivalentes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, apresentadas no Capítulo 2.

Para determinar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foi utilizado o método estatístico conhecido como Teste F. Segundo Miller e Miller (2010), aplica-se quando é necessário saber se existe uma diferença estatisticamente significativa na precisão dos dois modelos ajustados uma série de resultados experimentais. O parâmetro  $F$  é calculado através do quociente das variâncias dos dois modelos em comparação, conforme Equação 18.

$$F_{cal} = \frac{S_R^2(A)}{S_R^2(B)} \quad (18)$$

Onde  $S_R^2(A)$  e  $S_R^2(B)$  são as variâncias residuais dos modelos A e B, respectivamente, sendo que a variância cujo ajuste possui o melhor  $R^2$  é colocada no denominador. Determina-se também o valor de  $F$  tabelado ( $F_{tab}$ ) a partir de tabela ou utilizando *software* para um dado nível de confiança (por exemplo, 95 %) e levando em conta os graus de liberdade. Se  $F_{cal}$  for menor que  $F_{tab}$ , não há diferença estatística entre os dois modelos para o nível de confiança avaliado. Por outro lado, se  $F_{cal}$  for maior que  $F_{tab}$ , o modelo mais preciso é o que possui melhor  $R^2$ .

### 3.6.2 Cinética de adsorção em sistema bicomponente

Após a análise do sistema monocomponente, para benzeno e tolueno separadamente, fez-se o estudo bicomponente, avaliando o comportamento da adsorção com a presença simultânea de benzeno e tolueno em três diferentes proporções.

Inicialmente, avaliou-se a proporção dos contaminantes presentes na gasolina comercial, ou seja, preparou-se um sistema com 1 % v/v ( $\cong 113$  mmol/L) de benzeno e 4 % v/v ( $\cong 376$  mmol/L) de tolueno em iso-octano. Então, decidiu-se inverter essa relação e utilizar em outro sistema 4 % v/v ( $\cong 450$  mmol/L) de benzeno e 1 % v/v ( $\cong 94$  mmol/L) de tolueno, a fim de verificar a influência que a inversão dos valores oferece à cinética de adsorção. Por fim, com o intuito de descobrir com qual contaminante o carvão tem maior afinidade, fez-se o terceiro ensaio em um sistema com concentrações iniciais iguais de benzeno e tolueno, cerca de 113 mmol/L. Os ensaios foram realizados em *shaker* a 110 rpm, temperatura de  $23 \pm 2$  °C e tempo de 24 h.

### 3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção têm como finalidade determinar a capacidade máxima de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em sistemas mono e bicomponente para o adsorvente utilizado, através do equilíbrio termodinâmico, conforme definido no Capítulo 2.

#### 3.7.1 Isoterma de adsorção em sistema monocomponente

As isotermas de adsorção em sistema monocomponente foram feitas para o benzeno e tolueno presentes isoladamente na solução nas concentrações da Tabela 14. Os dados estão indicados como aproximados, pois são os valores pretendidos para os testes, sendo que as concentrações correspondentes reais, medidas no CG, estão nos Resultados, no Capítulo 4. Os ensaios foram realizados em *shaker*, a temperatura de  $23 \pm 2$  °C, agitação de 110 rpm e duração de 180 min, que foi o tempo de equilíbrio definido nos ensaios de cinética. As amostras eram coletadas em triplicata no início ( $C_0$ ), antes do contato com o adsorvente, e no final, após o equilíbrio ( $C_e$ ).

Tabela 14 – Concentrações iniciais aproximadas de benzeno e tolueno utilizadas nas isotermas de adsorção monocomponente.

Benzeno		Tolueno	
$C_0$ aprox. (% v/v)	$C_0$ aprox. (mmol/L)	$C_0$ aprox. (% v/v)	$C_0$ aprox. (mmol/L)
0	0	0	0
1,0	113	0,5	47
1,2	135	1,0	94
1,4	158	1,5	141
1,6	180	2,0	188
1,8	203	2,5	235
2,5	281	3,0	282
3,0	338	3,5	329
3,5	394	4,0	376
4,0	450	4,5	422

Para a construção das isotermas foram utilizados os valores de  $C_e$  e  $q_e$  para cada concentração indicada na Tabela 14, obtendo-se assim vários pontos que, juntos, formam a isoterma de adsorção.

Os modelos aos quais os dados experimentais foram ajustados são o de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, cujas equações mono e bicomponente estão no Capítulo 2. Para determinar se há diferença estatística entre os três modelos utilizou-se o Teste F.

### 3.7.2 Isoterma de adsorção em sistema bicomponente

O ensaio para obtenção da isoterma de adsorção bicomponente foi realizado utilizando benzeno e tolueno presentes na mesma mistura e em iguais concentrações em mmol/L, definidas na Tabela 15. Estes ensaios também foram realizados em *shaker*, a  $23 \pm 2$  °C, 110 rpm e duração de 180 min, o tempo de equilíbrio. As amostras foram coletadas em triplicata no início ( $C_0$ ) e após o equilíbrio ( $C_e$ ).

Tabela 15 – Concentrações iniciais aproximadas de benzeno e tolueno utilizadas na isoterma de adsorção bicomponente.

$C_0$ aprox. (mmol/L)	$C_0$ aprox. (% v/v)	
	Benzeno	Tolueno
0	0	0
56	0,5	0,6
113	1,0	1,2
169	1,5	1,8
225	2,0	2,4
282	2,5	3,0
338	3,0	3,6
394	3,5	4,2
450	4,0	4,8

### 3.8 ENSAIOS DE DESSORÇÃO E REÚSO DO ADSORVENTE

Os ensaios de dessorção têm por finalidade a regeneração do adsorvente através da remoção da maior quantidade possível de contaminante adsorvido e posterior reúso do adsorvente. Assim, a reutilização pode ser feita por muitas vezes dependendo do processo de regeneração.

Com base em estudos feitos por Luz (2012), uma das formas de dessorção utilizada foi o uso de etanol como solvente extrator do contaminante presente no carvão. Os resultados indicaram que o etanol puro produz mais efeito do que diluído em água. Outro procedimento para dessorção utilizado foi feito por Mendonça (2011), através da

utilização do aquecimento por meio da mufla para remoção dos compostos adsorvidos.

### 3.8.1 Dessorção com solvente

Foram feitos três sistemas adsorptivos, dois monocomponentes (um com benzeno e um com tolueno) e um bicomponente. As concentrações utilizadas para benzeno e tolueno tanto nos ensaios de adsorção mono quanto no bicomponente foi o valor encontrado na gasolina comercial, ou seja, 1 % v/v ( $\cong$  113 mmol/L) para o benzeno e 4 % v/v ( $\cong$  376 mmol/L) para o tolueno.

Após cada ensaio o carvão foi filtrado e seco em estufa a 40 °C por 60 min para retirada da umidade e, então, realizou-se a dessorção com etanol anidro puro. Foram realizados três ciclos de adsorção/dessorção em batelada e as condições de ensaio foram agitação em *shaker* de 110 rpm, a  $23 \pm 2$  °C e tempo de 180 min.

Para todos os casos, fez-se a curva cinética apenas do primeiro ciclo de dessorção. Nos demais, apenas coletou-se amostras em duplicata no tempo zero e após o tempo de equilíbrio para avaliação da variação da concentração de contaminante.

### 3.8.2 Dessorção por aquecimento

Outro estudo foi feito utilizando altas temperaturas para remoção do benzeno e tolueno do carvão, um procedimento mais agressivo.

Neste caso, também foram feitos três sistemas adsorptivos, dois mono e um bicomponente, com concentrações de benzeno e tolueno de 1 % v/v ( $\cong$  113 mmol/L) e 4 % v/v ( $\cong$  376 mmol/L), respectivamente. O processo de dessorção ocorreu com o adsorvente sendo colocado na mufla a 300 °C por 90 min. Para isso, o carvão foi filtrado, colocado em cadinho de porcelana e, após a mufla, foi deixado esfriar em dessecador, estando pronto para um novo ensaio de adsorção. No total, foram realizados três ciclos de adsorção/dessorção em *shaker* a 110 rpm,  $23 \pm 2$  °C e tempo de 180 min, sendo que as amostras foram coletadas em duplicata no tempo zero e após o tempo de equilíbrio.

Esse tipo de dessorção baseia-se no fato de que a adsorção é um processo exotérmico. A temperaturas elevadas a isoterma torna-se muito menos favorável para a adsorção, e a temperaturas suficientemente elevadas até mesmo as espécies mais fortemente adsorvidas podem ser removidas com relativa facilidade (RUTHVEN, 1984).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos no estudo de adsorção de benzeno e tolueno da gasolina sintética, utilizando como opções de adsorvente o carvão vegetal de casca de coco e o carvão mineral betuminoso.

São indicados os resultados obtidos a partir da validação do método de análise pelo cromatógrafo gasoso (CG); as conclusões obtidas dos ensaios com os carvões; os dados dos ensaios de caracterização física, química, textural e morfológica do adsorvente; os gráficos das cinéticas e isotermas mono e bicomponentes, acompanhados dos dados cinéticos e de equilíbrio obtidos; bem como os resultados em relação ao processo de dessorção, para reúso do carvão.

### 4.1 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

#### 4.1.1 Validação do método analítico

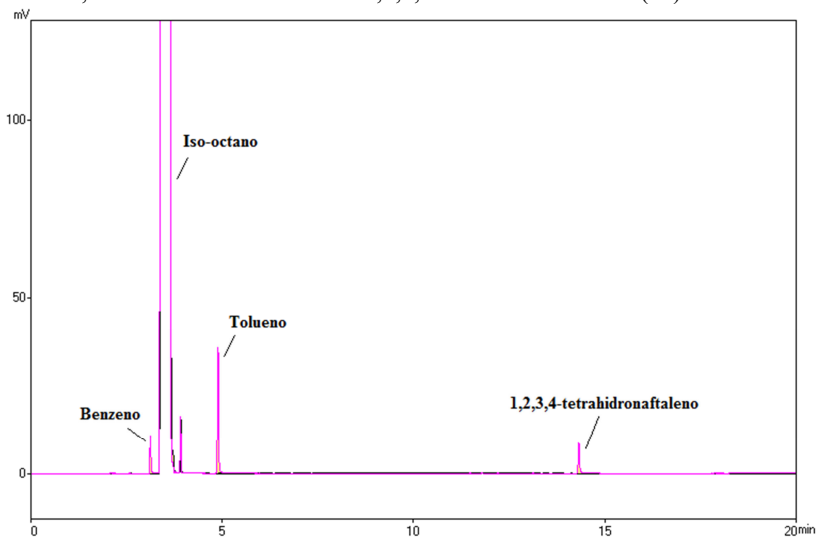
Para que um método analítico seja aceito, é essencial que os estudos de validação sejam representativos e feitos de forma que a variação da faixa de concentração e os tipos de amostras sejam adequados (RIBANI *et al.*, 2004). Para isso, são analisados os parâmetros de desempenho analítico, cujos resultados são apresentados a seguir.

##### 4.1.1.1 Seletividade

Na Figura 5 encontram-se sobrepostos os cromatogramas da matriz isenta dos compostos de interesse, apenas com o solvente iso-octano; e a matriz com 1 % v/v ( $\cong$  113 mmol/L) de benzeno e 4 % v/v ( $\cong$  376 mmol/L) de tolueno, diluídos 16 vezes em iso-octano adicionado de 600 ppm de padrão interno, o 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.

Comparando os cromatogramas sobrepostos da Figura 5, observa-se que não há nenhum interferente eluindo no tempo de retenção das substâncias analisadas, garantindo que o pico de resposta é exclusivamente do composto de interesse. Os tempos de retenção de cada composto são bem espaçados e para o benzeno, iso-octano, tolueno e 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno correspondem, respectivamente, a 3,09; 3,50; 4,87 e 14,29 min. Dessa forma, a seletividade é assegurada para o método analítico proposto.

Figura 5 – Cromatogramas sobrepostos obtidos a partir da injeção do solvente iso-octano puro (—) e da matriz com as substâncias de interesse, benzeno e tolueno, incluindo o iso-octano e o 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (---).



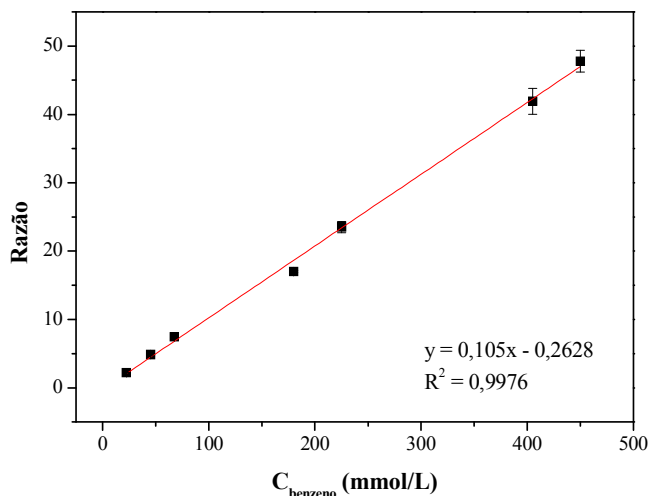
#### 4.1.1.2 Linearidade e faixa de aplicação

A linearidade é avaliada através da curva analítica. As curvas analíticas finais, cujos coeficientes angular e linear foram obtidos a partir de três curvas iniciais e independentes para o benzeno e o tolueno, estão representadas na Figura 6. Utilizou-se o método da padronização interna, tendo como padrão interno o 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno.

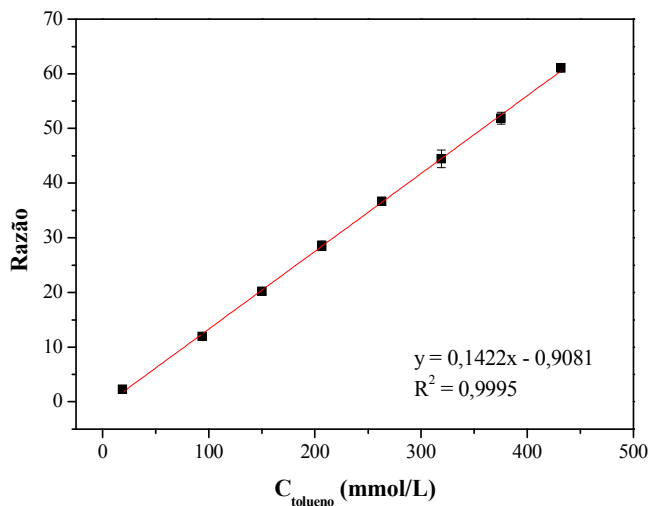
A faixa de aplicação definida para o benzeno foi de 23 a 450 mmol/L, cerca de 0,2 a 4 % v/v. Para o tolueno também foi necessária uma faixa de aplicação ampla, de 19 a 432 mmol/L, ou seja, 0,2 a 4,6 % v/v, que é a gama necessária para os ensaios de cinética e isoterma. Por meio da Figura 6, percebe-se que a linearidade foi observada para toda a faixa de concentração analisada no equipamento.

Por meio dos pontos medidos foi possível obter também o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ). Conforme Ribani *et al.* (2004), um  $R^2$  maior que 0,999 significa um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão, o que foi observado na curva de calibração do tolueno. Contudo, a ANVISA recomenda um coeficiente de correlação maior ou igual a 0,99 e o INMETRO, um valor acima de 0,90. Ambas as curvas construídas para este trabalho atendem a essas exigências.

Figura 6 – Curvas analíticas para o benzeno (a) e o tolueno (b) obtidas a partir das médias dos coeficientes angular e linear de três curvas analíticas iniciais.



(a)



(b)

## 4.1.1.3 Precisão

A precisão foi avaliada através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD), que é o coeficiente de variação (CV), por meio do método de repetitividade. Os coeficientes de variação obtidos para o benzeno e o tolueno estão na Tabela 16.

Tabela 16 – Coeficientes médios de variação obtidos para obtenção da precisão do método utilizado para análise de benzeno e tolueno em iso-octano.

<b>Composto</b>	<b>Coeficiente de variação – CV (%)</b>
Benzeno	2,7
Tolueno	2,4

Considerando o cálculo citado no Capítulo 3 para a obtenção do CV, para o benzeno há um desvio padrão de 2,7 % em relação à média da concentração. Já para o tolueno, o desvio padrão é de 2,4 % do valor da média da concentração.

Os coeficientes de variação indicam uma precisão aceitável, dentro dos limites pré-estabelecidos, ou seja, abaixo de 5 %.

## 4.1.1.4 Exatidão

A exatidão, obtida por meio de ensaios de recuperação, foi avaliada na faixa de concentração esperada para o composto de interesse e os valores obtidos estão na Tabela 17.

Tabela 17 – Valores de recuperação para avaliação da exatidão do método utilizado para análise de benzeno e tolueno em iso-octano.

<b>Composto</b>	<b>Concentração avaliada</b>	<b>Recuperação média (%)</b>	<b>Recuperação média total (%)</b>
Benzeno	68 mmol/L ( $\cong$ 0,6 % v/v)	99	98
	225 mmol/L ( $\cong$ 2 % v/v)	96	
	450 mmol/L ( $\cong$ 4 % v/v)	99	
Tolueno	56 mmol/L ( $\cong$ 0,6 % v/v)	98	97
	188 mmol/L ( $\cong$ 2 % v/v)	93	
	376 mmol/L ( $\cong$ 4 % v/v)	100	

O ideal é que o valor da recuperação seja de 100 %, o que significa que o valor obtido é igual ao valor adicionado, porém devido a

erros experimentais existe uma faixa de tolerância. De acordo com Ribani *et al.* (2004), os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120 %, podendo chegar a valores de 50 % a 120 %, dependendo da complexidade analítica e da amostra. Os resultados obtidos, portanto, estão dentro dos números aceitáveis e muito próximos de 100 %.

#### 4.1.1.5 Sensibilidade

Uma vez que a sensibilidade é medida pelo coeficiente angular da reta, tem-se o valor de 0,105 para o benzeno e 0,1422 para o tolueno. Portanto, a curva analítica do tolueno é mais sensível que a do benzeno, pois a inclinação da primeira é maior.

#### 4.1.1.6 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Para o cálculo do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) foi utilizado o método baseado em parâmetros da curva analítica. Os valores encontrados estão na Tabela 18.

Tabela 18 – Valores de LD e LQ para a análise de benzeno e tolueno em iso-octano.

<b>Composto</b>	<b>LD (mmol/L)</b>	<b>LQ (mmol/L)</b>
Benzeno	7,6	23,1
Tolueno	2,8	8,4

Os valores de LD e LQ obtidos são adequados ao estudo de adsorção de benzeno e tolueno presentes em iso-octano, pois encontram-se abaixo ou muito próximo do limite inferior da faixa de concentração necessária para as análises, uma vez que a concentração inicial desses contaminantes é muito alta. Para se chegar à concentração do LD e LQ, teria que haver uma remoção acima de 79,5 % para o benzeno e de 97,5 % para o tolueno, presentes na mistura na proporção encontrada na gasolina comercial, o que verificou não ser possível no caso em estudo.

## 4.2 ENSAIOS COM OS ADSORVENTES

### 4.2.1 Influência da concentração de adsorvente

O estudo da influência da concentração de adsorvente foi realizado utilizando-se diferentes quantidades do carvão de casca de

coco (10 – 200 g/L), cuja variação implica em modificação da quantidade de contaminante adsorvida. Esse comportamento é observado para o benzeno na Figura 7, onde pode ser verificado o valor da porcentagem de contaminante removido (a) e do  $q_e$  (b), respectivamente, em função da concentração de adsorvente. Conforme mencionado no Capítulo 2, o  $q_e$  é a quantidade em mmol de contaminante adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente.

Como é esperado, os resultados indicam que quanto maior a concentração de adsorvente, maior a porcentagem de contaminante removido, pois aumenta-se a quantidade de sítios ativos disponíveis, porém menor é o valor do  $q_e$ , em virtude justamente do aumento da quantidade de adsorvente.

Pelo comportamento da curva do gráfico da Figura 7-a, também se percebe uma tendência linear no início, até que em valores próximos de 200 g/L chega-se quase a 100 %, removendo quase que todo o contaminante. Já o  $q_e$ , indicado na Figura 7-b, cai bruscamente até que com 80 g/L de adsorvente tende a ser quase constante, se aproximando do zero.

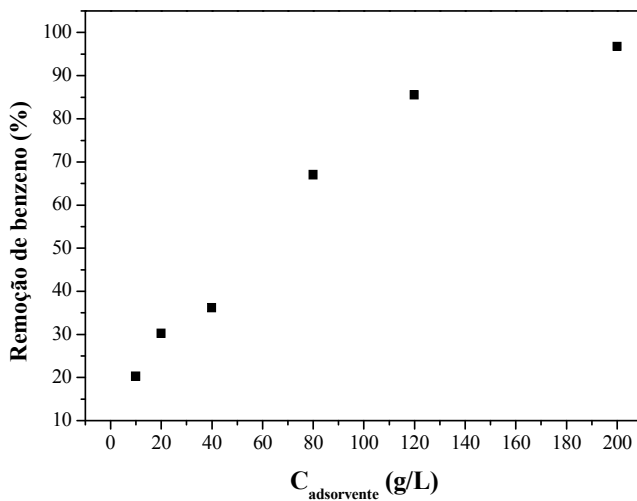
Para o tolueno, observa-se um comportamento semelhante, conforme indicado na Figura 8 (a e b).

No caso da Figura 8-a, percebe-se que o aumento da porcentagem de tolueno removido manteve uma tendência linear até o valor de 200 g/L de adsorvente, em que há uma remoção aproximada de 65 % de contaminante. No caso do tolueno, para se chegar à remoção próxima de 100 %, é necessário aumentar a concentração de adsorvente, uma vez que o teor de tolueno presente na amostra é muito maior em relação ao benzeno.

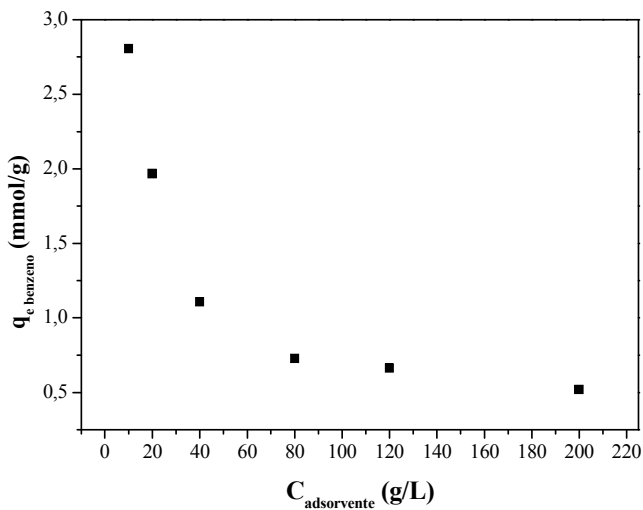
O comportamento do  $q_e$  para o tolueno também cai bruscamente no início da curva (Figura 8-b), e a partir de 80 g/L tende a não sofrer grandes variações, porém reduzindo suavemente.

Os resultados obtidos comprovam que a dosagem de adsorvente influencia significativamente na adsorção de benzeno e tolueno, sendo que a capacidade de adsorção de equilíbrio ( $q_e$ ) diminui conforme aumenta a quantidade de carvão. O mesmo é possível observar na Figura 9, onde se encontra o comparativo das cinéticas de adsorção de benzeno (a) e tolueno (b) para as concentrações de adsorvente estudadas (10 – 200 g/L).

Figura 7 – Benzeno removido em % (a) e valor do  $q_e$  (b) em função da concentração do adsorvente carvão de casca de coco (g/L). Condições:  $C_{0 \text{ benzeno}} = 113 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 1 \text{ \% v/v}$ ); 110 rpm; 23 °C;  $t_{\text{ensaio}} = 24 \text{ h}$ .

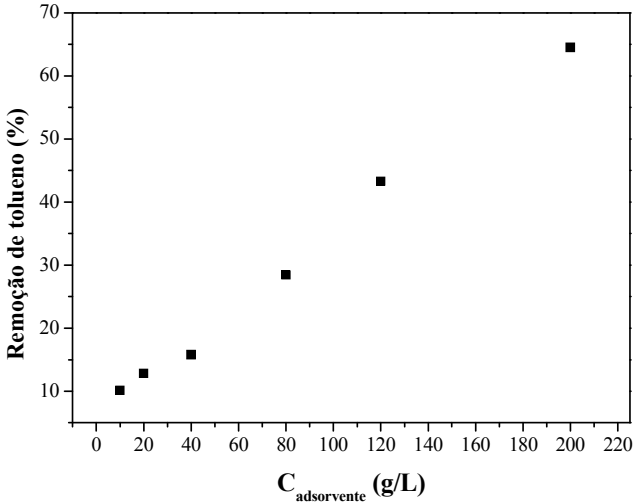


(a)

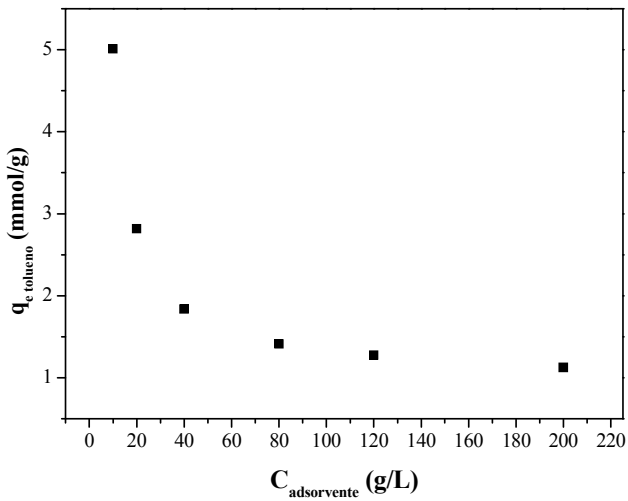


(b)

Figura 8 – Tolueno removido em % (a) e valor do  $q_e$  (b) em função da concentração do adsorvente carvão de casca de coco (g/L). Condições:  $C_{0 \text{ tolueno}} = 376 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 4 \text{ \% v/v}$ ); 110 rpm;  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{ensaio}} = 24 \text{ h}$ .



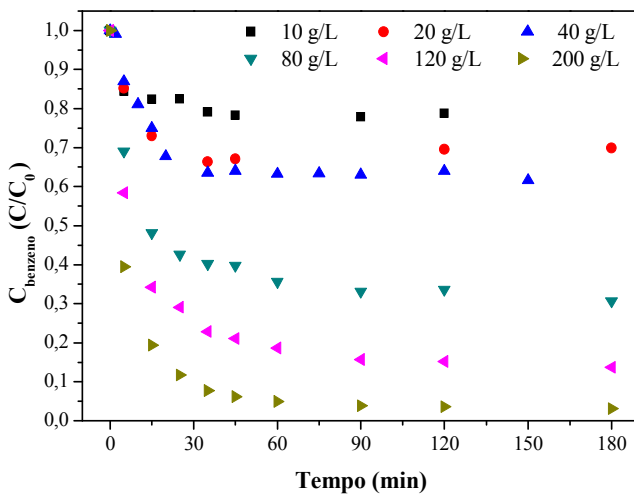
(a)



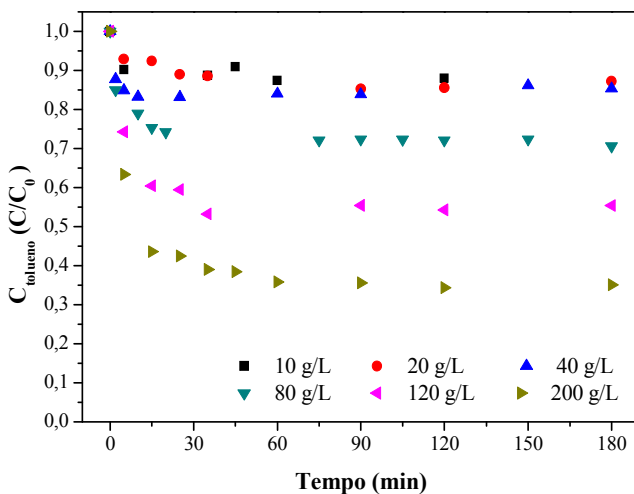
(b)



Figura 9 – Adsorção de benzeno (a) e tolueno (b) por carvão de casca de coco para diferentes valores de concentração de adsorvente. Condições:  $C_{0\text{ benzeno}} = 113 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 1 \% \text{ v/v}$ );  $C_{0\text{ tolueno}} = 376 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 4 \% \text{ v/v}$ ); 110 rpm; 23 °C;  $t_{\text{ensaio}} = 24 \text{ h}$ .



(a)



(b)

Através das cinéticas indicadas na Figura 9, conclui-se que quanto maior a concentração de adsorvente, maior o tempo de equilíbrio, provavelmente porque uma grande quantidade de contaminante sendo adsorvido exige um tempo maior de adsorção.

A dosagem de adsorvente é, portanto, um parâmetro importante, pois determina a capacidade de adsorção do mesmo. No estudo feito por Azouaou *et al.* (2010), que avaliaram a adsorção de cádmio em solução aquosa por borra de café, também observou-se que a remoção do contaminante é maior com o aumento da concentração do adsorvente, até um ponto em que não se adsorvia mais, neste caso perto de 90 %, ponto em que havia saturação dos sítios ativos. Isso é explicado pelo fato de que, com o aumento na dosagem de adsorvente, mais área superficial e mais sítios ativos estão disponíveis.

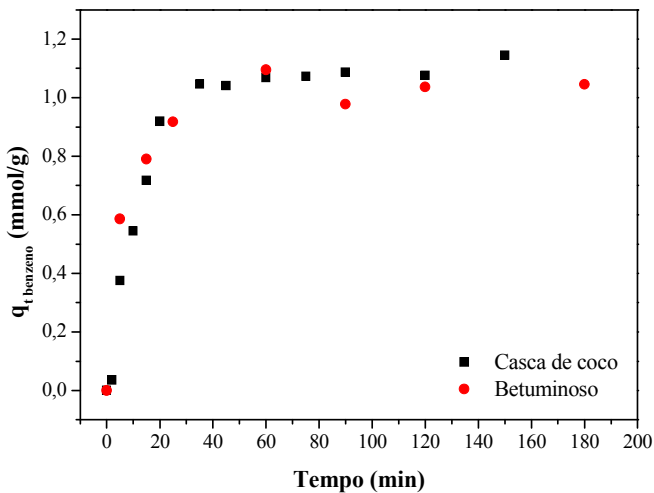
O mesmo comportamento foi observado por Zheng *et al.* (2007), que estudaram a adsorção de cádmio e cobre de solução aquosa utilizando um adsorvente derivado da casca do ovo, em que observou-se que a quantidade de contaminante adsorvido aumentou com o crescimento da razão sólido/líquido.

Após a análise das curvas obtidas para cada concentração de adsorvente, optou-se pelo valor de 40 g/L, com remoção de 1,1 mmol/g ou 36 % para o benzeno e 1,8 mmol/g ou 16 % para o tolueno. Valores maiores implicam em grande quantidade de carvão suspenso no sistema (razão sólido-líquido muito alta), e valores menores oferecem uma remoção pequena de contaminante em termos de porcentagem, já que os teores presentes da gasolina são elevados, além de apresentar uma curva cinética com muita variação dos pontos experimentais.

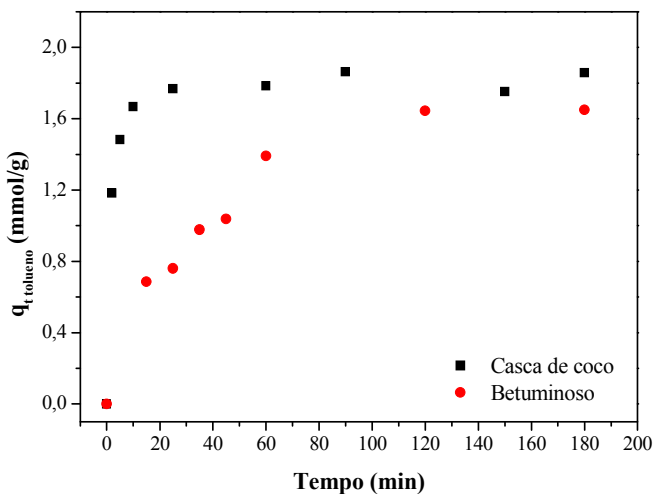
#### **4.2.2 Influência do tipo de adsorvente**

Após a definição da concentração ideal de adsorvente para o carvão vegetal de casca de coco, cujo valor ficou em 40 g/L, testou-se essa mesma quantidade para o carvão mineral betuminoso, a fim de verificar se o tipo de adsorvente exerce influência na adsorção. O comparativo entre os dois carvões pode ser observado na Figura 10 para o benzeno (a) e para o tolueno (b).

Figura 10 – Adsorção de benzeno (a) e tolueno (b) para diferentes tipos de adsorvente. Condições:  $C_{0 \text{ benzeno}} = 113 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 1 \text{ \% v/v}$ );  $C_{0 \text{ tolueno}} = 376 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 4 \text{ \% v/v}$ );  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C;  $t_{\text{ensaio}} = 24 \text{ h}$ .



(a)



(b)

O gráfico da Figura 10-a indica que os carvões de casca de coco e o betuminoso possuem desempenho semelhante na adsorção de benzeno da gasolina sintética, apresentando uma curva cinética muito parecida. Porém, para o tolueno, observa-se na Figura 10-b que no início da adsorção, a quantidade de contaminante adsorvida pelo carvão de casca de coco é muito maior em relação ao betuminoso, atingindo o equilíbrio rapidamente. Porém, após cerca de 120 min, a quantidade total removida é praticamente igual para os dois tipos de carvão.

Em virtude desses resultados, optou-se por utilizar nos ensaios subsequentes o carvão vegetal de casca de coco. É importante salientar que, caso o carvão mineral betuminoso fosse o mais adequado, seria necessário realizar o ensaio da influência da concentração de adsorvente para o mesmo.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente escolhido para o estudo foi o carvão granulado ativado vegetal de casca de coco, identificado como Carvão Ativado Granulado 119 e cedido pela Indústria Química Carbomafrá S.A., em virtude de trabalhos realizados por Luz *et al.* (2012) e Hackbarth *et al.* (2014) e dos ensaios com os adsorventes, cujos resultados foram apresentados anteriormente.

O carvão ativado tem sido considerado uma das tecnologias mais promissoras para controle de poluentes tóxicos e para recuperação de produtos químicos. São adsorventes carbonáceos porosos, feitos a partir de várias matérias-primas como turfa, carvão, cascas, pó de serra e polímeros sintéticos (CHIANG; CHIANG; CHANG, 1998).

#### 4.3.1 Caracterização física

##### 4.3.1.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi feita através de peneiramento, que dividiu o carvão recebido pelo fornecedor nas seguintes granulometrias: < 8 (2,4 mm), 8x14 (2,4 – 1,2 mm), 14x18 (1,2 – 0,9 mm), 18x30 (0,9 – 0,5 mm) e > 30 mesh (0,5 mm). Os valores em parênteses correspondem ao diâmetro do carvão, conforme dados de Foust *et al.* (1982). De acordo com trabalhos de Luz *et al.* (2012) e Hackbarth *et al.* (2014), e considerando que carvões ativados com granulometrias menores possuem maior área superficial em relação aos maiores, o que favorece o processo de adsorção, optou-se por utilizar a faixa de 18x30 mesh.

### 4.3.2 Caracterização química

#### 4.3.2.1 Teor de umidade, material volátil e cinzas

O teor de umidade encontrado no carvão vegetal de casca de coco foi de 0,85 % ( $\pm 0,17$  %), um valor relativamente baixo. Conforme norma NBR 8293 (ABNT, 1983), o teor de umidade total compreende a umidade superficial, agregada à superfície externa do carvão, decorrente de manuseio e/ou agentes externos, e a umidade residual, que é a água retida em poros ou capilares do carvão.

O valor encontrado para o material volátil foi de 25,53 % ( $\pm 0,06$  %) e o de cinzas foi de 6,77 % ( $\pm 0,31$  %). Todos os cálculos foram feitos em base úmida e estão de acordo com o boletim técnico.

As cinzas presentes em carvões ativados são substâncias inorgânicas como óxidos, fosfatos, sulfatos e carbonatos de potássio, sódio, cálcio, ferro, entre outros, e dependem fortemente da sua matéria-prima. Uma vez que podem alterar o pH da solução e contaminá-la com sais, a sua presença de cinzas geralmente é indesejável, prejudicando as propriedades adsorptivas do carvão (GUIMARÃES, 2006 *apud* CECHINEL, 2013).

#### 4.3.2.2 Ponto de carga zero

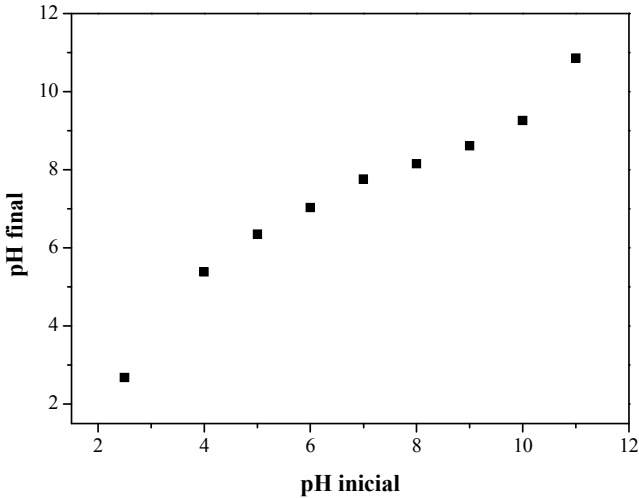
Em um gráfico de  $\text{pH}_{\text{final}}$  versus  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  obtido a partir do ensaio que seguiu a metodologia de Robles e Regalbutto (2004), indicado na Figura 11, o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é o intervalo onde o pH se mantém constante, isto é, quando valor inicial coincide com o valor final. Dessa forma, os carvões podem apresentar caráter ácido, básico ou neutro.

Observa-se na Figura 11 que o ponto em que o pH final se manteve mais próximo do pH inicial foi em torno de 8, demonstrando o caráter básico do carvão e indicando que a adsorção será maior em solução com pH levemente ácido. Conforme mencionado no Capítulo 3, o pH da solução contendo iso-octano adicionado de benzeno e tolueno é de 6,30, portanto favorável à adsorção.

Na literatura há vários estudos mencionando a basicidade do carvão ativado (MONTES-MORÁN *et al.*, 2012; FUENTE *et al.*, 2003; SOUZA; MAJUSTE; CIMINELLI, 2014; XING *et al.*, 2014). Conforme Montes-Morán *et al.* (2012), essa característica é determinada pela quantidade e força dos sítios básicos presentes na sua superfície e pela acessibilidade a esses sítios. Carvões básicos são também hidrofóbicos, o que favorece a adsorção de compostos orgânicos, como o benzeno e o

tolueno, e contribui para menor adsorção de umidade, o que poderia bloquear alguns poros.

Figura 11 – Curva de pH de ponto de carga zero para o carvão ativado vegetal de casca de coco.

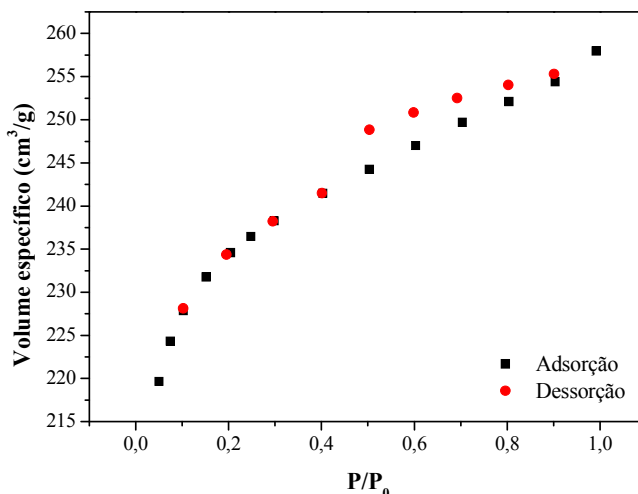


### 4.3.3 Caracterização textural

#### 4.3.3.1 Área superficial (BET e BJH)

Para conhecer a estrutura porosa do carvão ativado é necessária a construção da isoterma de adsorção. Segundo Teixeira, Coutinho e Gomes (2001), a isoterma mostra a relação entre o volume de gás adsorvido ou desorvido por um sólido a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. O formato da isoterma obtida nesta adsorção revela muitos detalhes sobre as características do material. Na Figura 12 é representada a isoterma de adsorção e desorção de nitrogênio no carvão de casca de coco a temperatura de 77 K. Dentro da classificação das isotermas propostas por BET, neste gráfico percebe-se que a isoterma se aproxima mais do tipo I, cujo comportamento foi apresentado no Capítulo 2.

Figura 12 – Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K para o carvão ativado de casca de coco pelo método BET.



Essa isoterma representa o processo de quimissorção e caracteriza-se por atingir a saturação a baixas concentrações de equilíbrio, formando uma monocamada completa. É própria de sólidos microporosos (SCHMAL, 2011).

Na Figura 12 há também uma leve histerese entre as curvas de adsorção e dessorção, quase se assemelhando à isoterma V do Capítulo 2. Esse comportamento ocorre quando o processo de evaporação do gás dentro dos poros é diferente do processo de condensação, pois a substância adsorvida não é removida facilmente (SCHMAL, 2011).

Na Figura 13 é representada a distribuição do tamanho dos poros, segundo o método BJH, para o carvão de casca de coco. Observa-se que o diâmetro médio dos poros se concentra entre 18 e 90 Å, prevalecendo os micro e mesoporos conforme classificação da Tabela 6 do Capítulo 2.

Na Tabela 19 indica-se as características texturais do carvão de casca de coco pelo método BET, cujos resultados são semelhantes aos de Vignola (2011) e Luz (2012), que avaliaram o mesmo adsorvente.

Esses resultados permitem afirmar que o carvão ativado de casca de coco apresenta uma grande área superficial e um alto volume de poros, caracterizando-o como um bom adsorvente para os compostos orgânicos, como benzeno e tolueno.

Figura 13 – Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado de casca de coco pelo método BJH.

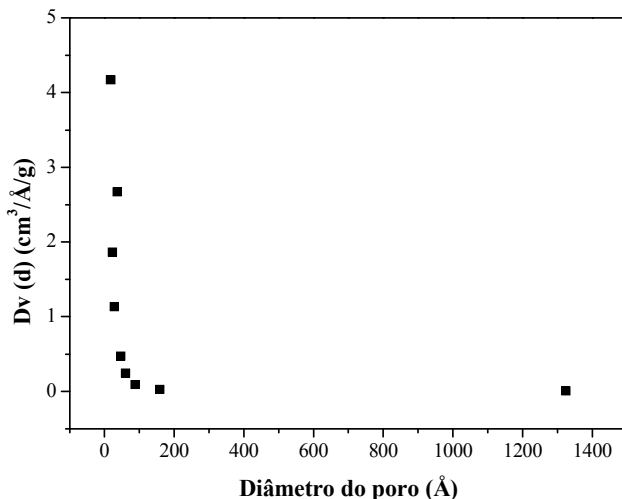


Tabela 19 – Características texturais do adsorvente carvão ativado de casca de coco.

<b>Característica textural</b>	<b>Valor</b>
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	758,5
Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,4
Diâmetro médio dos poros (Å)	21,1

Comparando os valores da Tabela 19 com a Tabela 6 do Capítulo 2, pode-se concluir que o adsorvente avaliado é principalmente microporoso. Segundo Ruthven (1984), é nos microporos onde ocorre intensamente a adsorção, mas os mesoporos e macroporos são importantes para que o adsorbato entre no interior da partícula.

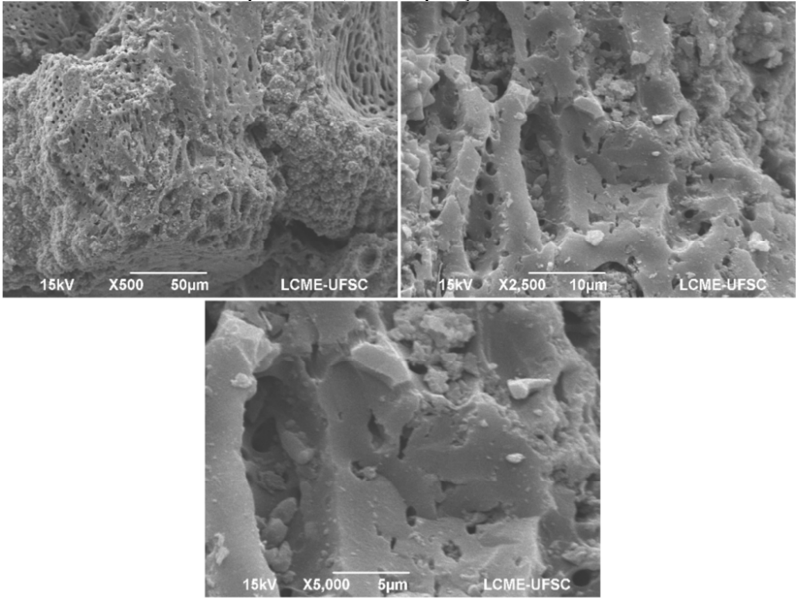
#### 4.3.4 Caracterização morfológica

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

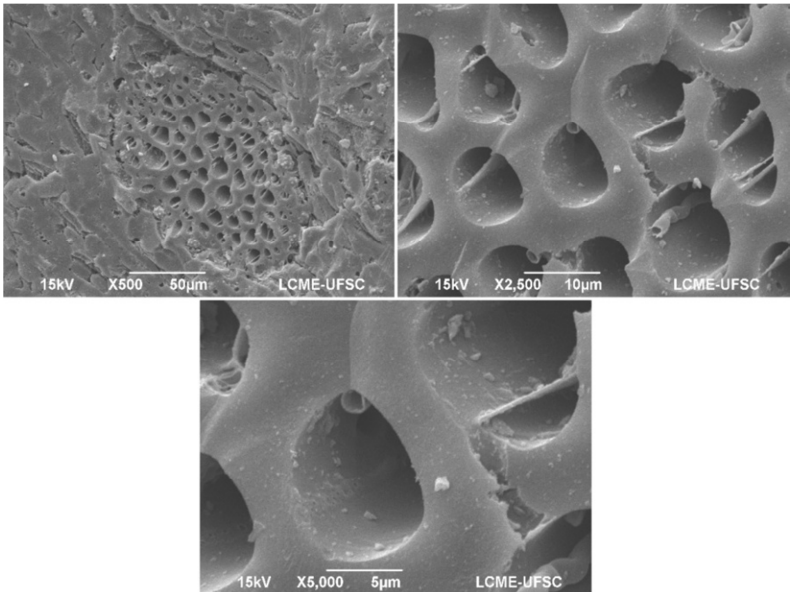
Na Figura 14 são apresentadas imagens do carvão ativado vegetal de casca de coco, obtidas através de MEV, em ampliações de 500, 2500 e 5000 vezes.



Figura 14 – Imagens de dois pontos diferentes (a e b) do carvão ativado vegetal de casca de coco obtidas por MEV, em ampliações de 500, 2500 e 5000 vezes.



(a)



(b)

Observa-se nas imagens que o carvão vegetal de casca de coco possui uma superfície repleta de poros, porém bastante irregular, com cavidades variando em forma e tamanho (Figura 14-a). Essa grande quantidade de poros favorece a adsorção, pois aumenta a área superficial do adsorvente, aumentando também o número de sítios ativos.

Embora a maioria dos carvões porosos seja feita de materiais de origem lignocelulósica, eles são de elevada dureza e densidade, o que favorece sua aplicação comercial. Na Figura 14-b pode ser visto a alta densidade da estrutura de cobertura do carvão (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

#### 4.4 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

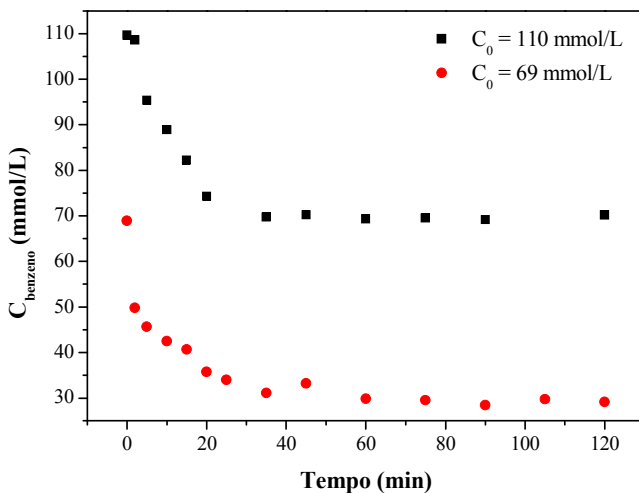
Os resultados da cinética de adsorção são apresentados através de curvas que relacionam a concentração do contaminante na fase líquida (ou sólida) com o tempo, a fim de conhecer o tempo necessário para a adsorção atingir o equilíbrio, em que mais nenhum contaminante é removido. Segundo Azouaou *et al.* (2010), o conhecimento da velocidade de adsorção é uma informação importante para a concepção de sistemas em batelada.

Inicialmente, fez-se o estudo da cinética em sistema monocomponente, isto é, para o benzeno e tolueno separadamente. Após a obtenção dos dados monocomponentes, realizou-se o estudo bicomponente, desta vez utilizando o benzeno e o tolueno no mesmo sistema e para diferentes concentrações, que são apresentadas a seguir.

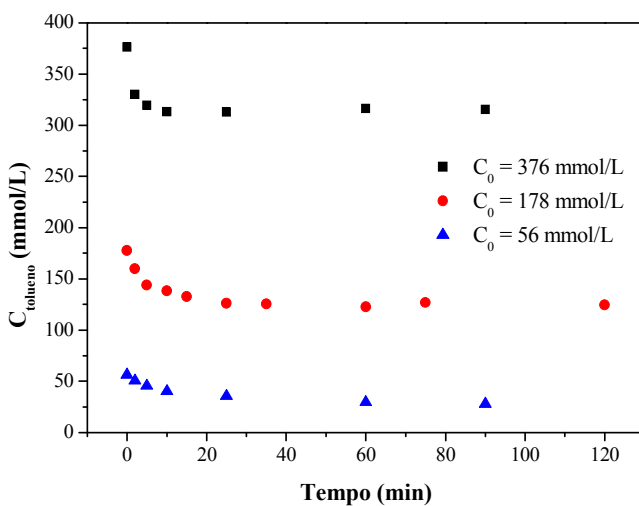
##### 4.4.1 Cinéticas de adsorção em sistema monocomponente

Para o estudo da adsorção em sistema monocomponente, utilizou-se as concentrações dos contaminantes da gasolina comercial brasileira. Avaliaram-se também concentrações menores como uma forma de verificar o comportamento da adsorção quando a competitividade pelos sítios ativos do carvão reduz. Assim, para o benzeno as concentrações iniciais foram de 1 % v/v ( $\cong$  113 mmol/L) e 0,6 % v/v ( $\cong$  68 mmol/L) e para o tolueno foi utilizado 4 % v/v ( $\cong$  376 mmol/L), 2 % v/v ( $\cong$  188 mmol/L) e 0,6 % v/v ( $\cong$  56 mmol/L), cujas cinéticas estão representadas na Figura 15 (a e b). Os ensaios foram realizados em *shaker* a 110 rpm,  $23 \pm 2$  °C e tempo de 24 h.

Figura 15 – Cinéticas de adsorção para benzeno (a) e tolueno (b) pelo carvão de casca de coco para diferentes valores de concentração inicial. Condições:  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ;  $110 \text{ rpm}$ ;  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{ensaio}} = 24 \text{ h}$ .



(a)



(b)

O comportamento da cinética do benzeno (Figura 15-a) permite afirmar que a adsorção ocorre rapidamente no primeiro estágio e cessa depois de 40 min, tempo em que atinge o equilíbrio. Para o tolueno (Figura 15-b) também se percebe um tempo de equilíbrio muito curto, em torno de 30 min.

Carvalho *et al.* (2012), em seu estudo sobre adsorção de BTEX e fenol em água utilizando argila esmectita como adsorvente, também obteve uma cinética com um rápido decaimento inicial, atingindo o equilíbrio já com 5 min. Moura *et al.* (2011), em seus ensaios de adsorção de BTX de solução aquosa por organossilica mesoporosa modificada, atingiu o equilíbrio depois de 50 min.

Observa-se que na cinética de adsorção as moléculas anexam-se à superfície do adsorvente e difundem-se através da camada limite a uma taxa elevada em virtude da queda brusca da concentração na fase líquida nos primeiros minutos de ensaio, o que significa que esta etapa quase não oferece nenhuma resistência ao processo de transporte. Depois, passa-se a ter influência a difusão interna, em que o soluto percorre os poros e capilares do carvão (HORNER, 1999; AL-DURI; MCKAY, 1992 *apud* LUZ, 2012).

Dessa forma, o processo de adsorção pode ser dividido em três etapas, sendo a primeira instantânea, de modo que a adsorção ocorre rapidamente no exterior da superfície do adsorvente. Na segunda etapa, o processo é gradual e a difusão dentro dos poros pode ser o fator limitante. Já a terceira fase é o estágio de equilíbrio em que a difusão dentro dos poros decresce devido à baixa concentração de adsorbato na solução ou à saturação dos sítios ativos (SEIFI *et al.*, 2011; WU; TSENG; JUANG, 2005; VIDAL *et al.*, 2012).

Propõe-se que a adsorção ocorra mais rapidamente em adsorventes com menores graus de microporosidade, ou seja, aqueles que não têm muitos poros que são acessíveis ao soluto, quando comparado com adsorventes com um maior número de microporos (VIDAL *et al.*, 2012).

Através da cinética também se pode avaliar a quantidade adsorvida e o percentual de remoção para cada concentração inicial, valores que estão representados na Tabela 20, onde se observa que o aumento da concentração inicial de contaminante implica em aumento da quantidade de mmols adsorvidos, porém em redução da porcentagem removida, conforme é esperado.

Tabela 20 – Quantidade e porcentagem de contaminante removido para diferentes valores de concentração inicial.

Composto	$C_0$ (mmol/L)	Quantidade removida (mmol/L)	Porcentagem removida (%)
Benzeno	110	40	36
	69	39	57
Tolueno	376	62	16
	178	53	30
	56	27	48

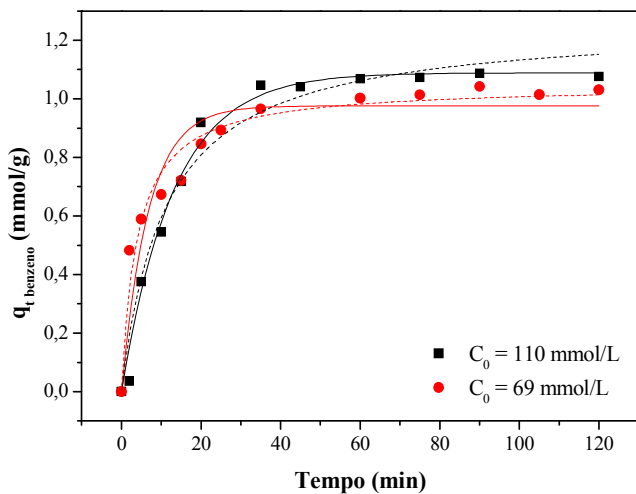
Para o benzeno não houve uma variação considerável da quantidade de soluto removido em função da concentração inicial, mas para o tolueno esse efeito é muito mais notório, provavelmente devido às concentrações iniciais mais altas do mesmo.

Portanto, no processo de adsorção também há influência da concentração inicial do contaminante. Segundo Al-Duri e McKay (1992) *apud* Luz (2012), a concentração inicial do soluto é de grande importância, pois interfere na quantidade de volume de efluente (ou produto, no caso da gasolina) que uma dada massa de adsorvente pode purificar.

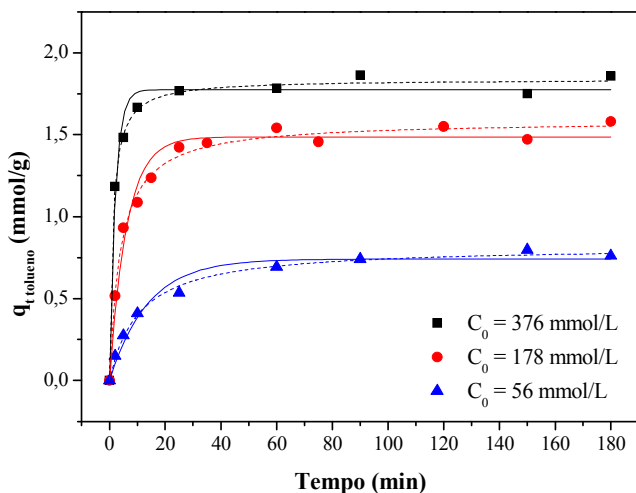
Na Figura 16, por sua vez, é indicado o aumento da quantidade de soluto adsorvido na fase sólida ( $q_t$ ) para o benzeno (a) e o tolueno (b) ao longo do tempo, onde se observa um aumento brusco do  $q_t$  até que se atinge o tempo de equilíbrio, sendo o inverso dos gráficos anteriores. Nela estão representadas as curvas de ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais da adsorção de benzeno e tolueno, para todas as concentrações iniciais avaliadas.

O ajuste da curva do  $q_t$  em função do tempo permite conhecer os parâmetros para os modelos avaliados, o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem, a fim de encontrar a taxa determinante para a adsorção ( $k$ ) do soluto no adsorvente e a quantidade máxima adsorvida ( $q_e$ ) (SHAWABKEH; TUTUNJI, 2003).

Figura 16 – Adsorção de benzeno (a) e tolueno (b) pelo carvão de casca de coco para diferentes valores de concentração inicial. Ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (—) e de pseudo-segunda ordem (---). Condições:  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.



(a)



(b)

Pela análise dos resultados experimentais da Figura 16-a, verifica-se que a concentração inicial de benzeno reduzida de 110 mmol/L ( $\cong 1\%$  v/v) para 69 mmol/L ( $\cong 0,6\%$  v/v) gera pouca influência na quantidade de contaminante removido, pois o valor do  $q_e$  variou pouco, da mesma forma que o observado na Tabela 20.

Para o tolueno (Figura 16-b), conclui-se que a concentração inicial tem um efeito importante na capacidade de adsorção e de forma mais acentuada do que para o benzeno. Quando se aumenta a concentração inicial de tolueno, a quantidade removida no equilíbrio ( $q_e$ ) aumenta consideravelmente.

Os ajustes das curvas para o benzeno (Figura 16-a) e o tolueno (Figura 16-b) geram parâmetros cinéticos que estão indicados nas Tabelas 21 e 22, respectivamente, e foram feitos por *software* adequado, o *OriginPro 8*.

Tabela 21 – Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de benzeno pelo carvão de casca de coco, para diferentes concentrações iniciais (valor  $\pm$  erro padrão).

Modelo	$C_0$ (mmol/L)	$q_e$ (mmol/g)	$k$ (g/mg.min)	$R^2$
Pseudo-primeira ordem	110	$1,09 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,01$	0,987
	69	$0,98 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,03$	0,890
Pseudo-segunda ordem	110	$1,26 \pm 0,06$	$0,07 \pm 0,02$	0,967
	69	$1,05 \pm 0,03$	$0,24 \pm 0,05$	0,961

Tabela 22 – Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de tolueno pelo carvão de casca de coco, para diferentes concentrações iniciais (valor  $\pm$  erro padrão).

Modelo	$C_0$ (mmol/L)	$q_e$ (mmol/g)	$k$ (g/mg.min)	$R^2$
Pseudo-primeira ordem	376	$1,77 \pm 0,03$	$0,48 \pm 0,06$	0,980
	178	$1,49 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,02$	0,972
	56	$0,74 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$	0,970
Pseudo-segunda ordem	376	$1,84 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,04$	0,996
	178	$1,59 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,01$	0,992
	56	$0,82 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,01$	0,994

Para o benzeno, o modelo mais preciso no ajuste aos dados experimentais foi definido por meio do Teste F para um nível de confiança de 95 %. Para a concentração inicial de 110 mmol/L,

verificou-se que não há diferença estatística entre os dois modelos, uma vez que  $F_{tab}$  ficou maior que  $F_{cal}$ . Já para 69 mmol/L existe diferença estatística entre os modelos e o que melhor se ajusta é o de pseudo-segunda ordem, que possui o melhor  $R^2$ .

No caso dos dados experimentais da cinética do tolueno, também não há diferença estatística entre os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a maior concentração, 376 mmol/L, já que  $F_{tab} > F_{cal}$ . Porém, para 178 e 56 mmol/L, há diferença estatística e o modelo que melhor se ajusta é o de pseudo-segunda ordem.

De acordo com alguns autores, o modelo de pseudo-primeira ordem pode ser relacionado à ocorrência de adsorção física, que pode controlar a velocidade de reação (MOURA *et al.*, 2011). Esse modelo é mais simples e assume que a taxa de adsorção do soluto com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a concentração de saturação e a quantidade de sólido adsorvido com o tempo (SHAWABKEH; TUTUNJI, 2003).

Já para o modelo de pseudo-segunda ordem, segundo Shawabkeh e Tutunji (2003), a equação é baseada na capacidade de adsorção de equilíbrio. Esse modelo sugere que o processo de adsorção envolve a quimissorção além da fisissorção (SEIFI *et al.*, 2011). Os resultados cinéticos de SEIFI *et al.* (2011), por exemplo, revelaram que a adsorção de BTEX em zeólitas modificadas com surfactante segue o modelo de pseudo-segunda ordem, indicando a existência da quimissorção.

Segundo Mattson *et al.* (1969), os compostos aromáticos são adsorvidos sobre carvão ativado, pois grupos carbonílicos da superfície do carvão agem como doadores de elétrons e os anéis aromáticos do adsorbato agem como receptores de elétrons. Porém, para Villacañas *et al.* (2006), o mecanismo de interação dispersão  $\pi$ - $\pi$  é o mais aceito.

Em relação à constante de velocidade inicial de adsorção ( $k$ ), para o benzeno quanto maior a concentração inicial, menor é o valor de  $k$ , ou seja, menos rápida a adsorção ocorre e maior é o tempo de equilíbrio. Já para o tolueno quanto maior a concentração inicial, maior o valor do  $k$ . Então, para concentrações iniciais maiores, menor é o tempo para se atingir o equilíbrio, diferentemente do que o aconteceu com o benzeno.

Os resultados obtidos indicam, portanto, que a concentração inicial de contaminante exerce influência na transferência de massa do soluto da fase aquosa para o adsorvente e a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio aumenta (mesmo que pouco para o benzeno) com o incremento da concentração inicial.

Resultados semelhantes obtiveram Zheng *et al.* (2007), em que, ao dobrar a concentração inicial dos contaminantes cobre e cádmio,



aumentou-se também a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) praticamente na mesma proporção. O aumento da quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio com o aumento da concentração inicial de contaminante foi também relatado por outros pesquisadores (PRABHU; SHOAIIBI; SRINIVASAKANNAN, 2013; SZALA *et al.*, 2015; AZOUAOU, *et al.*, 2010).

Uma das conclusões mais importantes do estudo da cinética, no entanto, conforme verificado anteriormente, foi que para todas as concentrações iniciais de benzeno e tolueno, a adsorção ocorreu rapidamente na fase inicial, já nos primeiros 20 min, atingindo a estabilidade em menos de 60 min, e nenhuma alteração apreciável foi observada para além desse tempo, o que indica a saturação dos sítios ativos disponíveis e o alcance do equilíbrio. Já no início todos os locais na superfície estavam vazios e o gradiente de concentração do soluto é relativamente elevado, o que explica a rápida adsorção inicial. Esse comportamento também foi observado em outros estudos (AZOUAOU *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2007; CARVALHO *et al.*, 2012).

Ainda que a cinética ocorra em menos de 60 min para benzeno e tolueno, a fim de garantir que o equilíbrio fosse atingido, o tempo de contato entre o adsorvente e a solução com adsorbato nos experimentos seguintes foi padronizado em 180 min.

#### 4.4.2 Cinéticas de adsorção em sistema bicomponente

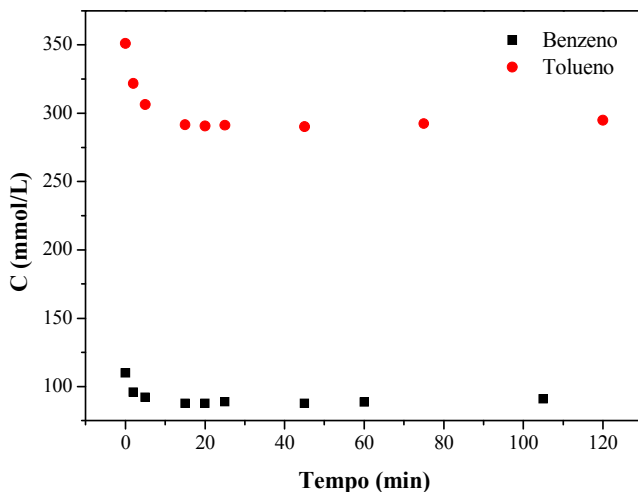
Após a análise do sistema monocomponente, fez-se o estudo bicomponente, verificando o comportamento da adsorção com a presença simultânea de benzeno e tolueno adicionados à mistura em três diferentes proporções, que são indicadas nos tópicos a seguir. Os ensaios foram realizados em *shaker* a 110 rpm, temperatura de  $23 \pm 2$  °C e tempo de 180 min.

O estudo do sistema multicomponente é importante, pois diferentes solutos presentes na solução podem aumentar mutuamente a adsorção, agir relativamente independentes ou interferir um com o outro (RUTHVEN, 1984).

##### 4.4.2.1 Tolueno presente em concentração maior

A Figura 17 indica a diminuição da concentração de benzeno e tolueno ao longo do tempo para uma concentração inicial de 1 % v/v de benzeno ( $\cong 113$  mmol/L) e 4 % v/v de tolueno ( $\cong 376$  mmol/L).

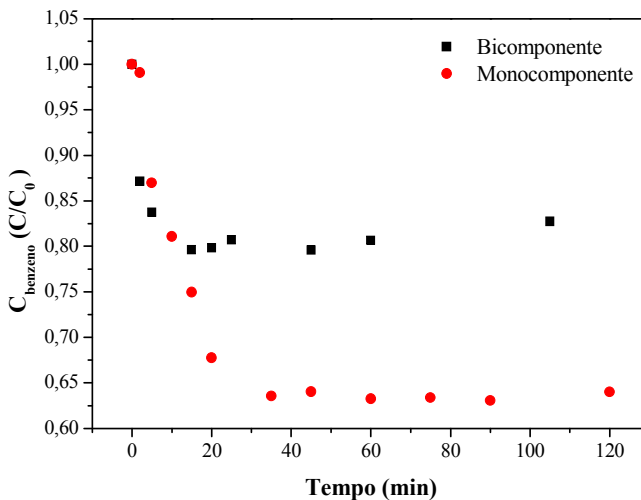
Figura 17 – Adsorção bicomponente de benzeno e tolueno pelo carvão casca de coco. Condições:  $C_{0 \text{ benzeno}} = 110 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 1 \text{ \% v/v}$ );  $C_{0 \text{ tolueno}} = 351 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 4 \text{ \% v/v}$ );  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.



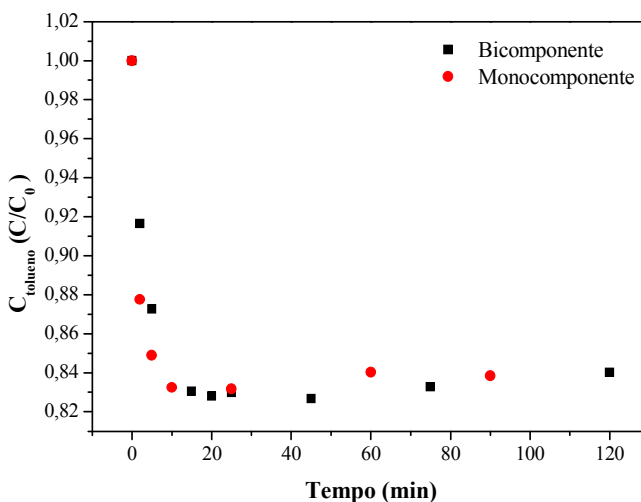
Percebe-se pelo gráfico que, como o tolueno está presente em maior quantidade na solução, um pouco mais que o dobro desse contaminante é adsorvido em relação ao benzeno. Em termos de porcentagem, no entanto, a adsorção de ambos os contaminantes é muito semelhante: cerca de 16 % de tolueno é removido, enquanto que 19 %, aproximadamente, de benzeno é adsorvido pelo carvão.

A seguir, na Figura 18, é feito um comparativo das porcentagens de contaminante adsorvido, tanto para o benzeno (a) quanto para o tolueno (b), entre as cinéticas de adsorção mono e bicomponente. A concentração inicial de benzeno ou tolueno não variou entre um sistema e outro (mono e bicomponente).

Figura 18 – Comparação entre as adsorções mono e bicomponente para benzeno (a) e tolueno (b). Condições:  $C_{0 \text{ benzeno}} \cong 113 \text{ mmol/L}$  (1 % v/v);  $C_{0 \text{ tolueno}} \cong 376 \text{ mmol/L}$  (4 % v/v);  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.



(a)



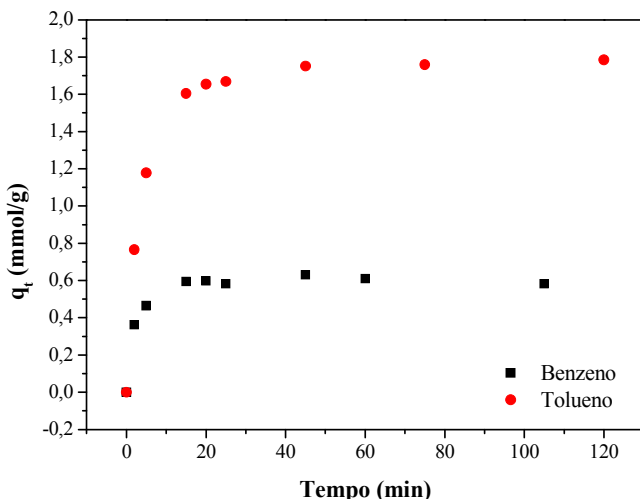
(b)

Pelo comportamento das curvas mono e bicomponente, conclui-se que para a adsorção monocomponente a remoção de benzeno foi mais lenta, porém maior. Enquanto no sistema bicomponente, foi adsorvido cerca de 19 % de benzeno, para o sistema monocomponente foi removido 36 %, praticamente o dobro. Esse era o comportamento esperado, uma vez que na adsorção bicomponente o benzeno disputa os sítios ativos com o tolueno.

No caso do tolueno, observa-se um comportamento diferente em relação ao benzeno, pois a concentração de tolueno adsorvida foi muito parecida em ambas as situações. Tanto para o sistema monocomponente, quanto para o bicomponente, a remoção foi de 16 %, aproximadamente. Isso evidencia a preferência do carvão pelo tolueno, ou seja, mesmo competindo com o benzeno em termos de sítios ativos, a adsorção de tolueno no sistema bicomponente se manteve praticamente igual à adsorção monocomponente, indicando que não houve competição expressiva pelos sítios ativos neste caso.

Na Figura 19, está representado o comportamento do  $q_t$  em função do tempo, onde se percebe que o  $q_e$  do tolueno é maior, porque está mais concentrado na mistura do que o benzeno.

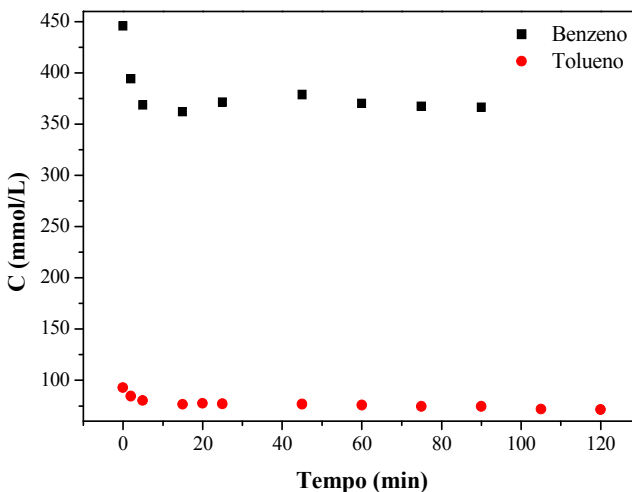
Figura 19 – Adsorção bicomponente de benzeno e tolueno pelo carvão casca de coco. Condições:  $C_{0 \text{ benzeno}} = 110 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 1 \% \text{ v/v}$ );  $C_{0 \text{ tolueno}} = 351 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 4 \% \text{ v/v}$ );  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.



#### 4.4.2.2 Benzeno presente em concentração maior

Dessa vez, inverteram-se os valores e utilizou-se 1 % v/v para o tolueno ( $\cong 94$  mmol/L) e 4 % v/v para o benzeno ( $\cong 450$  mmol/L) apenas para fins de entendimento do processo. Na Figura 20 está representada a diminuição da concentração de benzeno e tolueno ao longo do tempo.

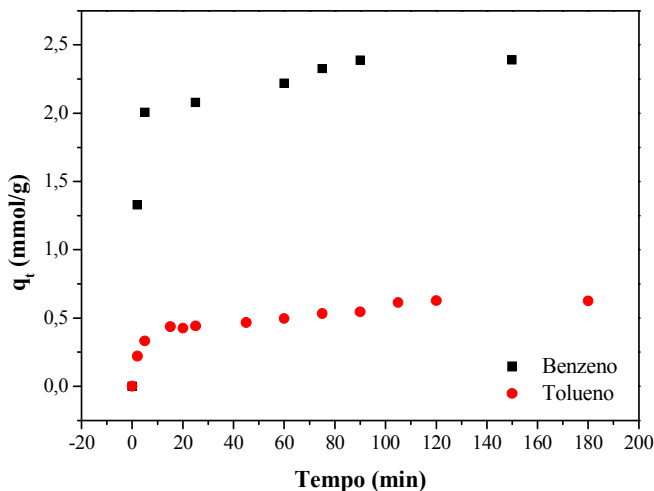
Figura 20 – Adsorção bicomponente de benzeno e tolueno pelo carvão casca de coco. Condições:  $C_{0 \text{ benzeno}} = 446$  mmol/L ( $\cong 4$  % v/v);  $C_{0 \text{ tolueno}} = 93$  mmol/L ( $\cong 1$  % v/v);  $C_{\text{adsorvente}} = 40$  g/L; 110 rpm; 23 °C.



Como era esperado, o benzeno foi adsorvido em maior quantidade do que o tolueno (três vezes mais), uma vez que está presente na mistura numa concentração bem maior. Para o benzeno a remoção foi de 17 %, enquanto que para o tolueno esse valor passa a ser 23 %. Porém, como a quantidade inicial de cada componente é diferente (benzeno é cerca de quatro vezes maior), em números absolutos adsorve-se muito mais benzeno do que tolueno.

O gráfico de  $q_t$  em função do tempo está representado na Figura 21, para o benzeno e o tolueno. Da mesma forma que anteriormente, o valor do  $q_e$  é maior para o benzeno, já que está presente na mistura em maior quantidade.

Figura 21 – Adsorção bicomponente de benzeno e tolueno pelo carvão casca de coco. Condições:  $C_0$  benzeno = 446 mmol/L ( $\cong$  4 % v/v);  $C_0$  tolueno = 93 mmol/L ( $\cong$  1 % v/v);  $C_{\text{adsorvente}}$  = 40 g/L; 110 rpm; 23 °C.



#### 4.4.2.3 Concentrações iguais de benzeno e tolueno

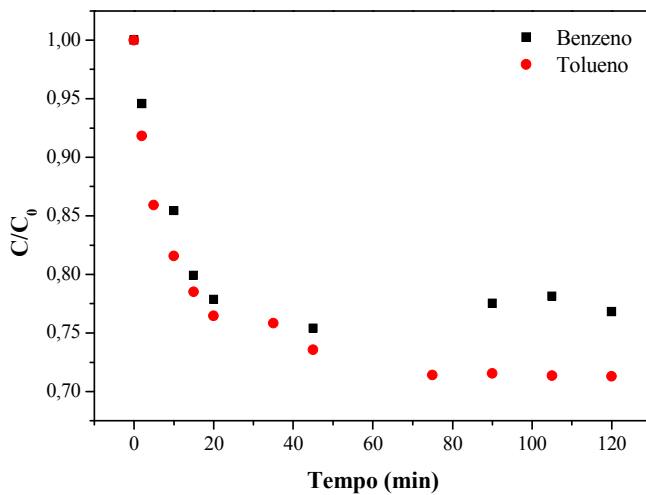
Depois de avaliar a influência que a presença de benzeno e tolueno em concentrações diferentes exerce na adsorção, fez-se um ensaio com a mesma concentração dos dois contaminantes. Para isso definiu-se como valor inicial de benzeno e tolueno aproximadamente 113 mmol/L.

A Figura 22 indica a queda na concentração dos contaminantes em porcentagem ao longo do tempo (a) e a relação entre o valor do  $q_t$  e o tempo (b) para o benzeno e o tolueno.

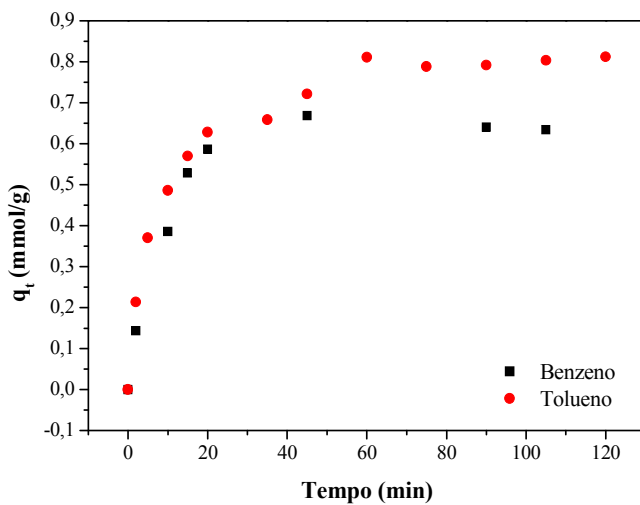
Na Figura 22-a é possível verificar que a remoção de ambos os compostos é muito parecida quando estão presentes na mistura na mesma concentração inicial. Porém, houve uma preferência na adsorção do tolueno: enquanto para o benzeno a remoção foi de cerca de 22 %, para o tolueno, esse valor chegou a 28 %, aproximadamente.

A Figura 22-b torna clara a maior afinidade do adsorvente pelo tolueno, em virtude do  $q_e$  mais alto alcançado pelo tolueno: 0,8 mmol/g. Já para o benzeno o valor do  $q_e$  foi de 0,65 mmol/g.

Figura 22 – Adsorção bicomponente de benzeno e tolueno pelo carvão casca de coco. Condições:  $C_{0 \text{ benzeno}} = 100 \text{ mmol/L}$ ;  $C_{0 \text{ tolueno}} = 99 \text{ mmol/L}$ ;  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.



(a)



(b)

Conforme os resultados obtidos neste trabalho e em estudos com efluentes aquosos utilizando esse e outros tipos de adsorventes, a preferência de adsorção é pelo tolueno, seguido pelo benzeno. Os trabalhos sobre adsorção de BTX de efluentes aquosos mencionam que a afinidade pela adsorção ocorre na seguinte ordem: xileno > tolueno > benzeno. Esse comportamento se deve, entre outros motivos, ao tamanho ou massa molecular dos compostos, em que moléculas maiores (xileno) são mais facilmente adsorvidas do que moléculas menores (benzeno) para uma estrutura química parecida (CARVALHO *et al.*, 2012; VIGNOLA, 2011; AIVALIOTI *et al.*, 2012).

Além disso, no caso de BTX em solução aquosa, parece que o composto mais solúvel e hidrofílico (benzeno) tem menor tendência em passar para a superfície do adsorvente. Então, pode-se concluir, de forma geral, que a solubilidade do soluto no solvente também reduz sua facilidade em ser adsorvido (PRABHU; SHOAIPI; SRINIVASAKANNAN, 2013).

#### 4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foi definido anteriormente que o tempo de equilíbrio para a adsorção de benzeno e tolueno na gasolina sintética, utilizando o carvão de casca de coco como adsorvente, foi de menos de 60 min. Porém, para garantir que o equilíbrio fosse atingido, foi padronizado um tempo de 180 min para o estudo das isotermas de adsorção. Os ensaios foram feitos em sistemas mono e bicomponente, em *shaker*, a 110 rpm e  $23 \pm 2$  °C, com 40 g/L de adsorvente.

O estudo das isotermas é um importante passo na investigação do processo de adsorção, pois permite identificar a relação entre as quantidades de composto adsorvido depois que o equilíbrio é alcançado (MOURA *et al.*, 2011). Além disso, a avaliação do equilíbrio termodinâmico é um indicativo do desempenho do adsorvente, pois é capaz de determinar sua capacidade máxima de adsorção.

##### 4.5.1 Isotermas de adsorção em sistema monocomponente

As concentrações iniciais de benzeno e tolueno utilizadas para determinação das isotermas monocomponentes estão apresentadas na Tabela 23, em % v/v e em mmol/L. Também estão indicadas as concentrações de equilíbrio, obtidas após os 180 min de ensaio.



Tabela 23 – Concentrações iniciais e de equilíbrio utilizadas para determinação das isotermas de adsorção monocomponente.

Benzeno			Tolueno		
$C_0$ aprox. (% v/v)	$C_0$ (mmol/L)	$C_e$ (mmol/L)	$C_0$ aprox. (% v/v)	$C_0$ (mmol/L)	$C_e$ (mmol/L)
0	0	0	0	0	0
1,0	109	67	0,5	45	19
1,4	145	101	1,0	87	53
1,6	170	119	1,5	134	98
1,8	200	140	2,0	174	129
3,0	321	260	2,5	225	173
3,5	384	319	3,0	266	210
4,0	442	362	4,0	349	290
-	-	-	4,5	389	330

Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich através do *software OriginPro 8*, conforme Figuras 23 e 24 para benzeno e tolueno, respectivamente. Os parâmetros de equilíbrio estão na Tabela 24.

Figura 23 – Isoterma de adsorção monocomponente para o benzeno pelo carvão de casca de coco. Condições:  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.

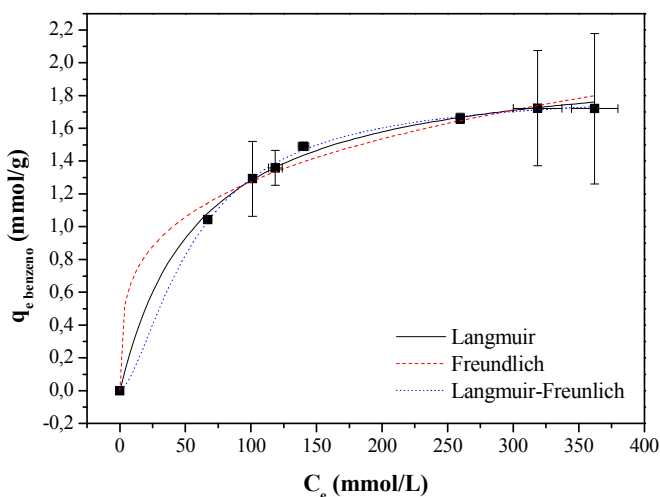


Figura 24 – Isoterma de adsorção monocomponente para o tolueno pelo carvão de casca de coco. Condições:  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.

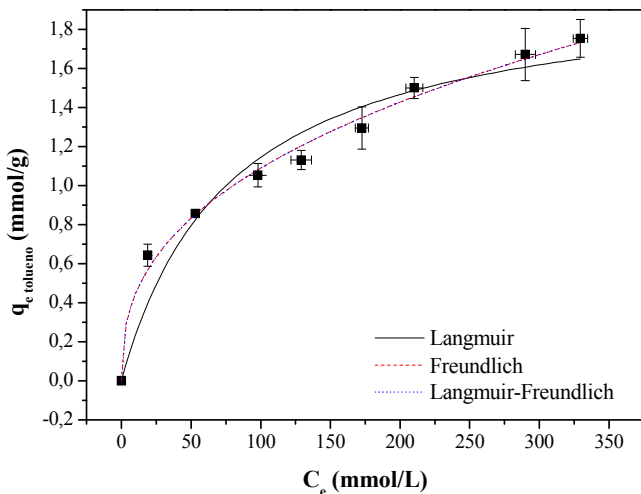


Tabela 24 – Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para a isoterma de adsorção monocomponente de benzeno e tolueno (valor  $\pm$  erro padrão).

Modelo	Parâmetro	Composto	
		Benzeno	Tolueno
Langmuir	$q_L$ (mmol/g)	$2,05 \pm 0,04$	$2,04 \pm 0,19$
	$K_L$ (L/mmol)	$0,017 \pm 0,001$	$0,013 \pm 0,004$
	$R^2$	0,996	0,946
Freundlich	$n$	$3,74 \pm 0,38$	$2,57 \pm 0,15$
	$K_F$ (mmol $^{1-1/n}$ L $^{1/n}$ /g)	$0,37 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,02$
	$R^2$	0,984	0,992
Langmuir-Freundlich	$q_{LF}$ (mmol/g)	$1,83 \pm 0,03$	(erro)
	$K_{LF}$ (L/g)	$0,002 \pm 0,001$	$0,0008 \pm 0,0538$
	$n_{LF}$	$0,65 \pm 0,05$	$2,56 \pm 0,95$
	$R^2$	0,999	0,990

Comparando o comportamento das isotermas das Figuras 23 e 24 com a Figura 1 do Capítulo 2, percebe-se que todas são favoráveis. Os valores de  $R^2$  também foram bastante satisfatórios para todos os modelos, indicando bons ajustes aos dados experimentais.

Através do Teste F, para o benzeno  $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$ ; portanto, existe diferença estatística entre os três modelos e o que melhor se ajusta é o de Langmuir-Freundlich, pois apresenta melhor  $R^2$ . Já no caso do tolueno, há diferença estatística entre os modelos de Langmuir e Freundlich e o de Langmuir e Langmuir-Freundlich, porém não há distinção entre os modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich. Os que melhor se ajustam por conterem o melhor  $R^2$  são os dois últimos modelos citados. Porém, por apresentar um erro no cálculo do  $q_{LF}$ , considera-se que o modelo mais apropriado para o tolueno é o de Freundlich.

A equação de Freundlich é baseada na adsorção sobre superfícies heterogêneas em multicamadas, o que quer dizer que os sítios de adsorção têm diferentes afinidades pelo adsorbato. Por isso, os sítios com maiores forças atrativas são ocupados primeiro (VIDAL *et al.*, 2012; AIVALIOTI; VAMVASAKIS; GIDARAKOS, 2010; CARVALHO *et al.*, 2012).

Valores de  $n$  entre 1 e 10 indicam que a adsorção é um fenômeno favorável, o que foi observado para ambos os compostos avaliados, um pouco mais para o benzeno. Valores acima de 10 indicam comportamento não-reversível da isoterma de adsorção. Esta equação, porém, não fornece nenhuma informação sobre a capacidade máxima de adsorção, ao contrário do que acontece com o modelo de Langmuir (AZOUAOU *et al.*, 2010; VIDAL *et al.*, 2012; ONG *et al.*, 2014).

Na isoterma de Langmuir, por outro lado, assume-se que a adsorção ocorre em sítios homogêneos específicos dentro do adsorvente e não há interação significativa entre os adsorbatos. Nesse caso, o adsorvente é saturado depois que uma camada de moléculas adsorvidas é formada na superfície do adsorvente (MOURA *et al.*, 2011).

Para efeito de comparação, observa-se que as capacidades máximas de adsorção do benzeno e do tolueno para a isoterma de Langmuir ficaram muito próximas, ou seja, 2,05 mmol/g para o benzeno e 2,04 mmol/g para o tolueno. Este comportamento se assemelha à maioria dos estudos indicados na Tabela 7 do Capítulo 2, em que vários valores de capacidade de adsorção para sistema monocomponente ficaram um pouco maiores para o benzeno, porém muito próximo dos valores para o tolueno. Assim, mesmo que o solvente nesta dissertação seja o iso-octano e não a água (exercendo uma influência diferente nas solubilidades dos compostos), os resultados são semelhantes.

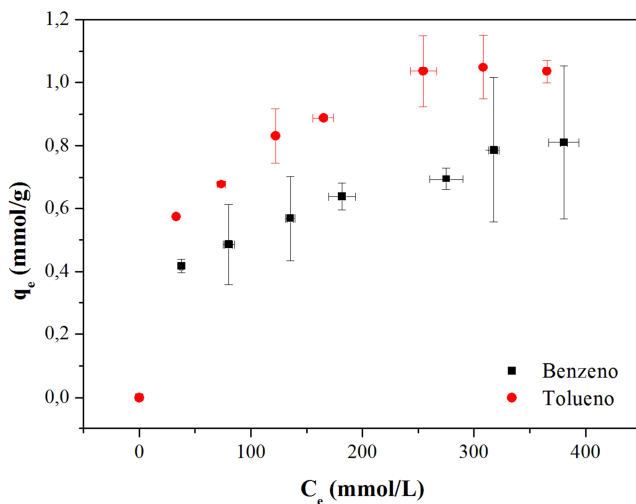
### 4.5.2 Isotermas de adsorção em sistema bicomponente

As concentrações iniciais e de equilíbrio, após 180 min, para o benzeno e tolueno em sistema bicomponente estão apresentadas na Tabela 25 e as isotermas bicomponentes estão na Figura 25.

Tabela 25 – Concentrações iniciais e de equilíbrio utilizadas para determinação das isotermas de adsorção bicomponente.

$C_0$ aprox. (mmol/L)	Benzeno		Tolueno	
	$C_0$ (mmol/L)	$C_e$ (mmol/L)	$C_0$ (mmol/L)	$C_e$ (mmol/L)
0	0	0	0	0
56	54	38	56	33
113	95	80	97	74
169	157	135	154	122
225	196	182	192	165
338	293	275	283	254
394	343	318	345	308
450	401	381	400	365

Figura 25 – Isoterma de adsorção bicomponente para benzeno e tolueno pelo carvão de casca de coco. Condições:  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.



Na mistura bicomponente, observa-se novamente a preferência do carvão vegetal de casca de coco pelo tolueno. Enquanto que para o benzeno o valor máximo adsorvido é de 0,8 mmol/g, para o tolueno foi obtido 1,05 mmol/g, aproximadamente.

A Figura 26 apresenta a isoterma de adsorção obtida para a mistura bicomponente para benzeno (a) e tolueno (b), bem como o ajuste dos dados experimentais aos modelos para misturas de Langmuir e Langmuir-Freundlich, simplesmente utilizando as equações para misturas apresentadas no Capítulo 2.

Observando-se a Figura 26, percebe-se que o tipo de ajuste utilizado para os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich aos dados experimentais não foi apropriado, o que pode ter ocorrido devido ao uso dos dados monocomponentes no ajuste bicomponente. A mesma falta de ajuste foi obtida por Vignola (2011) e Luz (2012). Segundo Luz (2012), estes desvios podem ser atribuídos a efeitos interativos e competitivos dos dois contaminantes pela superfície do sólido.

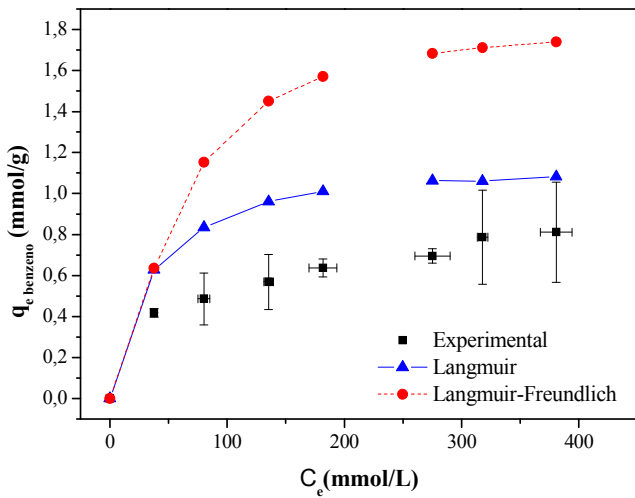
Para o uso correto dos modelos de isoterma para misturas é preciso, portanto, um estudo mais aprofundado. Isso porque na adsorção binária, os sítios ativos são ocupados por dois tipos de moléculas que competem entre si e a cobertura total da superfície não deve exceder a monocamada. Neste caso, é necessário utilizar os dados monocomponentes e a energia livre de Gibbs para obter parâmetros multicomponentes, que devem ser inseridos nas equações de mistura, o que poderá ser feito em trabalhos futuros (ONG *et al.*, 2014).

Na Figura 27 (a e b) é apresentada a comparação das isotermas mono e bicomponente para o benzeno e tolueno, respectivamente. Verifica-se que nas isotermas bicomponente a capacidade de adsorção para ambos os contaminantes foi menor em relação ao ensaio monocomponente, conforme era esperado. Esse comportamento também foi verificado por Carvalho *et al.* (2012), cujas avaliações experimentais para o sistema multicomponente indicam eficiências de remoção mais baixas do que as obtidas pelo sistema monocomponente.

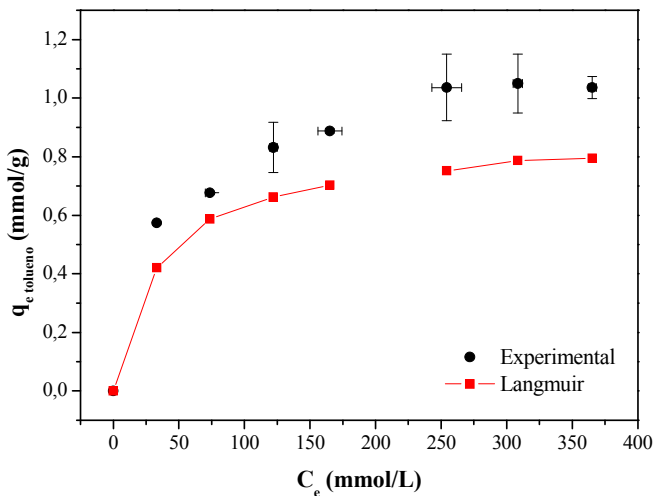
Podem-se também observar nos gráficos da Figura 27 que o benzeno influencia negativamente na adsorção do tolueno e vice-versa, pois na mistura há uma competição pelo sítio ativo do carvão ativado, fato também verificado por Luz (2012).

Portanto, a partir dos ensaios de equilíbrio termodinâmico percebe-se que em sistemas monocomponentes a capacidade máxima de adsorção para o benzeno e tolueno é parecida. Porém, para sistema bicomponente, nota-se uma adsorção superior do tolueno em relação ao benzeno, evidenciando a afinidade do carvão por este composto.

Figura 26 – Isoterma de adsorção bicomponente para benzeno (a) e tolueno (a) pelo carvão vegetal de casca de coco. Ajuste ao modelo de Langmuir (—) e de Langmuir-Freundlich (---). Condições:  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.

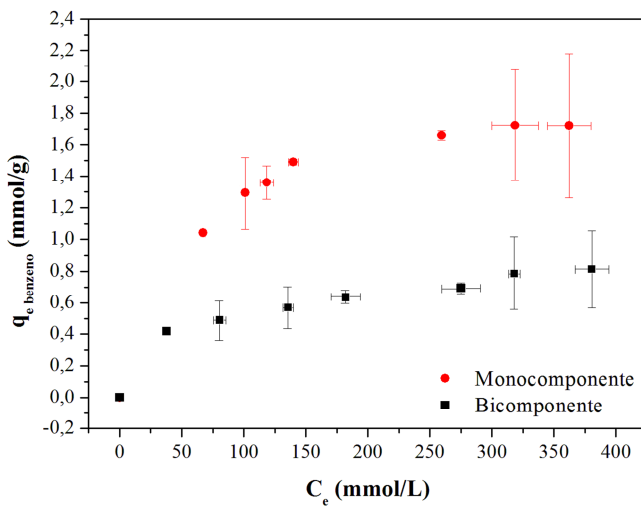


(a)

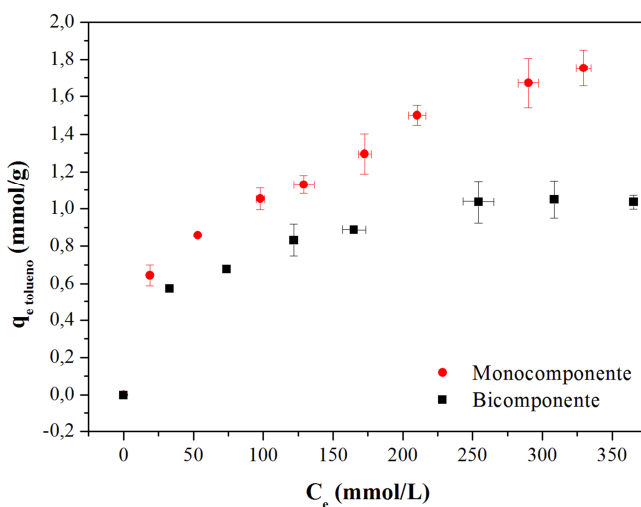


(b)

Figura 27 – Isotermas de adsorção mono e bicomponente para benzeno (a) e tolueno (a) pelo carvão de casca de coco. Condições:  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.



(a)



(b)

Outros estudos sobre remoção de BTX de efluentes aquosos também apontam que a afinidade pelo composto tolueno é maior em relação ao benzeno (PRABHU; SHOAIBI; SRINIVASAKANNAN, 2013; LU; SU; HU, 2008; VIDAL *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2014; SZALA *et al.*, 2015).

Portanto, a capacidade de adsorção de um adsorvente por um adsorbato depende das propriedades de ambos. Conclui-se novamente que essa preferência por um ou outro composto ocorre porque as diferenças de massa molecular, solubilidade ou forma fazem com que algumas moléculas se liguem mais fortemente à superfície do que outro, ou, em outros casos que não este estudo, porque os poros são demasiadamente pequenos para admitir as moléculas maiores. Outro fator que pode contribuir é a polaridade: sendo o carvão apolar, o mesmo possui maior afinidade com o tolueno, cuja estrutura é mais apolar do que a do benzeno (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; PRABHU; SHOAIBI; SRINIVASAKANNAN, 2013).

#### 4.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO E REÚSO DO ADSORVENTE

A reutilização de um adsorvente é um fator importante, pois permite uma redução no custo de tratamento e na geração de resíduos (VIDAL *et al.*, 2012). A regeneração do adsorvente pode então ser realizada obtendo o adsorbato em forma concentrada ou quase puro (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

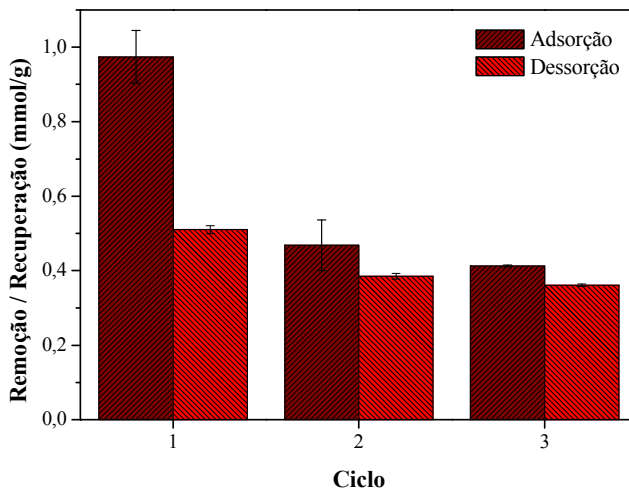
##### 4.6.1 Dessorção com solvente

Na Figura 28 são apresentados os resultados obtidos para os três ciclos na adsorção/dessorção de benzeno (a) e tolueno (b). Os ensaios foram feitos com 40 g/L de carvão vegetal de casca de coco, em *shaker*, sob agitação de 110 rpm, temperatura de  $23 \pm 2$  °C e tempo de equilíbrio de 180 min.

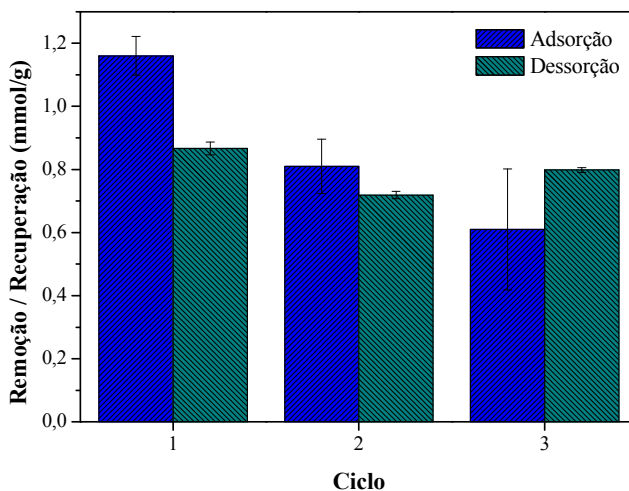
Cada ciclo de adsorção monocomponente envolveu o processo de adsorção com um sistema contendo iso-octano e 1 % v/v de benzeno ( $\cong 113$  mmol/L), e outro com iso-octano adicionado de 4 % v/v de tolueno ( $\cong 376$  mmol/L), que são as concentrações encontradas na gasolina comercial. Já nos ciclos de dessorção, o adsorvente, após filtrado e seco, era colocado em 50 mL de etanol anidro.



Figura 28 – Quantidade de benzeno (a) e tolueno (b) removido ou recuperado nos três ciclos de adsorção/dessorção utilizando etanol como solvente na dessorção. Condições:  $C_{0 \text{ benzeno}} = 94 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 1 \%$  v/v);  $C_{0 \text{ tolueno}} = 343 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 4 \%$  v/v);  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.



(a)



(b)

Para o benzeno, observa-se que no primeiro ciclo de dessorção houve praticamente 50 % de recuperação do contaminante que havia sido adsorvido. No segundo ciclo quase todos os sítios ativos que haviam sido desocupados foram preenchidos novamente com benzeno. Dessa quantidade readsorvida no segundo ciclo, cerca de 80% foi recuperada novamente na dessorção. Por fim, no terceiro ciclo de adsorção, da mesma forma que antes, observa-se que os mesmos sítios ativos que foram liberados foram ocupados novamente pelo contaminante. Na terceira dessorção, também uma parcela alta foi recuperada, em torno de 87 % do que havia sido adsorvido nesta etapa.

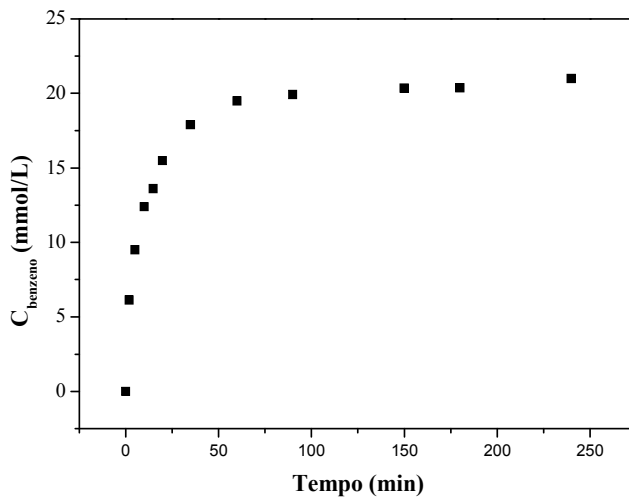
Para o tolueno, após a primeira adsorção, uma grande quantidade de contaminante foi dessorvida, em torno de 75 %. No segundo ciclo, quase todos os sítios que haviam sido desocupados anteriormente foram preenchidos novamente, e a dessorção foi novamente eficiente, pois cerca de 89 % foi recuperado. No terceiro ciclo, a quantidade de tolueno adsorvido caiu mais um pouco, sendo que a dessorção foi bastante alta. No gráfico, o que foi dessorvido ultrapassou a quantidade adsorvida, porém nesse caso houve algum desvio experimental ou de leitura.

A capacidade de dessorção obtida foi satisfatória, mesmo havendo uma diminuição ao longo dos ciclos, o que é esperado devido ao efeito acumulativo dos compostos adsorvidos no carvão, já que o processo de dessorção não foi completo.

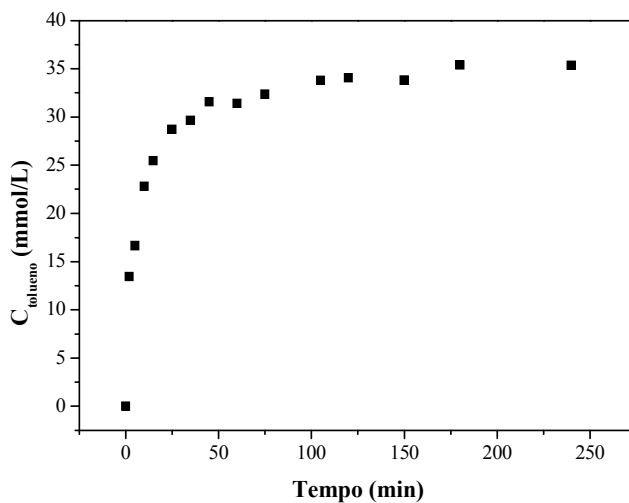
Na Figura 29, pode-se verificar a cinética de dessorção do benzeno (a) e do tolueno (b) por ação do etanol durante o primeiro ciclo, representado pela quantidade de contaminante na fase líquida em função do tempo, sendo o inverso das cinéticas de adsorção. Em torno de 60 min o equilíbrio já é alcançado para o benzeno, enquanto que para o tolueno o equilíbrio é atingido depois de 120 min, provavelmente porque a quantidade de tolueno adsorvido no primeiro ciclo foi maior que a do benzeno. A dessorção também foi mais rápida para o benzeno nos estudos de Vignola (2011).

Após o estudo da dessorção em sistema monocomponente, fez-se a análise em sistema bicomponente, utilizando também 1 % v/v ( $\cong$  113 mmol/L) de benzeno e 4 % v/v ( $\cong$  376 mmol/L) de tolueno na mesma mistura. Os resultados estão na Figura 30-a. A Figura 30-b representa a cinética de dessorção bicomponente para o benzeno e o tolueno, utilizando etanol.

Figura 29 – Cinética de dessorção para o benzeno em etanol. Condições:  $C_{0\text{ benzeno}} = 94\text{ mmol/L}$  ( $\cong 1\% \text{ v/v}$ );  $C_{0\text{ tolueno}} = 343\text{ mmol/L}$  ( $\cong 4\% \text{ v/v}$ );  $C_{\text{adsorvente}} = 40\text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.

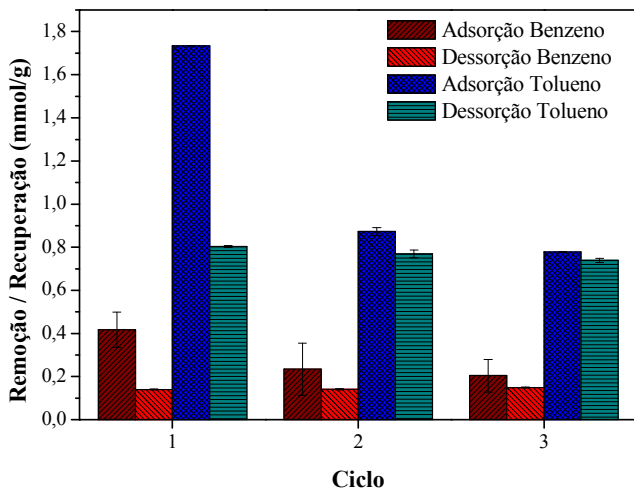


(a)

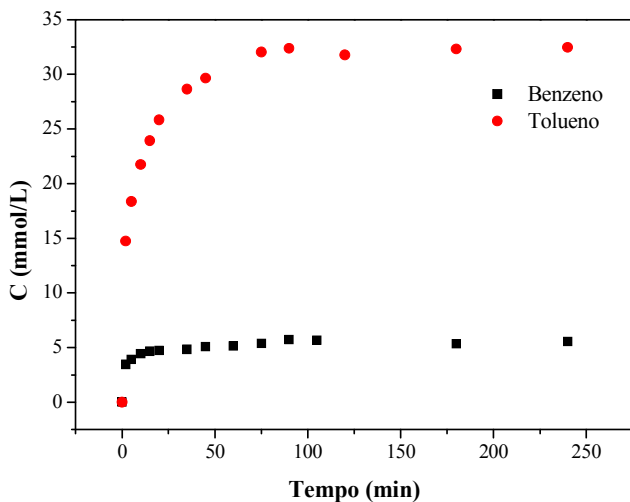


(b)

Figura 30 – Quantidade de benzeno e tolueno removido ou recuperado nos três ciclos de adsorção/dessorção (a) e cinética de dessorção bicomponente (b) utilizando etanol para dessorção. Condições:  $C_{0 \text{ benzeno}} = 90 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 1 \%$  v/v);  $C_{0 \text{ tolueno}} = 303 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 4 \%$  v/v);  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.



(a)



(b)

Na adsorção/dessorção bicomponente, observa-se que a porcentagem de contaminante dessorvido no primeiro ciclo caiu um pouco em relação ao estudo monocomponente. Para o benzeno, por exemplo, a recuperação foi de 50 % para monocomponente e 34 % para bicomponente. Já para o tolueno, era 75 % e agora ficou em 46 %. Esse comportamento é o esperado, pois no sistema bicomponente há dois contaminantes que concorrem entre si na disputa pelo sítio ativo ou na dessorção.

Nos segundo e terceiro ciclos, pode-se dizer que, tanto para o benzeno quanto para o tolueno, grande parte do que havia sido dessorvido foi adsorvido novamente no ciclo subsequente. A dessorção também foi bastante efetiva nesses ciclos chegando a valores como 95 % para o tolueno e 73 % para o benzeno. Isso indica que o processo de adsorção/dessorção ocorre sempre nos mesmos tipos de grupos funcionais do carvão, sendo que outros grupos adsorvem o adsorbato no primeiro ciclo e não o liberam mais nos ciclos subsequentes.

#### **4.6.2 Dessorção por aquecimento**

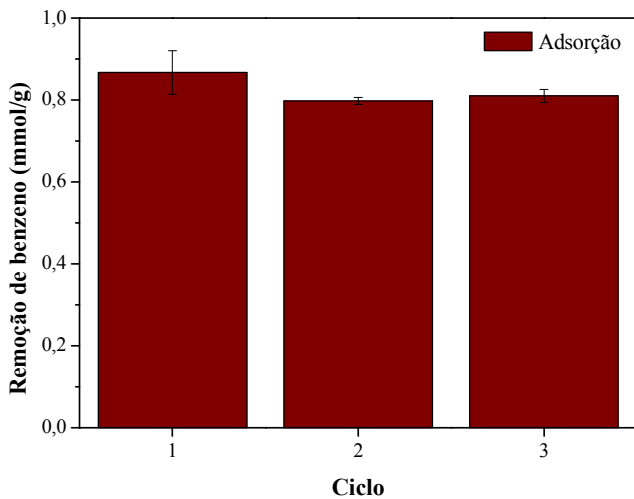
Os ensaios de dessorção por aquecimento seguiram ciclos de adsorção feitos sob as mesmas condições anteriores, ou seja, agitação de 110 rpm, temperatura de  $23 \pm 2$  °C, 40 g/L de adsorvente e tempo de ensaio de 180 min. Nos ciclos de dessorção, o carvão era filtrado e colocado em mufla a 300 °C por 90 min, pois temperaturas mais altas podem causar a degradação do adsorvente (VIDAL *et al.*, 2012).

A Figura 31 indica a quantidade de benzeno (a) e tolueno (a) removido nos três ciclos de adsorção, seguido por dessorção com alta temperatura.

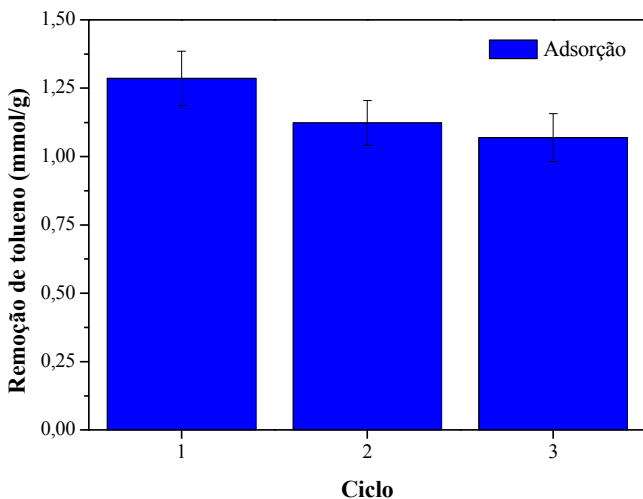
Para ambos os compostos pode-se concluir que a dessorção em mufla foi bastante eficiente, uma vez que no segundo ou terceiro ciclo, a quantidade adsorvida foi apenas um pouco menor que aquela adsorvida no primeiro ciclo. Acredita-se assim, que a porcentagem de adsorbato dessorvido tenha alcançado valores de 90 a 95 %.

O mesmo ensaio foi feito para o sistema bicomponente, com benzeno e tolueno presentes em 1 % v/v ( $\cong$  113 mmol/L) e 4 % v/v ( $\cong$  376 mmol/L), respectivamente, em iso-octano. Os resultados estão na Figura 32.

Figura 31 – Quantidade de benzeno (a) e tolueno (b) removido nos três ciclos de adsorção utilizando aquecimento no processo de dessorção. Condições:  $C_{0 \text{ benzeno}} = 90 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 1 \text{ \% v/v}$ );  $C_{0 \text{ tolueno}} = 309 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 4 \text{ \% v/v}$ );  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.

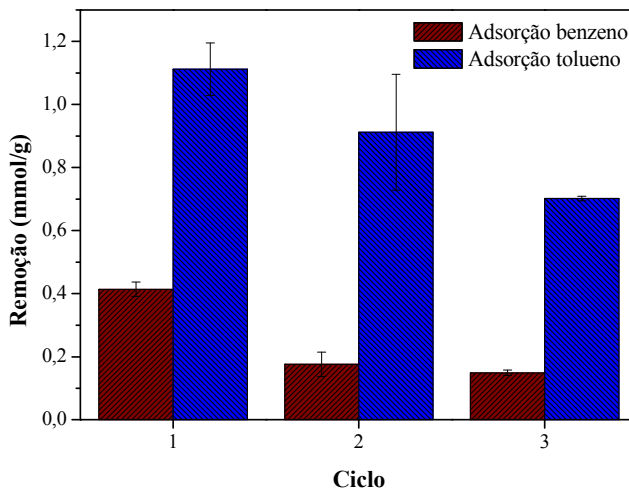


(a)



(b)

Figura 32 – Quantidade de benzeno e tolueno removido nos três ciclos de adsorção/dessorção bicomponente utilizando aquecimento no processo de dessorção. Condições:  $C_{0 \text{ benzeno}} = 105 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 1 \%$  v/v);  $C_{0 \text{ tolueno}} = 313 \text{ mmol/L}$  ( $\cong 4 \%$  v/v);  $C_{\text{adsorvente}} = 40 \text{ g/L}$ ; 110 rpm; 23 °C.



No sistema bicomponente, para ambos os contaminantes avaliados, a quantidade adsorvida no ciclo subsequente foi menor em relação ao anterior, se comparado com o sistema monocomponente. Esse comportamento é coerente por se tratar de dois compostos disputando os sítios ativos do adsorvente.

Portanto, ambos os processos de dessorção, pela utilização de solvente ou através de aquecimento, provaram ser eficientes. O processo de aquecimento é mais agressivo e, por isso, promoveu uma dessorção maior já que no segundo e terceiro ciclo de adsorção, a quantidade adsorvida foi maior em relação à dessorção com solvente. Porém, há algumas vantagens e desvantagens para os dois casos, que devem ser avaliadas e estão apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26 – Vantagens e desvantagens dos processos de dessorção por solvente e por aquecimento.

<b>Processo</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Dessorção por solvente	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não há perdas do contaminante para o meio ambiente;</li> <li>- Pode-se variar a quantidade de solvente dependendo da quantidade de contaminante a ser dessorvido.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Geração de um novo efluente a ser tratado, que é o solvente mais o contaminante removido;</li> <li>- O tempo de remoção depende do tempo de equilíbrio próprio de cada contaminante/adsorvente.</li> </ul>
Dessorção por aquecimento	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Remoção quase completa do contaminante adsorvido, por ser um processo mais agressivo;</li> <li>- A duração de remoção é geralmente de 90 min, independentemente da quantidade e tipo de contaminante.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pode haver perdas do contaminante para o meio ambiente, pois o mesmo é evaporado;</li> <li>- Alto consumo de energia pela mufla.</li> </ul>

É importante citar que, como o processo com a mufla envolve uma possível liberação dos compostos no meio ambiente, é preciso a instalação de filtros na saída dos gases da mufla para que os mesmos não gerem poluição. É necessário, portanto, avaliar os prós e contras de cada processo de dessorção e verificar a finalidade que se quer para escolher o mais adequado às necessidades.



## 5 CONCLUSÕES

Este estudo possibilitou avaliar a capacidade de remoção de benzeno e tolueno presentes na gasolina automotiva sintética, visando à aplicação do processo no tratamento deste importante derivado do petróleo, de forma a minimizar os problemas de saúde entre a população em virtude da inalação desses compostos tóxicos. A importância deste trabalho se torna ainda maior, uma vez que na literatura praticamente não há estudos envolvendo a adsorção de BTX de meios não aquosos.

A etapa inicial, que compreendia a validação do método de análise cromatográfica, foi de grande valia para fornecer credibilidade ao método, de modo a tornar os resultados mais exatos e confiáveis. Atualmente a validação de um método é essencial para qualquer laboratório, pois dá robustez e valoriza o estudo. Os ensaios com os adsorventes, por sua vez, permitiram determinar as melhores condições para o estudo em relação ao tipo de carvão e a sua razão sólido-líquido. O adsorvente que forneceu um melhor resultado foi o carvão ativado de casca de coco, na concentração de 40 g/L, um valor relativamente alto devido às altas concentrações de adsorbatos presentes na gasolina comercial, removendo 1,1 mmol/g de benzeno e 1,8 mmol/g de tolueno.

As caracterizações do carvão de casca de coco indicaram que este adsorvente é repleto de poros das mais variadas formas e com grande área superficial, o que favorece a adsorção. Além disso, possui caráter básico, favorecendo a adsorção em soluções levemente ácidas, como foi o caso estudado. Carvões básicos são também hidrofóbicos, tendo afinidade por compostos orgânicos, como o benzeno e o tolueno, e impedindo a adsorção de água, o que pode obstruir os poros. Esse adsorvente se liga aos compostos estudados provavelmente por atração entre seus grupos carbonílicos e o anel aromático do adsorbato.

As cinéticas de adsorção mono e bicomponente indicaram que a transferência da fase líquida para a sólida dos compostos benzeno e tolueno ocorre rapidamente na etapa inicial, em que a diferença de concentração entre as fases é grande, atingindo o equilíbrio em menos de 60 min, o que facilitaria um processo em escala industrial, através da utilização de colunas de leito fixo em série, até a remoção completa dos contaminantes. A avaliação em relação a diferentes concentrações iniciais de contaminante indicou que essa variação exerce influência na quantidade adsorvida, sendo que quanto maior o teor de benzeno ou tolueno inicial, maior o  $q_e$ . Em relação aos modelos aos quais os dados cinéticos foram ajustados observou-se que, ou não havia diferença estatística entre eles ou o de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor.

A taxa de adsorção ( $k$ ) decresce com o aumento da concentração inicial para o benzeno e aumenta com o crescimento da concentração inicial para o tolueno, sendo que quanto maior o valor de  $k$ , mais rápida a adsorção ocorre e menor é o tempo de equilíbrio. Na cinética bicomponente, para concentrações iniciais iguais de benzeno e tolueno, a quantidade adsorvida foi de 0,65 mmol/g e 0,8 mmol/g, respectivamente, indicando a preferência do carvão pelo tolueno.

No estudo das isotermas de adsorção monocomponentes, verificou-se que para o benzeno o ajuste foi mais adequado ao modelo de Langmuir-Freundlich e para o tolueno, ao de Freundlich. Porém, para efeitos comparativos, pelo modelo de Langmuir as capacidades máximas de adsorção do benzeno e tolueno foram 2,05 mmol/g e 2,04 mmol/g, respectivamente, muito parecidas. Contudo, na isoterma bicomponente, percebeu-se claramente a maior afinidade do carvão pelo tolueno. Enquanto que para o benzeno, o valor máximo adsorvido foi de 0,8 mmol/g, para o tolueno foi obtido 1,05 mmol/g, aproximadamente. Esse mesmo comportamento foi mencionado por outros trabalhos da literatura e pode ser atribuído à polaridade e massa molar dos compostos: o tolueno é mais apolar e possui maior massa molar.

Nos testes de dessorção para reutilização do carvão, os processos com a utilização de etanol e de aquecimento para recuperação dos contaminantes se mostraram eficientes. Para a dessorção com etanol, recuperou-se no primeiro ciclo 50 % de benzeno e 75 % de tolueno que haviam sido adsorvidos. Para os ciclos subsequentes, esses valores caíram um pouco devido ao efeito acumulativo dos compostos adsorvidos no carvão. O processo de dessorção com a utilização de aquecimento, por sua vez, foi mais agressivo e promoveu uma maior dessorção ( $\cong 90$  %). Porém, é necessário avaliar para cada processo as vantagens e desvantagens a fim de optar pelo método mais adequado.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos e a fim de dar continuidade e complementar este estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

- Avaliar a adsorção de BTX em amostra de gasolina real;
- Utilizar modificações químicas do carvão a fim de aumentar sua capacidade de adsorção ou testar impregnações com surfactantes;
- Estudar o efeito da temperatura no comportamento da adsorção;
- Realizar uma simulação em *software* apropriado;
- Continuar os estudos utilizando sistema contínuo em colunas de leito fixo, visando à aplicação do processo em escala industrial.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Rio de Janeiro, 2013.

AIVALIOTI, M.; PAPOULIAS, P.; KOUSAITI, A.; GIDARAKOS, E. **Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite**. Journal of Hazardous Materials. v. 207–208(0), p. 117-127, 2012.

AIVALIOTI, M.; VAMVASAKIS, I; GIDARAKOS, E. **BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite**. Journal of Hazardous Materials. v. 178(1–3), p. 136-143, 2010.

AL-DURI, B.; McKAY, G. **Pore diffusion: Dependence of the effective diffusivity on the initial sorbate concentration in single and multisolute batch adsorption systems**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. v. 55(3), p. 245-250, 1992.

ALPHACARBO. Boletim técnico carvão ativado granulado 8x30. 2013.

ARCURI, A. S. A.; CARDOSO, L. M. N. (Org.). **Acordo e legislação sobre o benzeno: 10 anos**. São Paulo: Fundacentro, 2005.

ASSIS, J. C. R.; JAEGER, H. V.; ALMEIDA, S. Q.; TEIXEIRA, L. S. G.; PONTES, L. A. M.; SOBRINHO, E. V.; GUIMARÃES, P. R. B.; VIANNA, R. F. **Caracterização dos principais componentes da gasolina automotiva através de cromatografia gasosa**. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS. Salvador, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6923: Carvão vegetal – Amostragem e preparação da amostra**. 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8289: Carvão mineral – Determinação do teor de cinzas**. 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8290: Carvão mineral – Determinação do teor de matérias voláteis.** 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8292: Preparação de amostra de carvão mineral para análise e ensaios – Procedimento.** 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 8293: Carvão mineral – Determinação de umidade.** 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15289: Gasolina – Determinação de benzeno e tolueno por cromatografia em fase gasosa.** Rio de Janeiro, 2005.

AZOUAOU, N.; SADAOU, Z.; DJAAFRI, A.; MOKADDEM, H. **Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics.** Journal of Hazardous Materials. v. 184(1–3), p. 126-134, 2010.

CARBOMAFRA. Boletim técnico carvão ativado 119 granulado. 2010.

CARBOMAFRA. **Carvão ativado.** Disponível em: <<http://www.carbomafra.com.br/produtos.htm>>. Acesso em: 14 mai. 2014.

CARVALHO, M. N.; MOTTA, M.; BENACHOUR, M.; SALES, D. C. S.; ABREU, C. A. M. **Evaluation of BTEX and phenol removal from aqueous solution by multi-solute adsorption onto smectite organoclay.** Journal of Hazardous Materials. v. 239–240(0), p. 95-101, 2012.

CECHINEL, M. A. P. **Aplicação de processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CHIANG, A. S. T.; LEE, C. K.; WU, F. Y. **Theory of adsorbed solutions: analysis of one-dimensional systems.** Journal American Chemical Engineering, v. 42(8), p. 2155-2161, 1996.

CHIANG, Y. C.; CHIANG, P. C.; CHANG, E. **Comprehensive approach to determining the physical properties of granular activated carbons**. *Chemosphere*. v. 37(2), p. 237-247, 1998.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CORRÊA, O. L. S. **Petróleo: noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

CORREA, S. M.; ARBILLA, G.; MARQUES, M. R. C.; OLIVEIRA, K. M. P. G. **The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere**. *Atmospheric Pollution Research*. p. 163-169, 2012.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. **Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 214(1-3), p. 181-193, 2003.

DANIEL, C. I. L. **Remoção do fenol em solução aquosa por adsorção em carvão ativado**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2009.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 40, de 25 de outubro de 2013**. Trata da regulamentação das especificações das gasolinas de uso automotivo, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 3/2013. Brasília, 2013.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO. Ministro de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria MAPA nº 105 de 28/02/2013**. Trata da fixação em vinte e cinco por cento o percentual obrigatório de adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina. Brasília, 2013.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 3. th. New Jersey: Prentice-Hall India, 2009.

FOONG, T. M.; MORGANTI, K. J.; BREAR, M. J.; SILVA, G.; YANG, Y.; DRYER, F. L. **The octane numbers of ethanol blended with gasoline and its surrogates**. *Fuel*. v. 115(0), p. 727-739, 2014.

FOUST, A. L. *et al.* **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FUENTE, E.; MENÉNDEZ, J. A.; SUÁREZ, D.; MONTES-MORÁN, M. A. **Basic surface oxides on carbon materials: A global view**. *Langmuir*. v. 19(8), p. 3505-3511, 2003.

GHIACI, M.; ABBASPUR, A.; KIA, R., SEYEDEYN-AZAD, F. **Equilibrium isotherm studies for sorption of benzene, toluene and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41**. *Separation and Purification Technology*. v. 40, p. 217-229, 2004.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO<sub>3</sub> e uma investigação sobre o Método de Boehm**. Dissertação – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

HACKBARTH, F. V.; VILAR, V. J. P.; SOUZA, G. B.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. **Benzene, toluene and o-xylene (BTX) removal from aqueous solutions through adsorptive processes**. *Adsorption*. v.20, p. 577-590, 2014.

HO, Y. S.; McKAY, G. **The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat**. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 76(4), p. 822-827, 1998.

HORNER, D. J. **Adsorption of selected herbicides from water using activated carbon and polymeric adsorbents**. 1999. Tese – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Loughborough University, 1999.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. 2007.

KIM, S. H. **Removal of BTX using granular octyl-functionalized mesoporous silica nanoparticle**. *International Biodeterioration & Biodegradation*. v. 95, Part A(0), p. 219-224, 2014.

- KNOP, V.; PERA, C.; DUFFOUR, F. **Validation of a ternary gasoline surrogate in a CAI engine.** *Combustion and Flame.* v. 160(10), p. 2067-2082, 2013.
- KOH, S. M; DIXON, J. B. *Applied Clay Science.* v. 18, p. 111-122, 2001.
- LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa.** São Carlos: Acta, 1993.
- LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análises.** São Carlos: RiMa, 2004.
- LAGERGREN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances.** *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens.* v. 24(4), p. 1-39, 1898.
- LAREDO, G. C.; CASTILLO, J.; ARMENDARIZ-HERRERA, H. **Benzene reduction in gasoline by alkylation with olefins: Effect of the experimental conditions on the product selectivity.** *Applied Catalysis A: General.* v. 384(1-2), p. 115-121, 2010.
- LI, Y; GUPTA, G. **Adsorption of hydrocarbons by clay minerals from gasoline.** *Journal of Hazardous Materials.* v. 38, p. 105-112, 1994.
- LIN, S. H.; HUANG, C. Y. **Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins.** *Journal of Hazardous Materials.* v. 70(1-2), p. 21-37, 1999.
- LIU, H. C.; AVEDISIAN, C. T. **A comparison of the spherical flame characteristics of sub-millimeter droplets of binary mixtures of n-heptane/iso-octane and n-heptane/toluene with a commercial unleaded gasoline.** *Combustion and Flame.* v. 159(2), p. 770-783, 2012.
- LU, C.; SU, F.; HU, S. **Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions.** *Applied Surface Science.* v. 254(21), p. 7035-7041, 2008.

LUZ, A. D.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SILVA, A.; SOUZA, A. A. U. **Removal of mono- and multicomponent BTX compounds from effluents using activated carbon from coconut shell as the adsorbent.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*. p. 6461-6469, 2012.

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

MACHADO, G. B.; BARROS, J. E. M.; BRAGA, S. L.; BRAGA, C. V. M.; OLIVEIRA, E. J.; SILVA, A. H. M. F. T.; CARVALHO, L. O. **Investigations on surrogate fuels for high-octane oxygenated gasolines.** *Fuel*. v. 90(2), p. 640-646, 2011.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Chapter 7 - SEM and TEM Images of Structures in Activated Carbons.** In Rodríguez-Reinoso (Ed.), *Activated Carbon*: 366-382. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2006.

MATTSON, J. S.; MARK Jr., H. B.; MALBIN, M. D.; WEBER Jr., W. J.; CRITTENDEN, J. C. **Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols.** *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 31(1), p. 116-130, 1969.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 5. th. New York: McGraw-Hill, Inc., 1993.

MENDONÇA, D. G. M. **Dessulfurização adsortiva de óleos lubrificantes sintéticos.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.



MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6. th. London: Pearson, 2010.

MONTES-MORÁN, M. A.; SUÁREZ, D.; MENÉNDEZ, J. A.; FUENTE, E. **Chapter 6 - The Basicity of Carbons**. In Tascón (Ed.), *Novel Carbon Adsorbents*: 173-203. Oxford: Elsevier, 2012.

MOURA, C. P.; VIDAL, C. B.; BARROS, A. L.; COSTA, L. S.; VASCONCELLOS, L. C. G.; DIAS, F. S.; NASCIMENTO, R. F. **Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica**. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 363(2), p. 626-634, 2011.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). Centers for Disease Control and Prevention (CDC). **International Chemical Safety Cards**. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/>>. Acesso em: 25 out. 2014.

NEIVA, J. **Conheça o petróleo**. 6. ed. Rio de Janeiro: Expressão e Cultura, 1993.

NOURI, S.; HAGHSERESHT, F. **Estimation of adsorption capacity for dissociating and non dissociating aromatic compounds on activated carbon with different models**. *Springer Science*. p. 77-86, 2005.

NOURMORADI, H.; NIKAEEN, M.; KHIADANI, M. **Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study**. *Chemical Engineering Journal*. v. 191(0), p. 341-348, 2012.

ONG, L. K.; SOETAREDJO, F. E.; KURNIAWAN, A.; AYUCITRA, A.; LIU, J. C.; ISMADJI, S. **Investigation on the montmorillonite adsorption of biocidal compounds incorporating thermodynamically-based multicomponent adsorption isotherm**. *Chemical Engineering Journal*. v. 241(0), p. 9-18, 2014.

PERA, C.; KNOP, V. **Methodology to define gasoline surrogates dedicated to auto-ignition in engines**. *Fuel*. v. 96(0), p. 59-69, 2012.

PERIAGO, J. F.; ZAMBUDIO, A.; PRADO, C. **Evaluation of environmental levels of aromatic hydrocarbons in gasoline service stations by gas chromatography.** Journal of Chromatography A. v. 778(1-2), p. 263-268, 1997.

PETROBRAS. **Gasolina.** Disponível em: < <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/gasolina/>>. Acesso em: 15 mai. 2014.

PRABHU, A.; SHOAIBI, A. A.; SRINIVASAKANNAN, C. **Development of gallium incorporated mesoporous silica catalysts for the selective removal of BTX.** Applied Catalysis A: General. v. 466(0), p. 137-141, 2013.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. **Validation for chromatographic and electrophoretic methods.** Quimica Nova. v. 27(5), p. 771-780, 2004.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation.** University of Illinois: Chicago, 2004.

ROUQUEROL, F. *et al.* **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications.** 2. ed. Elsevier, 2014.

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

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SEIFI, L.; TORABIAN, A.; KAZEMIAN, H.; BIDHENDI, G. N.; AZIMI, A. A.; FARHADI, F.; NAZMARA, S. **Kinetic study of BTEX removal using granulated surfactant-modified natural zeolites nanoparticles.** Water, Air, and Soil Pollution. v. 219(1-4), p. 443-457, 2011.

SHAWABKEH, R. A.; TUTUNJI, M. F. **Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay.** Applied Clay Science. v. 24(1-2), p. 111-120, 2003.

SILEGHEM, L.; ALEKSEEV, V. A.; VANCOILLIE, J.; VAN GEEM, K. M.; NILSSON, E. J. K.; VERHELST, S.; KONNOV, A. A. **Laminar burning velocity of gasoline and the gasoline surrogate components iso-octane, n-heptane and toluene.** Fuel. v. 112(0), p. 355-365, 2013.

SILVA, F. L. N.; SANTOS Jr., J. R.; MOITA NETO, J. M.; SILVA, R. L.G. N. P.; FLUMIGNAN, D. L.; OLIVEIRA, J. E. **Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí.** Química Nova. v. 32(1), p. 56-60, 2009.

SOUZA, C.; MAJUSTE, D.; CIMINELLI, V. S. T. **Effects of surface properties of activated carbon on the adsorption mechanism of copper cyanocomplexes.** Hydrometallurgy. v. 142(0), p. 1-11, 2014.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum product analysis.** New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

SU, F.; LU, C.; HU, S. **Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes.** Colloid. Surf. A 353, p. 83-91, 2010.

SZALA, B.; BAJDA, T.; MATUSIK, J.; ZIEBA, K.; KIJAK, B. **BTX sorption on Na-P1 organo-zeolite as a process controlled by the amount of adsorbed HDTMA.** Microporous and Mesoporous Materials. v. 202(0), p. 115-123, 2015.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins.** Quimica Nova. v. 24(6), p. 808-818, 2001.

THOMAS, J. E. (Org.). **Fundamentos de engenharia de petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; BARROS, A. L.; LIMA, A. C. A.; RIBEIRO, J. P.; PIRES, M. J. R.; NASCIMENTO, R. F. **BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite.** Journal of Environmental Management. v. 112(0), p. 178-185, 2012.

VIGNOLA, F. **Aplicação de processos adsortivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos.** 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

VILLACAÑAS, F.; PEREIRA, M. F. R.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. **Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons.** Journal of Colloid and Interface Science. v. 293(1), p. 128-136, 2006.

WANG, Y.; YAO, M.; ZHENG, Z. **A semi-detailed chemical kinetic model of a gasoline surrogate fuel for internal combustion engine applications.** Fuel. v. 113(0), p. 347-356, 2013.

WIBOWO, N. *et al.* **Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption.** Journal of Hazardous Materials, v. 146, p. 237–242, 2007.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. **Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH.** Journal of Colloid and Interface Science. v. 283(1), p. 49-56, 2005.

XING, L.; XIE, Y.; CAO, H.; MINAKATA, D.; ZHANG, Y. CRITTENDEN, J. C. **Activated carbon-enhanced ozonation of oxalate attributed to HO<sup>•</sup> oxidation in bulk solution and surface oxidation: Effects of the type and number of basic sites.** Chemical Engineering Journal. v. 245, p. 71-79, 2014.

ZHENG, W.; LI, X.; YANG, Q.; ZENG, G.; SHEN, X.; ZHANG, Y.; LIU, J. **Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste.** Journal of Hazardous Materials. v. 147(1–2), p. 534-539, 2007.