



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Tamires Cristina Costa Louzada

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO (MONO E MULTICOMPONENTE) DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS SOLÚVEIS PRESENTES EM ÁGUA PRODUZIDA DE CAMPOS
PETROLÍFEROS: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM MATEMÁTICA**

Florianópolis
2023

TAMIRES CRISTINA COSTA LOUZADA

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO (MONO E MULTICOMPONENTE) DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS SOLÚVEIS PRESENTES EM ÁGUA PRODUZIDA DE CAMPOS
PETROLÍFEROS: ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM MATEMÁTICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.(a) Dr.(a) Selene Maria de Arruda Guelli
Ulson de Souza

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
e Prof. Dr. Adriano da Silva

Florianópolis
2023

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

Louzada, Tamires Cristina Costa

Adsorção e dessorção (mono e multicomponente) de compostos orgânicos solúveis presentes em água produzida de campos petrolíferos: estudo experimental e modelagem matemática / Tamires Cristina Costa Louzada ; orientador, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientador, Antônio Augusto Ulson de Souza, coorientador, Adriano da Silva, 2023.
247 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Ácidos naftênicos. 3. Adsorção multicomponente. 4. Simulação numérica. 5. Método de Volumes Finitos. I. Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de . II. Souza, Antônio Augusto Ulson de . III. Silva, Adriano da IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Tamires Cristina Costa Louzada

Adsorção e dessorção (mono e multicomponente) de compostos orgânicos solúveis presentes em água produzida de campos petrolíferos: Estudo experimental e modelagem matemática

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado, em 07 de fevereiro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Cristiano José de Andrade, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Franciélle Girardi Alves, Dr.(a)
Universidade do Vale do Itajaí, UNIVALI

Prof.(a) Josiane Maria Muneron de Mello, Dr.(a)
Universidade Comunitária da Região de Chapecó – Unochapecó

Luciana Prazeres Mazur, Dr.(a)
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutora em Engenharia Química.

Prof.(a) Débora de Oliveira, Dr.(a)
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação

Prof.(a) Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Dr.(a)
Orientadora

Florianópolis, 2023.

Dedico à minha família, pelo incentivo e apoio incondicional durante essa caminhada. Obrigada por tanto amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao seu Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo suporte físico e acadêmico fornecido para a realização deste trabalho.

A minha orientadora, Prof^a. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, aos meus coorientadores Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza e Prof. Adriano da Silva, e as pós-doutorandas Luciana Mazur e Belisa Marinho, por sua sabedoria, colaboração e ensinamentos transmitidos, pela confiança e credibilidade empregada no meu trabalho e a oportunidade de realizar esta pesquisa.

Ao Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos e de Transferência de Massa (LABSIN/LABMASSA), à Central de Análises (EQA/UFSC), ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e Laboratório de Materiais Elétricos (LaMaTe), pela infraestrutura disponibilizada e pelas análises realizadas.

À PETRÓLEO BRASILEIRO S/A (PETROBRAS) – Projeto APCLEAN, Processo 2017/00682-5, pelo apoio financeiro concedido viabilizando o desenvolvimento desta pesquisa.

À banca examinadora, pela disponibilidade, seriedade e grandes contribuições com seus conhecimentos. Esse trabalho não teria o mesmo valor se não pudesse contar com suas considerações.

Aos meus pais (*in memoriam*), Carlos e Maria Aparecida, por sempre me mostrarem o seu infinito amor, me apoiarem em cada escolha e sempre me incentivarem na busca pelos meus objetivos. Infelizmente, por obra do destino, não puderam compartilhar o dia dessa conquista comigo, mas sei que vibram por ela onde quer que estejam. Vocês são e sempre serão o meu grande exemplo e me fazem muita falta!

Ao meu esposo Marcone, pelos momentos/palavras de amor e pelo infinito apoio nas minhas escolhas e decisões. Ao meu filho Henry, que mesmo tão pequeno tem me mostrado que o Universo é muito maior do que eu imaginava e tem me permitido sentir o maior amor do mundo. Vocês são o meu refúgio e me fortalecem nos momentos de angústia!

A todos(as) amigos(as) do LABSIN/LABMASSA, pela companhia e apoio na realização deste trabalho, paciência e amizade, mas também pelas horas de descontração.

E a todos que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento deste, sintam-se alcançados sem precisar que eu cite nomes.

“Ler significa reler e compreender, interpretar. Cada um lê com os olhos que tem. E interpreta a partir de onde os pés pisam. Todo ponto de vista é a vista de um ponto.”

Leonardo Boff

RESUMO

Nesta pesquisa, os processos de adsorção e dessorção de compostos orgânicos solúveis em carvão ativado comercial foram avaliados, em batelada e em coluna de leito fixo, para uma matriz de água produzida sintética (monocomponente ou multicomponente) contendo ácidos naftênicos (ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), ácido valérico (AN-2) e ácido ciclohexanoacético (AN-3)) e para uma matriz de água produzida real (efluente obtido de uma indústria petroquímica). Ensaio de otimização de parâmetros, estudos cinéticos, de equilíbrio e de eluição foram realizados, assim como a modelagem matemática e a simulação numérica do sistema. Inicialmente, avaliou-se experimentalmente dez adsorventes (carvões ativados denominados M-2036, M-2238, M-2279, Filtron A, C-119, CAG, C-119A, CAB, CAD, OB) para a remoção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) da água produzida sintética monocomponente, selecionando o carvão ativado C-119 para a condução dos experimentos seguintes por apresentar a maior capacidade de adsorção desse composto em pH ácido e básico ($q_e = 99,1$ e $49,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ em pH 4 e 8, respectivamente). Esse adsorvente foi caracterizado quanto a suas propriedades físicas, químicas e microestruturais e submetido aos ensaios de adsorção. Observou-se que a temperatura de operação estabelecida ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ à $75 \text{ }^\circ\text{C}$) não influencia na remoção dos compostos em estudo, ao contrário do pH que, quanto mais ácido, reflete em uma maior capacidade de adsorção dos compostos orgânicos. Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio foram obtidos experimentalmente e a competitividade, no sistema multicomponente, durante a adsorção, foi investigada. As cinéticas de adsorção puderam ser representadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem para todas as matrizes estudadas, indicando ser um processo por quimissorção. No equilíbrio de adsorção, o modelo isotérmico de BET descreveu melhor o equilíbrio dos compostos individuais e da mistura de compostos presentes na matriz real, enquanto a isoterma estendida de Sips e a isoterma estendida de Langmuir modificada descreve o equilíbrio de adsorção dos compostos presentes na mistura multicomponente. Os resultados obtidos nos experimentos em batelada demonstram que, dos compostos estudados, o AN-3 apresenta maior afinidade com a fase sólida, seguido do AN-1 e do AN-2. Quanto à competitividade pelos sítios ativos de adsorção, o composto de maior massa molar (de cada sistema avaliado) apresentou maior interação com a fase sólida, devido à diminuição de sua solubilidade e polaridade. Nos ensaios de dessorção, por sua vez, a solução aquosa de $0,3 \text{ M}$ e de $0,1 \text{ M}$ de hidróxido de sódio (NaOH) apresentaram maior eficiência de dessorção dos compostos presentes na matriz sintética e na matriz real, respectivamente. Além disso, moléculas de maior massa molar tendem a dessorver mais rapidamente e em maior quantidade do adsorvente, seguindo o modelo de segunda ordem. Quanto à reutilização do adsorvente em consecutivos ciclos de exaustão-eluição, observou-se uma diminuição da capacidade de adsorção entre os ciclos, possivelmente associada ao acúmulo de adsorbato na superfície do adsorvente, devido a um processo de dessorção incompleto (eluição média de 70%). Nos resultados obtidos no sistema contínuo, variando as condições operacionais da coluna de leito fixo, observou-se que a capacidade de adsorção aumentou com o comprimento do leito e com o decréscimo da vazão, devido ao maior tempo de contato entre os contaminantes e o adsorvente. A vazão de alimentação de $5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ permitiu bom desempenho operacional no processo de adsorção e a vazão de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ no processo de dessorção, sendo suficiente para atender o limite de descarte estabelecido na Resolução 393/2007 (CONAMA). Um modelo fenomenológico, que considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente, foi utilizado para descrever o processo de remoção dos compostos orgânicos solúveis em leito fixo, sendo implementado no algoritmo para

a simulação numérica do sistema. As equações foram discretizadas utilizando o Método de Volumes Finitos com formulação WUDS (*Weighted Upstream Differencing Scheme*) e CDS (*Central Difference Scheme*), e o algoritmo computacional foi desenvolvido em linguagem Matlab. As curvas de ruptura obtidas pela simulação apresentaram boa concordância aos dados experimentais, com erro máximo de 17,04%. Na análise de sensibilidade paramétrica observou-se que todos os parâmetros avaliados (concentração inicial, comprimento e diâmetro do leito) apresentam influência na adsorção dos compostos orgânicos solúveis e o modelo matemático implementado pode ser utilizado como ferramenta eficiente para prever o comportamento dinâmico e estacionário do processo de adsorção, definindo as condições economicamente viáveis para a operação de uma coluna de adsorção.

Palavras-chave: Ácidos naftênicos. Adsorção multicomponente. Simulação numérica. Método de Volumes Finitos.

ABSTRACT

In this research, the processes of adsorption and desorption of soluble organic compounds in commercial activated carbon were evaluated, in batch and in a fixed bed column, for a synthetic produced water matrix (single-component or multi-component) containing naphthenic acids (cyclohexanecarboxylic acid (AN-1), valeric acid (AN-2) and cyclohexanoacetic acid (AN-3)) and for a real produced water matrix (effluent obtained from a petrochemical industry). Parameter optimization tests, kinetic, equilibrium and elution studies were carried out, as well as mathematical modeling and numerical simulation of the system. Initially, ten adsorbents (activated carbon called M-2036, M-2238, M-2279, Filtron A, C-119, CAG, C-119A, CAB, CAD, OB) were experimentally evaluated for the removal of cyclohexanecarboxylic acid (AN-1) of the single-component synthetic produced water, selecting the activated carbon C-119 for the conduction of the following experiments because it presents the highest adsorption capacity of this compound in acidic and basic pH ($q_e = 99.1$ and $49.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ at pH 4 and 8, respectively). This adsorbent was characterized according to its physical, chemical and microstructural properties and submitted to adsorption tests. It was observed that the established operating temperature ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ to $75 \text{ }^\circ\text{C}$) does not influence the removal of the compounds under study, unlike the pH which, the more acidic, reflects a greater adsorption capacity of the organic compounds. The kinetic and equilibrium parameters were obtained experimentally and the competitiveness, in the multicomponent system, during the adsorption, was investigated. Adsorption kinetics could be represented by the pseudo-second order model for all studied matrices, indicating that it is a process by chemisorption. In the adsorption equilibrium, the BET isothermal model better described the equilibrium of the individual compounds and the mixture of compounds present in the real matrix, while the extended Sips isotherm and the modified extended Langmuir isotherm describe the adsorption equilibrium of the compounds present in the mixture. multicomponent. The results obtained in the batch experiments demonstrate that, of the compounds studied, AN-3 has the highest affinity with the solid phase, followed by AN-1 and AN-2. As for competition for active adsorption sites, the compound with the highest molar mass (from each evaluated system) showed greater interaction with the solid phase, due to the decrease in its solubility and polarity. In the desorption tests, in turn, the aqueous solution of 0.3 M and 0.1 M of sodium hydroxide (NaOH) showed greater efficiency of desorption of the compounds present in the synthetic matrix and in the real matrix, respectively. In addition, molecules with higher molar mass tend to desorb faster and in greater amounts of the adsorbent, following the second-order model. As for the reuse of the adsorbent in consecutive exhaustion-elution cycles, a decrease in the adsorption capacity between cycles was observed, possibly associated with the accumulation of adsorbate on the surface of the adsorbent, due to an incomplete desorption process (average elution of 70%). In the results obtained in the continuous system, varying the operational conditions of the fixed bed column, it was observed that the adsorption capacity increased with the length of the bed and with the decrease in the flow rate, due to the longer contact time between the contaminants and the adsorbent. The feed flow rate of $5.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ allowed good operational performance in the adsorption process and the flow rate of $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ in the desorption process, being sufficient to meet the disposal limit established in Resolution 393/2007 (CONAMA). A phenomenological model, which considers the internal and external mass transfer resistances to the adsorbent particle, was used to describe the removal process of soluble organic compounds in a fixed bed, being implemented in the algorithm for the numerical

simulation of the system. The equations were discretized using the Finite Volume Method with WUDS (Weighted Upstream Differencing Scheme) and CDS (Central Difference Scheme) formulations, and the computational algorithm was developed in Matlab language. The rupture curves obtained by the simulation showed good agreement with the experimental data, with a maximum error of 17.04%. In the parametric sensitivity analysis, it was observed that all evaluated parameters (initial concentration, bed length and diameter) influence the adsorption of soluble organic compounds and the implemented mathematical model can be used as an efficient tool to predict the dynamic and stationary behavior of the adsorption process, defining the economically viable conditions for the operation of an adsorption column.

Keywords: Naphthenic acids. Multicomponent adsorption. Numerical simulation. Finite Volume method.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----|
| Figura 2.1 – Classificação dos compostos orgânicos solúveis. | 46 |
| Figura 2.2 – Termos básicos da adsorção. | 52 |
| Figura 2.3 – Etapas da cinética de adsorção. | 59 |
| Figura 2.4 – Características das isotermas de adsorção. | 61 |
| Figura 2.5 – Classificação de isotermas de adsorção. | 62 |
| Figura 2.6 – Processo típico de regeneração em batelada. | 69 |
| Figura 2.7 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de massa em uma coluna de leito fixo no ciclo de exaustão em condições (a) ideais (frente estequiométrica) e (b) reais (frente de onda <i>S</i>). | 76 |
| Figura 3.1 – Volume de controle do processo de adsorção em leito fixo. | 82 |
| Figura 3.2 – Representação esquemática do sistema de coordenadas cilíndricas. | 85 |
| Figura 3.3 – Volume de controle genérico unidimensional da coluna e seus vizinhos. . | 89 |
| Figura 3.4 – Esquema da formulação implícita Crank-Nicolson. | 90 |
| Figura 3.5 – Volume de controle para fase sólida. | 96 |
| Figura 3.6 – Volume de controle adjacente ao centro da fase sólida. | 99 |
| Figura 3.7 – Volume de controle adjacente à superfície da fase sólida. | 99 |
| Figura 3.8 – Formulação do algoritmo implementado. | 101 |
| Figura 4.1 – Fluxograma dos procedimentos experimentais desenvolvido nesta pesquisa. | 103 |
| Figura 4.2 – Esquema do aparato experimental utilizado para a realização dos ensaios em sistema contínuo. | 122 |
| Figura 5.1 – Porcentagem de remoção de ácido ciclohexanocarboxílico ($[AN-1]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por diferentes carvões ativados com a variação do pH da água produzida sintética monocomponente. Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h em  pH 4 ou  pH 8. | 130 |
| Figura 5.2 – Distribuição dos valores preditos <i>versus</i> valores observados, para o planejamento utilizando o carvão ativado (a) M-2238 e (b) C-119. | 133 |
| Figura 5.3 – Superfície de resposta da influência do pH e da temperatura sobre a eficiência do processo de adsorção do ácido naftênico AN-1 de água produzida sintética monocomponente utilizando o carvão ativado (a) M-2238 e (b) C-119. | 134 |

Figura 5.4 – (a) Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) à 77K e (b) Distribuição do tamanho de poros, pelo método de BJH, para o carvão ativado C-119. 135

Figura 5.5 – Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado C-119 com ampliação de (a) 100 x, (b) 500 x, (c) 1000 x e análise de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS). 137

Figura 5.6 – Análise de FTIR para o carvão ativado C-119 antes do uso. 137

Figura 5.7 – Dados de equilíbrio de adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico ($[AN-1]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) da água produzida sintética monocomponente por carvão ativado em ◀ pH 4 e ◀ pH 5. Condições experimentais: concentração de adsorvente entre 0,1 e 40,0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. perfil de pH 4 e perfil de pH 5. 139

Figura 5.8 – Equilíbrio de adsorção em carvão ativado de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de água produzida sintética monocomponente contendo (a) ◆ ácido valérico (AN-2) e (b) ● ácido ciclohexanoacético (AN-3). Condições experimentais: pH 4, dose de adsorvente entre 0,1 e 40,0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. perfil de pH. 140

Figura 5.9 – Ajuste do modelo de BET aos dados de equilíbrio de adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1 ◀ pH 4 ou ◀ pH 5), ◆ ácido valérico (AN-2) e ● ácido ciclohexanoacético (AN-3) da água produzida sintética monocomponente por carvão ativado. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático. 142

Figura 5.10 – Perfil cinético de adsorção do ácido naftênico ciclohexanocarboxílico ($[AN-1]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em carvão ativado com a variação do pH da água produzida sintética monocomponente. Condições experimentais: ◀ pH 4 e ◀ pH 5, $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. 143

Figura 5.11 – Perfil cinético da adsorção de diferentes concentrações de ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) presente na água produzida sintética monocomponente. Condições experimentais: AN-1 (◀ 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ◀ 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou ◀ 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), pH 4, $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. 144

Figura 5.12 – Ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais obtidos para adsorção monocomponente do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) em pH 4 (◀ 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ◀ 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou ◀ 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e pH 5 (◀ 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando carvão ativado. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático de pseudo-primeira ordem. 145

Figura 5.13 – Dados experimentais das cinéticas de adsorção monocomponente utilizando água produzida sintética com $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ◀ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), ◆ ácido valérico (AN-2) ou ● ácido ciclohexanoacético (AN-3) no carvão ativado C-119. Condições experimentais: pH 4, $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático pseudo-primeira ordem. 146

Figura 5.14 – Dados experimentais da eficiência de dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) presente no carvão ativado utilizando diferentes eluentes.

Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente saturado, 150 ± 2 rpm, 25 °C, por 4 h. 147

Figura 5.15 – Dados experimentais da eficiência de dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) do carvão ativado utilizando soluções básicas de água e metanol com diferentes concentrações de NaOH. Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente saturado, 150 ± 2 rpm, 25 °C, por 4 h. 149

Figura 5.16 – Cinética de dessorção do carvão ativado saturado (50 °C, pH 4 após 15 h de contato) com água produzida monocomponente contendo ácido ciclohexanocarboxílico (◀ AN-1), ácido valérico (◆ AN-2) ou ácido ciclohexanoacético (● AN-3) utilizando como eluente solução NaOH 0,3 M. Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente saturado, 150 ± 2 rpm, 25 °C, por 4 h. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo cinético. 150

Figura 5.17 – Ciclos de adsorção (50 °C, pH 4 após 15 h de contato) e dessorção (25 °C, pH 13 após 2 h de contato) sobre o carvão ativado C-119 saturado com (a) ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), (b) ácido valérico (AN-2) e (c) ácido ciclohexanoacético (AN-3). Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente, 150 ± 2 rpm, eluente 0,3 M NaOH. 152

Figura 5.18 – Espectros de FTIR do carvão ativado natural e após adsorção (50 °C, pH 4 após 15 h de contato) e dessorção (25 °C, pH 13 após 2 h de contato com 0,3 M NaOH) do ácido (a) ciclohexanocarboxílico (AN-1), (b) valérico (AN-2) e (c) ciclohexanoacético (AN-3). Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente, 150 ± 2 rpm. 153

Figura 5.19 – Comparação da eficiência de remoção de ácido naftênico [AN-1]₀ = 500 mg·L⁻¹ da água produzida sintética monocomponente utilizando carvão ativado C-119 com diferentes ácidos para a correção do pH. Condições experimentais: ▨ pH 4 ou ▩ pH 5, 4 g·L⁻¹ de adsorvente, 150 ± 2 rpm, 50 °C, por 24 h. 154

Figura 5.20 – Curva de ruptura obtida para a remoção de ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) da água produzida sintética monocomponente utilizando carvão ativado C-119 no comprimento do leito de ◀ 18 cm ($L/D = 7,5$) e ◀ 20 cm ($L/D = 8,3$) em função do (a) tempo e (b) volume tratado. Condições operacionais: $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; fluxo ascendente; $D/d_p = 17,8$; $Q = 18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $u = 4,0 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$; $\varepsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático de Yan. 157

Figura 5.21 – Curva de ruptura obtida para a remoção de ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) da água produzida sintética monocomponente utilizando carvão ativado C-119 variando as vazões de alimentação de ✂ 2,5; ◀ 5; ◀ 7,5; ◀ 10 e ◀ 18 mL·min⁻¹. Condições operacionais: $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; fluxo ascendente; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático de Yan. 159

Figura 5.22 – Curva de eluição da coluna empacotada com carvão ativado C-119 (previamente saturada com água produzida monocomponente [AN-1] = 500 mg·L⁻¹) em diferentes vazões de operação analisando (a) concentração de ácido naftênico e (b) eficiência de dessorção. Condições operacionais: fluxo descendente; eluente = 0,3 M de NaOH; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. ✂ 2,5 mL·min⁻¹; ◀ 5 mL·min⁻¹; ◀ 10 mL·min⁻¹; ◀ 15 mL·min⁻¹. 161

Figura 5.23 – Curva de ruptura da glicose ao longo da altura da coluna, para uma vazão de alimentação de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ avaliando-se (a) diferentes números de volumes de controle (NVC) na malha computacional e (b) diferentes passos de tempo (dt)..... 162

Figura 5.24 – Curva de ruptura da glicose obtida pelos dados experimentais de Zhou *et al.* (2013) (símbolos) e por simulação numérica (linha). 163

Figura 5.25 – Curva de ruptura experimental e numérica do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) da água produzida sintética monocomponente utilizando carvão ativado C-119, em diferentes vazões de alimentação: \otimes 2,5; \triangleleft 5; \triangleleft 7,5; \triangleleft 10 e \blacktriangleleft 18 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Condições experimentais: $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; fluxo ascendente; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linha pontilhada – simulação numérica. 164

Figura 5.26 – Simulação das curvas de ruptura do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) sobre o carvão ativado C-119, em diferentes (a) concentrações iniciais de alimentação (--- 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; --- 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; --- 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $L = 20 \text{ cm}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$; (b) altura do leito (--- 10 cm ; --- 20 cm ; --- 30 cm). Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $\varepsilon = 0,48$; e (c) diâmetro do leito (--- 1,7 cm ; --- 2,4 cm ; --- 4,0 cm). Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $\varepsilon = 0,48$ 165

Figura 6.1 – Isotermas de adsorção em carvão ativado C-119 da mistura de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos modelos de ácido naftênico (a) AN-1/AN-2 ($C_i = 2,17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), (b) AN-1/AN-3 ($C_i = 1,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), (c) AN-2/AN-3 ($C_i = 2,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante) e (d) AN-1/AN-2/AN-3 ($C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante). Condições experimentais: concentração de adsorvente entre 2,0 e 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. \blacktriangleleft ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); \blacklozenge ácido valérico (AN-2); \bullet ácido ciclohexanoacético (AN-3). Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático. \star perfil de pH..... 172

Figura 6.2 – Cinéticas de adsorção em carvão ativado C-119 da mistura de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos modelos de ácido naftênico (a) AN-1/AN-2 ($C_i = 2,17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), (b) AN-1/AN-3 ($C_i = 1,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), (c) AN-2/AN-3 ($C_i = 2,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante) e (d) AN-1/AN-2/AN-3 ($C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante). Condições experimentais: 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, pH 4, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, por 24 h. \blacktriangleleft ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); \blacklozenge ácido valérico (AN-2); \bullet ácido ciclohexanoacético (AN-3). Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático..... 176

Figura 6.3 – Dados experimentais utilizando diferentes eluentes para a regeneração do carvão ativado C-119 saturado com água produzida sintética multicomponente contendo $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ da mistura de (a) AN-1/AN-2 ($C_i = 2,17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), (b) AN-1/AN-3 ($C_i = 1,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), (c) AN-2/AN-3 ($C_i = 2,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante) e (d) AN-1/AN-2/AN-3 ($C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante). Condições experimentais: 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente saturado, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por 6 h. \blacksquare ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); \blacksquare ácido valérico (AN-2); \blacksquare ácido ciclohexanoacético (AN-3). Barra lisa – Adsorção; Barra hachurada – Dessorção..... 178

Figura 6.4 – Cinéticas de dessorção para carvão ativado C-119 saturado ($50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 4 após 15 h de contato) com uma mistura de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos modelos de ácido naftênico (a) AN-

1/AN-2 ($C_i = 2,17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante), **(b)** AN-1/AN-3 ($C_i = 1,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante), **(c)** AN-2/AN-3 ($C_i = 2,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) e **(d)** AN-1/AN-2/AN-3 ($C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante). Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente saturado, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. ◀ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); ◆ ácido valérico (AN-2); ● ácido ciclohexanoacético (AN-3). Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático. 180

Figura 6.5 – Ciclos de adsorção ($50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 4, após 15 h de contato) e dessorção ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 13 após, 4 h de contato) sobre carvão ativado C-119 da mistura de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido naftênico **(a)** AN-1/AN-2 ($2,17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), **(b)** AN-1/AN-3 ($1,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), **(c)** AN-2/AN-3 ($2,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e **(d)** AN-1/AN-2/AN-3 ($1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, eluente $0,3 \text{ M NaOH}$. ■ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); ■ ácido valérico (AN-2); ■ ácido ciclohexanoacético (AN-3). Barra lisa – Adsorção; Barra hachurada – Dessorção. 182

Figura 6.6 – Espectros de FTIR do carvão ativado natural e após adsorção ($50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 4 após 15 h de contato) e dessorção ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 13 após 4 h de contato com $0,3 \text{ M NaOH}$) de uma mistura de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos ácidos **(a)** AN-1/AN-2 ($2,17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), **(b)** AN-1/AN-3 ($1,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), **(c)** AN-2/AN-3 ($2,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) e **(d)** AN-1/AN-2/AN-3 ($1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). 183

Figura 6.7 – Curva de ruptura obtida para a remoção da mistura multicomponente de ácidos naftênicos (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado C-119. Condições operacionais: fluxo ascendente; $D/d_p = 17,8$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $u = 1,11 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático de Yan. ◀ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); ◆ ácido valérico (AN-2); ● ácido ciclohexanoacético (AN-3). 184

Figura 6.8 – Curva de eluição da coluna empacotada com carvão ativado C-119 (previamente saturada com água produzida multicomponente) analisando **(a)** concentração dos ácidos naftênicos e **(b)** eficiência de dessorção. Condições operacionais: fluxo descendente; eluente = $0,3 \text{ M}$ de NaOH; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$; $Q = 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. ◀ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); ◆ ácido valérico (AN-2); ● ácido ciclohexanoacético (AN-3). 186

Figura 6.9 – Curva de ruptura obtida para a remoção da mistura multicomponente de ácidos naftênicos (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado. Condições operacionais: fluxo ascendente; $D/d_p = 17,8$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $u = 1,11 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. **(a)** ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), **(b)** ácido valérico (AN-2) e **(c)** ácido ciclohexanoacético (AN-3). ◆ 1º ciclo; ● 2º ciclo; ▲ 3º ciclo; ▼ 4º ciclo; ● 5º ciclo. 187

Figura 6.10 – Curva de eluição da coluna empacotada com carvão ativado C-119 (previamente saturada com água produzida multicomponente) analisando a concentração do **(a)** ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), **(b)** ácido valérico (AN-2) e **(c)** ácido ciclohexanoacético (AN-3). Condições operacionais: fluxo descendente; eluente = $0,3 \text{ M}$ de NaOH; $L = 20 \text{ cm}$; $m_{\text{adsorvente}} = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$; $Q = 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. ◆ 1º ciclo; ● 2º ciclo; ▲ 3º ciclo; ▼ 4º ciclo; ● 5º ciclo. 187

Figura 6.11 – Curva de ruptura multicomponente obtida pelos dados experimentais de Zhou *et al.* (2013) (símbolos) e por simulação numérica (linhas). ●— glicose; ⊖— glicerol; ○— etanol; ⊕— ácido acético..... 189

Figura 6.12 – Curva de ruptura experimental e numérica da remoção de ácidos naftênicos da água produzida sintética multicomponente (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado C-119. Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. ◀ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); ◆ ácido valérico (AN-2); ● ácido ciclohexanoacético (AN-3). Símbolos – dados experimentais. Linha pontilhada – simulação numérica. 190

Figura 6.13 – Simulação das curvas de ruptura dos ácidos naftênicos da água produzida sintética multicomponente (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado C-119, em diferentes concentrações iniciais de alimentação: (a) $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $L = 20 \text{ cm}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. — ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); — ácido valérico (AN-2); — ácido ciclohexanoacético (AN-3)..... 191

Figura 6.14 – Simulação das curvas de ruptura dos ácidos naftênicos da água produzida sintética multicomponente (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado C-119, em diferentes alturas do leito: (a) 10 cm; (b) 20 cm; (c) 30 cm. Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $\varepsilon = 0,48$. — ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); — ácido valérico (AN-2); — ácido ciclohexanoacético (AN-3)..... 191

Figura 6.15 – Simulação das curvas de ruptura dos ácidos naftênicos da água produzida sintética multicomponente (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado C-119, em diferentes vazões de alimentação: (a) $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) $7,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; (c) $10,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. — ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); — ácido valérico (AN-2); — ácido ciclohexanoacético (AN-3)..... 192

Figura 7.1 – Remoção de óleos e graxas (O&G) em função do pH inicial da água produzida real, utilizando carvão ativado C-119. Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, ajuste do pH com ▨ ácido acético, ▩ ácido clorídrico ou ■ sem correção de pH (≈ 8). 198

Figura 7.2 – Dados experimentais da isoterma de adsorção para a remoção de óleos e graxas (método gravimétrico – SM 5520B) da água produzida no carvão ativado C-119. Condições experimentais: pH 5, concentração de adsorvente entre $0,05$ e $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático..... 199

Figura 7.3 – Cinética de adsorção de óleos e graxas da água produzida em carvão ativado C-119. Condições experimentais: pH 5 corrigido com CH_3COOH , 150 rpm , 48 h, $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente e $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático..... 201

Figura 7.4 – Dados experimentais da eficiência de dessorção de óleos e graxas do carvão ativado utilizando soluções básicas com diferentes concentrações de NaOH. Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente saturado, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por 6 h. 203

Figura 7.5 – Cinética de dessorção do carvão ativado saturado ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5 após 15 h de contato) com óleos e graxas presentes na água produzida utilizando como eluente solução NaOH $0,1 \text{ M}$. Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente saturado, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por 6 h. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo cinético. 204

Figura 7.6 – Ciclos de adsorção ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5 após 15 h de contato) e dessorção ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 13 após 4 h de contato) sobre carvão ativado C-119 saturado com água produzida real. Barra lisa – Adsorção; Barra hachurada – Dessorção. Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, eluente $0,1 \text{ M NaOH}$ 205

Figura 7.7 – Espectros de FTIR do carvão ativado natural e após adsorção ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5 após 24 h de contato) e dessorção ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 13 após 4 h de contato com $0,1 \text{ M NaOH}$) da água produzida. Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$ 206

Figura 7.8 – Curva de ruptura obtida para a remoção de O&G da água produzida utilizando carvão ativado C-119. Condições operacionais: fluxo ascendente; $D/d_p = 30,0$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $u = 1,11 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46,1 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático de Yan. 208

Figura 7.9 – Análise cromatográfica da água produzida real antes do tratamento (—) e após tratamento por adsorção ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5, $150 \pm 2 \text{ rpm}$) após 15 h de contato com $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de carvão ativado C-119 (—). (1) ácido valérico, (2) ácido ciclohexanocarboxílico e (3) ácido ciclohexanoacético. 213

Figura 7.10 – Curva de ruptura experimental e numérica da remoção de O&G da água produzida real utilizando carvão ativado C-119. Condições utilizadas: $\text{NVC} = 50$; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $L = 20 \text{ cm}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $m = 46,1 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linha pontilhada – simulação numérica. 214

Figura 7.11 – Simulação das curvas de ruptura da água produzida real utilizando carvão ativado C-119, em diferentes (a) concentrações iniciais de alimentação (— $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; — $203 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; — $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Condições utilizadas: $\text{NVC} = 50$; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $L = 20 \text{ cm}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$; (b) altura do leito (— 10 cm ; — 20 cm ; — 30 cm). Condições utilizadas: $\text{NVC} = 50$; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 203 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $\varepsilon = 0,48$; e (c) vazão de alimentação (— $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; — $5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; — $7,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; — $10,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Condições utilizadas: $\text{NVC} = 50$; $dt = 3 \text{ s}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 203 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$ 216

Figura A.1 – Curva analítica obtida pela relação entre absorvância (pico máximo em 1708 cm^{-1}) e concentração do ácido ciclohexanocarboxílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por FTIR. 244

Figura A.2 – Curva analítica obtida pela relação entre absorvância (pico máximo em 1714 cm^{-1}) e concentração do ácido valérico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por FTIR. 244

| | |
|--|-----|
| Figura A.3 – Curva analítica obtida pela relação entre absorvância (pico máximo em 1710 cm^{-1}) e concentração do ácido ciclohexanoacético ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por FTIR..... | 245 |
| Figura A.4 – Curva analítica obtida pela relação entre área do pico e concentração do (–) ácido ciclohexanocarboxílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e (–) ácido valérico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por GC/MS..... | 246 |
| Figura A.5 – Curva analítica obtida pela relação entre área do pico e concentração do (–) ácido ciclohexanocarboxílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e (–) ácido ciclohexanoacético ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por GC/MS..... | 246 |
| Figura A.6 – Curva analítica obtida pela relação entre área do pico e concentração do (–) ácido ciclohexanoacético ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e (–) ácido valérico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por GC/MS..... | 247 |
| Figura A.7 – Curva analítica obtida pela relação entre área do pico e concentração do (–) ácido ciclohexanocarboxílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), (–) ácido valérico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e (–) ácido ciclohexanoacético ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por GC/MS..... | 247 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|-----|
| Quadro 2.1 – Vantagens e desvantagens das principais técnicas de tratamento de água produzida. | 50 |
| Quadro 2.2 – Principais características da adsorção física e química. | 53 |
| Quadro 2.3 – Vantagens e desvantagens das principais técnicas para a regeneração de adsorventes. | 71 |
| Quadro 4.1 – Carvões ativados empregados nos ensaios de adsorção. | 104 |
| Quadro 4.2 – Análises e metodologia para caracterização da água produzida..... | 107 |
| Quadro 4.3 – Parâmetros e métodos utilizados para caracterizar o leito fixo de adsorvente. | 122 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 2.1 – Composição elementar do petróleo. | 39 |
| Tabela 2.2 – Caracterização dos principais parâmetros da água produzida de campos petrolíferos..... | 42 |
| Tabela 2.3 – Limites de TOG permitidos para o descarte da água produzida em plataformas <i>offshore</i> | 45 |
| Tabela 2.4 – Dados reportados sobre a remoção de compostos orgânicos solúveis por diferentes carvões ativados. | 57 |
| Tabela 2.5 – Modelos cinéticos para o processo de adsorção. | 60 |
| Tabela 2.6 – Modelos de isoterma de adsorção utilizados em sistemas multicomponentes. | 67 |
| Tabela 2.7 – Modelos cinéticos para o processo de dessorção..... | 74 |
| Tabela 2.8 – Modelos matemáticos utilizados para predizer a curva de ruptura..... | 79 |
| Tabela 4.1 – Propriedades dos modelos de ácidos naftênicos utilizados. | 105 |
| Tabela 4.2 – Concentrações de ácido naftênico utilizadas no preparo da água produzida sintética. | 106 |
| Tabela 4.3 – Principais etapas e condições iniciais utilizadas nos ensaios de adsorção. | 114 |
| Tabela 4.4 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes para o DCCR.... | 115 |
| Tabela 4.5 – Delineamento composto central rotacional considerando 2 fatores (pH e temperatura). *Pontos centrais. | 116 |
| Tabela 4.6 – Principais etapas e condições iniciais utilizadas nos ensaios de dessorção. | 118 |
| Tabela 4.7 – Condições operacionais utilizadas nos experimentos de saturação. | 123 |
| Tabela 4.8 – Condições operacionais utilizadas nos experimentos de eluição. | 124 |
| Tabela 4.9 – Parâmetros obtidos na pesquisa de Zhou <i>et al.</i> (2013) e utilizados para validação do modelo matemático e do algoritmo numérico proposto. | 126 |
| Tabela 4.10 – Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de ruptura do ácido naftênico AN-1 por simulação numérica. | 126 |
| Tabela 4.11 – Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de ruptura da água produzida sintética multicomponente e água produzida real utilizando a simulação numérica. | 127 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 5.1 – Matriz de dados para o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com os valores das variáveis reais e a porcentagem de remoção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) da água produzida sintética monocomponente..... | 131 |
| Tabela 5.2 – Resultados da análise de variância (2-way ANOVA) dos modelos previstos na adsorção monocomponente do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), ao nível de significância de 95%, para o planejamento DCCR utilizando carvões ativados. (L = linear; Q = quadrático)..... | 133 |
| Tabela 5.3 – Características do carvão ativado C-119 antes do processo de adsorção. | 135 |
| Tabela 5.4 – Grupos funcionais superficiais dos carvões ativados empregados..... | 136 |
| Tabela 5.5 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio obtidos para o carvão ativado selecionado..... | 141 |
| Tabela 5.6 – Parâmetros dos modelos cinéticos obtidos para o carvão ativado C-119. | 144 |
| Tabela 5.7 – Ajuste dos modelos cinéticos para determinar o mecanismo de desorção dos ácidos naftênicos individuais adsorvidos no carvão ativado C-119. | 150 |
| Tabela 5.8 – Resultados obtidos das curvas de ruptura em diferentes condições operacionais para remoção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) da água produzida monocomponente. | 156 |
| Tabela 5.9 – Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados por Bohart-Adams, Thomas e Yan para prever a curva de ruptura do AN-1 no carvão ativado C-119 variando o comprimento do leito..... | 158 |
| Tabela 5.10 – Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados por Yan, Thomas e Bohart-Adams para prever a curva de ruptura do AN-1 no carvão ativado C-119 variando a vazão de alimentação..... | 160 |
| Tabela 5.11 – Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura do AN-1. | 163 |
| Tabela 5.12 – Resultados obtidos nas simulações numéricas das curvas de ruptura do AN-1 em diferentes condições operacionais, calculados até o ponto de ruptura de 29 mg·L ⁻¹ . Condições utilizadas: NVC = 50; dt = 3 s; Q = 5 mL·min ⁻¹ ; fluxo ascendente; ε = 0,48. | 166 |
| Tabela 6.1 – Parâmetros dos modelos de equilíbrios para o carvão ativado C-119 na água produzida sintética multicomponente com ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), ácido valérico (AN-2) e ácido ciclohexanoacético (AN-3)..... | 174 |
| Tabela 6.2 – Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula: ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), ácido valérico (AN-2) e ácido ciclohexanoacético (AN-3). | 176 |
| Tabela 6.3 – Previsão dos parâmetros de ajustes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem monocomponente considerando a respectiva concentração de cada ácido naftênico estudado no sistema multicomponente. | 177 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 6.4 – Eficiência de dessorção de diferentes eluentes para a regeneração do carvão ativado C-119 saturado com água produzida sintética multicomponente. | 179 |
| Tabela 6.5 – Ajuste dos modelos cinéticos para determinar o mecanismo de dessorção dos adsorventes saturados com uma mistura de 500 mg·L ⁻¹ dos modelos de ácido naftênico (a) AN-1/AN-2 (2,17 mmol·L ⁻¹), (b) AN-1/AN-3 (1,85 mmol·L ⁻¹), (c) AN-2/AN-3 (2,05 mmol·L ⁻¹) e (d) AN-1/AN-2/AN-3 (1,34 mmol·L ⁻¹). | 180 |
| Tabela 6.6 – Parâmetros de ajuste do modelo matemático de Yan. | 185 |
| Tabela 6.7 – Capacidade de adsorção e dessorção de cada ácidos naftênicos presente na água produzida sintética multicomponente ternária (AN-1, AN-2 e AN-3) nos ciclos de reuso contínuo. | 188 |
| Tabela 6.8 – Resultados obtidos nas simulações numéricas das curvas de ruptura multicomponentes em diferentes condições operacionais, calculados até o ponto de ruptura de 29 mg·L ⁻¹ para cada ácido da matriz AN-1/AN-2/AN-3 ($C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante). Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; fluxo ascendente; $\varepsilon = 0,48$ | 192 |
| Tabela 7.1 – Parâmetros dos modelos isotérmicos obtidos para adsorção de óleos e graxas da água produzida no carvão ativado C-119, em pH 5, 25 °C e concentração de adsorvente entre 0,05 e 10 g·L ⁻¹ | 200 |
| Tabela 7.2 – Parâmetros cinéticos estimados para dados experimentais da adsorção de óleos e graxas da água produzida em carvão ativado. | 202 |
| Tabela 7.3 – Ajuste dos modelos cinéticos para determinar o mecanismo de dessorção dos óleos e graxas adsorvidos no carvão ativado C-119. | 204 |
| Tabela 7.4 – Características físicas e químicas da amostra da água produzida utilizada nesta pesquisa antes (Efluente A) e após o tratamento adsorativo em batelada (Efluente B) e em sistema contínuo (Efluente C), comparadas aos valores padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA. | 210 |
| Tabela 7.5 – Principais compostos identificados por GC/MS presentes na água produzida real antes do tratamento por adsorção. | 213 |
| Tabela 7.6 – Resultados obtidos nas simulações numéricas das curvas de ruptura multicomponentes em diferentes condições operacionais, calculados até o ponto de ruptura de 29 mg·L ⁻¹ para cada ácido da matriz AN-1/AN-2/AN-3 ($C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante). Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; fluxo ascendente; $D = 2,4 \text{ cm}$; $\varepsilon = 0,48$ | 216 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|--|
| •OH | Radical hidroxila |
| ANOVA | Análise de variância |
| AN | Ácido naftênico |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Testes e Materiais) |
| BET | Brunauer, Emmett e Teller |
| BTX | Benzeno, tolueno e xileno |
| BTEX | Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno |
| CAG | Carvão ativado granulado |
| CAB | Carvão ativado mineral granulado betuminoso |
| CAD | Carvão ativado de casca de coco de dendê |
| CC | Condição de contorno |
| CDS | <i>Central Difference Scheme</i> (Esquema de Diferenças Centrais) |
| CI | Condição inicial |
| COT | Carbono orgânico total |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| DBO | Demanda biológica de oxigênio |
| DCCR | Delineamento composto central rotacional |
| DQO | Demanda química de oxigênio |
| EDS | Espectroscopia de energia dispersiva |
| FBC | Fábrica Brasileira de Catalisadores |
| FTIR | <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) |
| GC | <i>Gas Chromatography</i> (Cromatografia Gasosa) |
| GC/MS | <i>Gas Chromatography/Mass Spectrometry</i> (Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas) |
| HPA | Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos |
| HPLC | <i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) |
| IBAMA | Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis |
| IUPAC | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada) |
| LDF | <i>Linear Driving Force</i> (Força motriz linear) |
| MEV | Microscópio eletrônico de varredura |

| | |
|-------|--|
| MS | <i>Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massa) |
| MVF | Método de Volumes Finitos |
| NFD | Naftalenos, fenantreno e dibenzotiofenos |
| NVC | Número de volumes de controle |
| O&G | Óleos e graxas |
| OB | Carvão ativado de ossos bovinos |
| OSPAR | <i>Oil Spill Prevention, Administration and Response</i> (Prevenção, Administração e Resposta a Derramamentos de Petróleo) |
| POA | Processo oxidativo avançado |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| pKa | Constante de dissociação |
| rpm | Rotações por minuto |
| S-316 | Solvente dímero-trímero de clorotrifluoroetileno |
| SDT | Sólidos dissolvidos totais |
| SST | Sólidos suspensos totais |
| SM | <i>Standard Methods</i> (Métodos Padrão) |
| TOG | Teor de óleos de graxas |
| TRL | <i>Technology Readiness Levels</i> (Nível de Prontidão Tecnológica) |
| UDS | <i>Upwind Difference Scheme</i> (Esquema de Diferença Contra o Vento, de um lado só) |
| ZTM | Zona de transferência de massa |
| WUDS | <i>Weighted Upstream Differencing Scheme</i> (Esquema de Diferenciação de Fluxo Ascendente Ponderado) |

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras do Alfabeto Latino

| <i>Símbolo</i> | <i>Descrição</i> | <i>Unidade</i> |
|-------------------------|--|---------------------------------------|
| <i>A</i> | Área de seção transversal | cm ² |
| <i>a</i> | Parâmetro empírico modelo Yan | adimensional |
| <i>a_{RP}</i> | Coeficiente de afinidade de Redlich-Peterson | L·mg ⁻¹ |
| <i>a_{si}</i> | Parâmetro ajustável específico da isoterma de Sips multicomponente | adimensional |
| <i>a_v</i> | Área específica da superfície da partícula adsorvente | cm ² |
| <i>b_{si}</i> | Parâmetro ajustável específico da isoterma de Sips multicomponente | adimensional |
| <i>B</i> | Constante de dessorção | g·mg ⁻¹ |
| <i>C</i> | Concentração na saída da coluna de leito fixo | mg·L ⁻¹ |
| <i>C_e</i> | Concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio | mg·L ⁻¹ |
| <i>C_i</i> | Concentração mássica do componente na fase fluida | mg·L ⁻¹ |
| <i>C_{ie}</i> | Concentração uniforme do soluto no líquido na interface sólido-líquido | mg·L ⁻¹ |
| <i>C_{nBET}</i> | Constante de BET <i>n</i> -camada | adimensional |
| <i>C_o</i> | Concentração inicial da fase fluida | mg·L ⁻¹ |
| <i>C_s</i> | Concentração de saturação de um adsorbato | mg·L ⁻¹ |
| <i>D_{ef}</i> | Difusividade efetiva | m ² ·s ⁻¹ |
| <i>D_{iM}</i> | Difusividade mássica para o componente <i>i</i> difuso na mistura M | m ² ·s ⁻¹ |
| <i>D_L</i> | Coeficiente de dispersão axial | adimensional |
| <i>D_o</i> | Difusividade na superfície quando <i>k</i> = 0 | m ² ·s ⁻¹ |
| <i>D_s</i> | Difusividade na superfície | m ² ·s ⁻¹ |
| <i>d_c</i> | Diâmetro da coluna | cm |
| <i>d_p</i> | Diâmetro da partícula | cm |
| <i>dt</i> | Passo de tempo | s |
| <i>ED</i> | Eficiência de dessorção do composto adsorvido | % |
| <i>f_{LUB}</i> | Fração de leito não utilizado | adimensional |
| <i>k₁</i> | Constante cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem | min ⁻¹ |
| <i>k₂</i> | Constante cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem | g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹ |
| <i>k_{BA}</i> | Constante cinética de Bohart's- Adams | L·min ⁻¹ ·mg ⁻¹ |
| <i>K_{BET}</i> | Constante relacionada à energia de interação com a superfície | adimensional |

| | | |
|--------------|--|---|
| k_{dif} | Constante cinética de difusão intrapartícula | $mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1/2}$ |
| k_{d0} | Constante cinética de dessorção de zero ordem | $g \cdot g_{ads}^{-1} \cdot min^{-1}$ |
| k_{d1} | Constante cinética de dessorção de primeira ordem | min^{-1} |
| k_{d2} | Constante cinética de dessorção de segunda ordem | $g_{ads} \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ |
| k_f | Coefficiente de transferência de massa no filme externo à partícula | adimensional |
| K_F | Constante de capacidade de adsorção de Freundlich | $mg^{1-(1/n)} \cdot g^{-1} \cdot L^{1/n}$ |
| K_L | Constante de equilíbrio de Langmuir | $L \cdot mg^{-1}$ |
| K_{Sips} | Constante de capacidade de adsorção de Sips | $L \cdot mg^{-1}$ |
| k_{TH} | Constante cinética de Thomas | $L \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$ |
| L | Comprimento do leito | cm |
| L_{UB} | <i>Length of Unused Bed</i> (Comprimento de leito não utilizado) | cm |
| L_{ZTM} | Comprimento da zona de transferência de massa | cm |
| m | Massa do adsorvente | g |
| m_p | Massa da partícula adsorvente | g |
| n_{BET} | Número máximo de camadas de adsorção | adimensional |
| n_F | Constante de Freundlich relacionada à heterogeneidade da superfície | adimensional |
| N_{iz} | Fluxo mássico total da espécie química i na fase fluida, na direção z | adimensional |
| n_{LF} | Constante do modelo de Langmuir-Freundlich | adimensional |
| N_0 | Capacidade de adsorção do modelo Bohart's-Adams | $mg \cdot L^{-1}$ |
| n_{si} | Parâmetro ajustável específico da isoterma de Sips multicomponente | adimensional |
| Pe_m | Número de Peclet da malha | adimensional |
| pK_a | Constante de dissociação ácida | adimensional |
| Q | Vazão volumétrica | $mL \cdot min^{-1}$ |
| q_a | Quantidade de adsorbato no início da regeneração | $mg \cdot g^{-1}$ |
| q_d | Quantidade de adsorbato no final da regeneração | $mg \cdot g^{-1}$ |
| q_e | Quantidade da espécie química adsorvida no equilíbrio | $mg \cdot g^{-1}$ |
| q_i | Quantidade da espécie química " i " adsorvida na fase sólida | $mg \cdot g^{-1}$ |
| q_m | Quantidade da espécie química " i " na mistura | $mg \cdot g^{-1}$ |
| $q_{máx}$ | Quantidade máxima adsorvida | $mg \cdot g^{-1}$ |
| $q_{m,nBET}$ | Quantidade máxima de adsorção BET correspondente à saturação da monocamada | $mg \cdot g^{-1}$ |
| q_{rup} | Quantidade da espécie química adsorvida no ponto de ruptura | $mg \cdot g^{-1}$ |
| q_{sat} | Quantidade da espécie química na saturação da superfície | $mg \cdot g^{-1}$ |

| | | |
|-----------|---|---|
| q_t | Quantidade da espécie química adsorvida no tempo t | $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| r | Coordenada radial no interior da partícula | cm |
| r_p | Raio da partícula adsorvente | cm |
| R^2 | Coefficiente de correlação linear | adimensional |
| T | Temperatura | $^{\circ}\text{C}$ |
| t | Tempo | min ou h |
| t_{rup} | Tempo de ruptura (<i>breakthrough</i>) | min ou h |
| t_e | Tempo de exaustão | h |
| t_{st} | Tempo estequiométrico | h |
| U | Constante de resistência à difusão | $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| v_a | Velocidade de adsorção inicial | $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ |
| v_c | Velocidade da onda de choque | $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ |
| v_s | Velocidade superficial do fluido | $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| v_z | Velocidade intersticial do fluido | $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| V | Volume da solução | L |
| V_L | Volume do leito | L |
| V_{rup} | Volume de efluente tratado até ponto de ruptura | L |
| V_t | Volume total de efluente tratado até exaustão | L |
| x | Número de átomos de oxigênio na estrutura do ácido naftênico | adimensional |
| y | Número de átomos de carbono na estrutura do ácido naftênico | adimensional |
| z | Número de átomos de hidrogênios perdidos na formação do anel de ácido naftênico | adimensional |
| [] | Concentração | $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ |

Letras Gregas

| <i>Símbolo</i> | <i>Descrição</i> | <i>Unidade</i> |
|-----------------------|---|-----------------------|
| α | Coeficiente usado na função de interpolação | adimensional |
| β | Coeficiente usado na função de interpolação | adimensional |
| β_{RP} | Expoente do modelo isotérmico de Redlich-Peterson | adimensional |
| γ_1 | Constante que representam a porosidade do leito | adimensional |
| γ_2 | Constante que representa a turbulência do sistema | adimensional |
| Δt | Intervalo de tempo de integração | s |
| Δz | Comprimento de um volume elementar | cm |

| | | |
|-----------------|---|-------------------------------|
| ε | Porosidade da fase sólida | adimensional |
| ε_L | Porosidade do leito | adimensional |
| ξ | Fator de capacidade de adsorção da coluna | adimensional |
| ρ | Massa específica do fluido | $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| ρ_L | Massa específica do empacotamento | $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| ρ_s | Massa específica do sólido adsorvente | $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| τ | Tempo de residência | min |
| ϕ | Ponto na malha de controle | adimensional |

Índices inferiores

| | |
|--------|--|
| a | Adsorção |
| d | Dessorção |
| pcz | Ponto de carga zero |
| 0 | Inicial |
| w, e | Localização das propriedades nas faces do volume de controle centrado em P |
| W, E | Ponto de localização das propriedades no centro dos volumes de controle vizinhos ao volume de controle centrado em P |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1. | INTRODUÇÃO | 33 |
| 1.1. | OBJETIVOS | 35 |
| 1.1.1. | <i>Objetivo Geral</i> | 35 |
| 1.1.2. | <i>Objetivos Específicos</i> | 36 |
| 1.2. | MOTIVAÇÃO PARA A PESQUISA..... | 37 |
| 1.3. | ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO..... | 37 |
| 2. | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 39 |
| 2.1. | INDÚSTRIA DO PETRÓLEO | 39 |
| 2.2. | ÁGUA PRODUZIDA | 40 |
| 2.2.1. | <i>Composição</i> | 41 |
| 2.2.2. | <i>Estratégias de gerenciamento</i> | 43 |
| 2.2.3. | <i>Legislação ambiental</i> | 44 |
| 2.3. | COMPOSTOS ORGÂNICOS SOLÚVEIS | 46 |
| 2.3.1. | <i>Ácidos naftênicos</i> | 48 |
| 2.3.1.1. | Definição e propriedades químicas | 48 |
| 2.3.1.2. | Métodos de quantificação | 48 |
| 2.4. | TÉCNICAS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DA ÁGUA PRODUZIDA..... | 49 |
| 2.5. | PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DA ADSORÇÃO | 52 |
| 2.5.1. | <i>Adsorventes empregados</i> | 54 |
| 2.5.2. | <i>Carvão ativado</i> | 54 |
| 2.5.3. | <i>Cinética de adsorção</i> | 59 |
| 2.5.4. | <i>Isotermas de adsorção</i> | 61 |
| 2.5.4.1. | Isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes..... | 63 |
| 2.5.4.1.1. | Isoterma de Langmuir..... | 63 |
| 2.5.4.1.2. | Isoterma de Freundlich | 63 |
| 2.5.4.1.3. | Isoterma de Sips | 64 |
| 2.5.4.1.4. | Isoterma de Redlich-Peterson | 64 |
| 2.5.4.1.5. | Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET)..... | 65 |
| 2.5.4.1.6. | Isoterma de BET em <i>n</i> -camadas | 65 |
| 2.5.4.2. | Isotermas de adsorção para sistemas multicomponentes..... | 66 |
| 2.5.5. | <i>Parâmetros termodinâmicos de adsorção</i> | 67 |
| 2.5.6. | <i>Dessorção e reutilização de adsorventes</i> | 69 |
| 2.5.6.1. | Estudos de dessorção de compostos orgânicos | 73 |
| 2.5.6.2. | Cinética de dessorção | 74 |
| 2.5.7. | <i>Adsorção em sistema contínuo</i> | 75 |
| 2.5.7.1. | Ciclos de saturação | 75 |
| 2.5.7.2. | Modelagem em coluna de leito fixo..... | 78 |
| 3. | MODELAGEM MATEMÁTICA..... | 81 |
| 3.1. | DESCRIÇÃO DO SISTEMA BASE..... | 81 |
| 3.2. | EQUAÇÕES GOVERNANTES | 83 |
| 3.2.1. | <i>Balanco de massa da espécie "i" na fase sólida</i> | 83 |
| 3.2.2. | <i>Balanco de massa da espécie "i" na fase fluida</i> | 84 |
| 3.3. | METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO | 88 |
| 3.3.1. | <i>Método de Volumes Finitos</i> | 88 |
| 3.3.2. | <i>Discretização das equações</i> | 89 |
| 3.3.2.1. | Equação para a fase fluida | 89 |
| 3.3.2.1.1. | Discretização da equação para a fase fluida..... | 91 |
| 3.3.2.1.2. | Condição de contorno..... | 94 |
| 3.3.2.1.3. | Critério de estabilidade..... | 96 |
| 3.3.2.2. | Equação para a fase sólida | 96 |
| 3.3.2.2.1. | Discretização da equação para a fase sólida | 97 |
| 3.3.2.2.2. | Condição de contorno da fase sólida | 98 |
| 3.3.2.2.3. | Critério de estabilidade..... | 100 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.4. | ALGORITMO COMPUTACIONAL PARA A SOLUÇÃO NUMÉRICA | 100 |
| 4. | MATERIAL E MÉTODOS..... | 102 |
| 4.1. | MATERIAIS UTILIZADOS | 104 |
| 4.1.1. | <i>Adsorventes</i> | 104 |
| 4.1.2. | <i>Adsorbatos e reagentes químicos</i> | 104 |
| 4.2. | PREPARO DA ÁGUA PRODUZIDA | 106 |
| 4.3. | MÉTODOS ANALÍTICOS | 107 |
| 4.3.1. | <i>Determinação do pH</i> | 107 |
| 4.3.2. | <i>Determinação de ácidos naftênicos</i> | 108 |
| 4.3.2.1. | Água produzida sintética monocomponente | 108 |
| 4.3.2.2. | Água produzida sintética multicomponente | 108 |
| 4.3.3. | <i>Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG) – Método HORIBA</i> | 109 |
| 4.3.4. | <i>Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG) – Método SM 5520B</i> | 110 |
| 4.4. | CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE | 111 |
| 4.4.1. | <i>Determinação da densidade</i> | 111 |
| 4.4.2. | <i>Ponto de carga zero (pH_{pcz})</i> | 111 |
| 4.4.3. | <i>Análise morfológica</i> | 111 |
| 4.4.4. | <i>Área superficial</i> | 112 |
| 4.4.5. | <i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier</i> | 112 |
| 4.4.6. | <i>Caracterização química</i> | 112 |
| 4.4.6.1. | Grupos funcionais superficiais | 112 |
| 4.4.6.2. | Umidade, material volátil e teor de cinzas | 113 |
| 4.5. | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 113 |
| 4.5.1. | <i>Ensaio de adsorção em batelada</i> | 114 |
| 4.5.1.1. | Seleção do adsorvente | 115 |
| 4.5.1.2. | Seleção das condições experimentais | 115 |
| 4.5.1.3. | Cinética de adsorção | 116 |
| 4.5.1.4. | Equilíbrio de adsorção | 117 |
| 4.5.1.5. | Seleção de ácido para correção do pH | 118 |
| 4.5.2. | <i>Ensaio de dessorção em batelada</i> | 118 |
| 4.5.2.1. | Saturação do adsorvente | 119 |
| 4.5.2.2. | Seleção do eluente | 119 |
| 4.5.2.3. | Cinética de dessorção | 120 |
| 4.5.3. | <i>Ensaio de reuso do adsorvente em batelada</i> | 120 |
| 4.5.4. | <i>Ensaio em coluna de leito fixo</i> | 121 |
| 4.5.4.1. | Empacotamento do leito | 121 |
| 4.5.4.2. | Avaliação dos parâmetros operacionais | 123 |
| 4.5.4.3. | Ensaio de reuso da coluna de leito fixo | 124 |
| 4.6. | PROCEDIMENTOS NUMÉRICOS | 124 |
| 4.6.1. | <i>Definição da malha computacional e do passo de tempo</i> | 125 |
| 4.6.2. | <i>Validação do modelo matemático</i> | 125 |
| 4.6.3. | <i>Curvas de ruptura por simulação numérica</i> | 126 |
| 5. | ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS PRESENTES EM MATRIZ SINTÉTICA DE ÁGUA PRODUZIDA MONOCOMPONENTE USANDO CARVÕES ATIVADOS: ESTUDOS EM BATELADA E EM CONTÍNUO | 128 |
| 5.1. | INTRODUÇÃO | 128 |
| 5.2. | MATERIAL E MÉTODOS | 129 |
| 5.3. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 130 |
| 5.3.1. | <i>Seleção do adsorvente</i> | 130 |
| 5.3.2. | <i>Seleção das condições experimentais</i> | 131 |
| 5.3.3. | <i>Caracterização do adsorvente</i> | 134 |
| 5.3.4. | <i>Procedimentos experimentais em sistema batelada</i> | 138 |
| 5.3.4.1. | Equilíbrio de adsorção | 138 |
| 5.3.4.2. | Cinética de adsorção | 142 |
| 5.3.4.3. | Ensaio de dessorção | 146 |
| 5.3.4.4. | Cinética de dessorção | 149 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 5.3.4.5. | Ensaio de reuso do adsorvente | 151 |
| 5.3.4.6. | Comparação do tipo de ácido para a correção do pH..... | 154 |
| 5.3.5. | <i>Procedimentos experimentais em sistema contínuo</i> | 155 |
| 5.3.5.1. | Efeito do comprimento do leito (L) | 157 |
| 5.3.5.2. | Efeito da vazão na saturação do leito | 158 |
| 5.3.5.3. | Efeito da vazão na eluição do leito | 160 |
| 5.3.6. | <i>Procedimentos numéricos</i> | 161 |
| 5.3.6.1. | Teste de malha computacional e passo de tempo..... | 161 |
| 5.3.6.2. | Validação e Resultados..... | 162 |
| 5.3.6.3. | Curvas de rupturas numéricas..... | 164 |
| 5.4. | CONCLUSÃO | 167 |
| 6. | APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DA CASCA DE COCO PARA REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS PRESENTES EM MATRIZ SINTÉTICA DE ÁGUA PRODUZIDA MULTICOMPONENTE EM SISTEMA BATELADA E CONTÍNUO | 170 |
| 6.1. | INTRODUÇÃO..... | 170 |
| 6.2. | MATERIAL E MÉTODOS | 171 |
| 6.3. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 171 |
| 6.3.1. | <i>Procedimentos experimentais em sistema batelada</i> | 171 |
| 6.3.1.1. | Equilíbrio de adsorção | 171 |
| 6.3.1.2. | Cinética de adsorção | 175 |
| 6.3.1.3. | Ensaio de dessorção | 178 |
| 6.3.1.4. | Cinética de dessorção | 179 |
| 6.3.1.5. | Ensaio de reuso do adsorvente | 181 |
| 6.3.2. | <i>Procedimentos experimentais em sistema contínuo</i> | 184 |
| 6.3.2.1. | Saturação e eluição da coluna de leito fixo | 184 |
| 6.3.2.2. | Reuso da coluna de leito fixo..... | 186 |
| 6.3.3. | <i>Procedimentos numéricos</i> | 188 |
| 6.4. | CONCLUSÃO | 193 |
| 7. | ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SOLÚVEIS PRESENTES EM MATRIZ REAL DE ÁGUA PRODUZIDA DE CAMPOS PETROLÍFEROS: ANÁLISE EXPERIMENTAL E NUMÉRICA EM UMA COLUNA DE LEITO FIXO | 196 |
| 7.1. | INTRODUÇÃO..... | 196 |
| 7.2. | MATERIAL E MÉTODOS | 197 |
| 7.3. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 197 |
| 7.3.1. | <i>Procedimentos experimentais em sistema batelada</i> | 197 |
| 7.3.1.1. | Efeito do pH na adsorção..... | 197 |
| 7.3.1.2. | Isotermas de adsorção..... | 199 |
| 7.3.1.3. | Cinética de adsorção..... | 201 |
| 7.3.1.4. | Ensaio de dessorção | 202 |
| 7.3.1.5. | Cinética de dessorção | 203 |
| 7.3.1.6. | Ensaio de reuso do adsorvente | 205 |
| 7.3.2. | <i>Procedimentos experimentais em sistema contínuo</i> | 208 |
| 7.3.3. | <i>Caracterização água produzida</i> | 209 |
| 7.3.4. | <i>Procedimento numérico</i> | 214 |
| 7.4. | CONCLUSÃO | 217 |
| 8. | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 220 |
| | REFERÊNCIAS | 222 |
| | APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS..... | 244 |
| A-1. | CURVAS ANALÍTICAS DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS INDIVIDUAIS | 244 |
| A-2. | CURVAS ANALÍTICAS DAS MISTURAS DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS..... | 246 |

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia não renovável em todo o mundo. Entretanto, para exploração e produção dessa matriz energética, as indústrias do petróleo geram grandes quantidades de águas residuárias com elevado potencial poluidor (Ahmadun *et al.*, 2009).

Dentre os efluentes gerados nas plataformas de extração de petróleo, a água produzida destaca-se devido ao grande volume gerado, podendo ser até três vezes a quantidade de óleo extraída, dependendo do estágio exploratório do poço de petróleo (Veil *et al.*, 2004; Ahmadun *et al.*, 2009). Esses efluentes apresentam uma matriz química complexa e variável, com níveis significantes de compostos orgânicos e inorgânicos, solúveis ou dispersos, como óleos e graxas e outros compostos utilizados durante a extração do petróleo (Ahmadun *et al.*, 2009; Neff *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2016).

Para o descarte da água produzida no mar, o teor de óleos e graxas (TOG) é padrão de lançamento. Tal parâmetro representa a quantidade de óleo, gorduras, ceras e, principalmente, de compostos orgânicos solúveis presentes no efluente, incluindo os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos (OGP, 2002; Neff *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2016).

Vários fatores influenciam no TOG dessas águas, tais como o pH, a composição do óleo, a temperatura, a razão óleo/água extraída e o tipo e quantidade de produtos químicos adicionados durante a extração (Jimenez *et al.*, 2018).

A legislação brasileira, através da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 393, dispõe sobre o descarte contínuo de água produzida em regiões oceânicas, estabelecendo que a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas, determinada pelo método gravimétrico, não deve ultrapassar $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com valor máximo diário de $42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (CONAMA, 2007).

O procedimento de quantificação do TOG, fundamentado no método SM 5520F, foi questionado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2017) por subestimar os quantitativos reais de óleos e graxas contidos na água produzida. Tal método apresenta uma etapa de filtração utilizando sílica gel, que remove os hidrocarbonetos antes da determinação gravimétrica dos materiais orgânicos contidos na amostra, fornecendo assim resultados inferiores ao real (Baird *et al.*, 2012).

Apesar de ambos os procedimentos se basearem em gravimetria, o IBAMA entende que o método mais apropriado aos objetivos da análise do TOG é o SM 5520B, onde os óleos e graxas dissolvidos ou emulsionados são extraídos da água por contato com um solvente de extração, sem a utilização de sílica gel ou qualquer outro procedimento que reduza o valor do material extraível (Baird *et al.*, 2012). Com isso, a partir de 2018, as indústrias petrolíferas firmaram o compromisso de adoção do método sugerido pelo órgão fiscalizador (IBAMA, 2018).

Essa modificação configura um desafio para o enquadramento da concentração do TOG nos padrões regulatórios, uma vez que passa-se a quantificar todos os hidrocarbonetos presentes na água produzida, como os compostos orgânicos solúveis (Gabardo, 2007), que são compostos polares com cadeias carbônicas de baixa e alta massa molecular, formados a partir de espécies orgânicas solúveis em água (Jimenez *et al.*, 2018). Esses compostos são divididos em grupos como os hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, fenóis e ácidos carboxílicos (Yang, 2006).

Os ácidos carboxílicos, no entanto, representam cerca de 60 a 98% do teor de carbono orgânico total da água produzida (Neff *et al.*, 2011) e, dentre esses compostos complexos, encontra-se uma classe alicíclica que merece grande atenção, os ácidos naftênicos (Kindzierski *et al.*, 2012). Os ácidos naftênicos são componentes naturais do petróleo, constituídos por uma mistura complexa de ácidos carboxílicos alifáticos e alicíclicos saturados (Aher *et al.*, 2017), com densidade próxima à da água (Gruber *et al.*, 2012). Por isso, pesquisas têm sido realizadas para ampliar o conhecimento desses compostos e propor métodos para sua remoção.

Dentre os métodos de tratamento mais utilizados pode-se citar biodegradação (Han *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2018), filtração por membranas (Duraismy *et al.*, 2013; Aher *et al.*, 2017; Karkooti *et al.*, 2020), processos oxidativos avançados (POAs) (Afzal *et al.*, 2012a; Zhang *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017), coagulação/floculação (Pourrezaei *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2015; Crini e Lichtfouse, 2018) e a adsorção (Azad *et al.*, 2013; Benally *et al.*, 2019; Niasar *et al.*, 2019). Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, porém o processo de adsorção é o que oferece uma maneira mais eficiente de purificar o efluente até os limites adequados de descarte no meio ambiente, além de permitir a recuperação dos compostos removidos (Silva *et al.*, 2013; Al-Ghouti *et al.*, 2019).

Diversos adsorventes podem ser empregados no processo de adsorção, dependendo da sua capacidade adsortiva, características físico-químicas e

disponibilidade. O carvão ativado tem sido o mais utilizado por ser muito eficiente, apresentar características microporosas e alta capacidade de adsorção (Campos *et al.*, 2018; Al-Ghouti *et al.*, 2019). Ele é um material carbonoso com alta área superficial, eficiente para a remoção de vários compostos orgânicos e inorgânicos (Yang, 2003; Bansal e Goyal, 2005) e que, quando saturado, pode ser reutilizado após regeneração da sua capacidade de adsorção (Bansal e Goyal, 2005; Çeçen e Aktaş, 2012).

O processo de adsorção pode ser realizado em sistemas descontínuos ou contínuos, geralmente representado por colunas de leito fixo (Patel, 2019). Neste processo, é importante acompanhar e compreender a dinâmica de adsorção do poluente, realizada através da curva de ruptura (*breakthrough*) (Crittenden *et al.*, 2012). Esse acompanhamento pode ser feito utilizando modelos matemáticos validados, que reduzem os custos do projeto e permitem simular o comportamento do sistema em diferentes condições de operação (RUTHVEN, 1984; Worch, 2012; Patel, 2019). Quando os modelos reportados na literatura desviam demasiadamente do fenômeno físico real, modelos baseados em experimentação numérica devem ser desenvolvidos, a fim de resolver problemas com complicadas condições de contorno, geometrias arbitrárias e com rápida apresentação dos resultados (Maliska, 2004).

Neste contexto, o presente trabalho dedica-se a investigar a aplicação da adsorção na remoção de compostos orgânicos solúveis presentes em uma matriz de água produzida. Os resultados desta pesquisa podem ser de grande relevância para determinar a viabilidade técnica do uso de adsorventes para tratamento e reutilização da água produzida.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste estudo é avaliar, experimental e numericamente, o processo de adsorção como uma alternativa para a remoção de compostos orgânicos solúveis como ácidos naftênicos, mono e multicomponentes, presentes na água produzida sintética e óleos e graxas presentes na água produzida real.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Comparar a capacidade de remoção dos ácidos naftênicos presentes na água produzida sintética utilizando carvões ativados e determinar a influência do pH e da temperatura no processo;
- Estudar o comportamento cinético e de equilíbrio da matriz sintética (mono e multicomponente) e da matriz real de água produzida, em sistema batelada, para descrever adequadamente o processo de transferência de massa;
- Avaliar a competição por sítios ativos no processo de adsorção multicomponente, para cada contaminante desse sistema;
- Avaliar a capacidade de remoção dos óleos e graxas de uma matriz real de água produzida com o adsorvente selecionado na matriz sintética e compreender o mecanismo de adsorção deste processo;
- Investigar as principais propriedades físico-químicas do adsorvente e da água produzida utilizada no estudo;
- Avaliar a capacidade de eluição de diferentes reagentes químicos para o carvão ativado carregado com ácidos naftênicos removidos da água produzida sintética em estudo e aplicar o mais eficiente para eluição do adsorvente carregado com óleos e graxas;
- Testar a eficiência de remoção dos ácidos naftênicos/óleos e graxas e a regeneração do adsorvente após ciclos consecutivos de adsorção/dessorção, visando a aplicação industrial;
- Avaliar, experimental e numericamente, as curvas de ruptura monocomponentes e multicomponentes e a influência de diferentes condições operacionais na coluna de leito fixo (concentração, altura do leito, diâmetro do leito e vazão) para o processo de adsorção e dessorção.
- Determinar as condições ótimas de operação do processo de adsorção em coluna de leito fixo, dentro de uma faixa experimental pré-estabelecida;
- Desenvolver um modelo computacional que represente adequadamente as curvas de ruptura obtidas no sistema de adsorção, mono e multicomponente, validando-o com os dados experimentais da pesquisa;
- Avaliar a sensibilidade paramétrica a partir do modelo computacional implementado.

1.2. MOTIVAÇÃO PARA A PESQUISA

A literatura apresenta muitos estudos sobre a utilização de carvões ativadas para a remoção de compostos orgânicos solúveis em matrizes aquosas (El-Hendawy *et al.*, 2001; Dabrowski *et al.*, 2005; Aktas e Çeçen, 2007; Silva, 2009; Beker *et al.*, 2010; Azad *et al.*, 2013; Sarkar, 2013; Campos *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2018; Mojoudi *et al.*, 2019; Dervanoski *et al.*, 2020; Díaz-Blancas *et al.*, 2020; Campos *et al.*, 2022). No entanto, a maioria desses estudos é realizada em sistemas batelada para matrizes sintéticas contendo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno) ou fenol, monocomponente ou bicomponente, sendo pouquíssimos a apresentarem resultados utilizando ácidos naftênicos e/ou efluentes reais.

Estudos para a remoção desses compostos utilizando colunas de leito fixo têm sido relatados com mais frequência nos últimos anos como uma alternativa viável para a adsorção em larga escala (Luz *et al.*, 2013a; Niasar *et al.*, 2019), mas poucos trabalhos são realizados para prever o comportamento numérico do sistema, em diferentes condições de operação.

Os resultados desta pesquisa, no entanto, serão de grande relevância para determinar a viabilidade técnica do *scale-up* de uma coluna de leito fixo para a remoção de compostos orgânicos solúveis da água produzida, como os ácidos naftênicos, com base em dados experimentais e em um modelo matemático validado. Além de minimizar a quantidade de óleos e graxas (TOG) do efluente real após aplicação do processo adsorptivo, para atender a legislação ambiental brasileira, pode-se ainda avaliar o potencial de remoção de outros compostos presentes no efluente petrolífero real.

1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Esta tese está estruturada em oito capítulos, incluindo esta seção introdutória, Capítulo 1, onde se apresenta uma introdução geral da pesquisa e os objetivos propostos. No Capítulo 2 encontra-se a fundamentação teórica do estudo, no qual são discutidos detalhadamente os conceitos e a problemática do tema proposto, bem como as tecnologias atuais e potenciais de tratamento, com ênfase no processo de adsorção.

O Capítulo 3 descreve a modelagem matemática a ser empregada para representar o comportamento do processo de adsorção em sistema contínuo. A metodologia experimental geral utilizada no desenvolvimento desta tese é apresentada no

Capítulo 4, que inclui uma descrição dos materiais e reagentes, todos os procedimentos experimentais, métodos analíticos e unidades experimentais empregadas.

O Capítulo 5 apresenta e discute os resultados obtidos para a matriz sintética de água produzida monocomponente, enquanto no Capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a matriz sintética multicomponente, ambos em sistema descontínuo e contínuo. O Capítulo 7, por sua vez, apresenta os resultados obtidos para a água produzida real, avaliando a viabilidade do processo de adsorção (em sistema descontínuo e contínuo) nas melhores condições operacionais obtidas nos capítulos anteriores. Além disso, em todos esses capítulos, apresenta-se a modelagem matemática que descreve a capacidade de adsorção do carvão ativado.

Por fim, o Capítulo 8 sintetiza as considerações finais, onde são apresentados os resultados e conclusões mais relevantes retirados desta pesquisa e são apresentadas sugestões para trabalhos futuros. Na sequência, apresenta-se a lista de todas as referências bibliográficas citadas nesta tese e, no Apêndice A, as curvas analíticas utilizadas para a quantificação dos ácidos naftênicos estudados.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta o levantamento bibliográfico acerca da indústria do petróleo e seu principal efluente, a água produzida, bem como uma visão geral do impacto da descarga dessas águas no meio ambiente. Além disso, são abordados alguns dos métodos de tratamento mais comuns e potenciais para a remoção de compostos orgânicos solúveis, com foco no tratamento por adsorção em sistema batelada e contínuo.

2.1. INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

O petróleo é uma substância oleosa e inflamável (Viswanathan, 2017). A sua consistência e coloração pode variar de acordo com a formação geológica do campo produtor, que está diretamente relacionada com o tipo de hidrocarboneto predominante (Pedrozo *et al.*, 2002).

Embora ocorra uma variação de concentração significativa entre os diferentes reservatórios, o petróleo é constituído basicamente de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, e de pequenas quantidades de compostos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio (Viswanathan, 2017). A Tabela 2.1 apresenta a sua composição elementar.

Tabela 2.1 – Composição elementar do petróleo.

| Elemento | Percentual na composição (%) |
|------------|------------------------------|
| Carbono | 83,0 – 87,0 |
| Hidrogênio | 10,0 – 14,0 |
| Nitrogênio | 0,1 – 2,0 |
| Enxofre | 0,05 – 6,0 |
| Oxigênio | 0,05 – 1,5 |

Fonte: Viswanathan (2017).

Além desses elementos, podem ser encontrados metais, como ferro, zinco, chumbo, cobre, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio com concentrações de 1 a 1200 mg·L⁻¹, assim como sais orgânicos dissolvidos ou na forma de compostos organometálicos complexos (Pedrozo *et al.*, 2002; Viswanathan, 2017).

Conforme dados fornecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2021), as reservas provadas de petróleo do Brasil foram contabilizadas em 11,9 bilhões de barris, situando o país na 16^a posição no *ranking* mundial de reservas. Em relação à produção nacional, em 2020 atingiu-se 1,1 bilhão de

barris, uma média de 2,9 milhões de barris por dia, que deixou o Brasil na 9ª colocação do *ranking* mundial de produtores de petróleo (ANP, 2021).

Entretanto, para a obtenção desse óleo, tanto nas operações de produção em terra (*onshore*), quanto nas operações no mar (*offshore*), são geradas quantidades expressivas de resíduos com alto grau de inflamabilidade, reatividade e diversos contaminantes que podem apresentar riscos ao meio ambiente (Gomes, 2014). Dentre eles, os que recebem maior atenção, devido ao seu volume, são os cascalhos de perfuração e os fluidos, principalmente a água produzida (IFC, 2015).

Segundo o relatório de sustentabilidade da Petrobras (2021), o volume de água produzida descartada no ambiente em 2021 equivale a 84 milhões de m³. Esse volume corresponde a aproximadamente 55% do volume disposto, por isso requer grande atenção sob o aspecto ambiental (IFC, 2015; Nasiri e Jafari, 2017; Al-Ghouti *et al.*, 2019).

2.2. ÁGUA PRODUZIDA

A água produzida é uma das principais correntes de águas residuárias geradas durante os processos de produção de petróleo e gás. Consiste na mistura da água de formação do poço produtor, da água de condensação e de injeção dos processos de recuperação secundária e da água para dessalinização do petróleo produzido, contendo produtos químicos de produção (Veil *et al.*, 2004; Ahmadun *et al.*, 2009).

Estima-se que a geração mundial desse efluente corresponde a uma razão de 3:1 água/petróleo (Ahmadun *et al.*, 2009), entretanto, com o processo de maturação dos reservatórios e o crescente número de campos de produção, o volume gerado pode aumentar consideravelmente, atingindo até dez vezes o volume de óleo produzido (Neff *et al.*, 2011).

As suas propriedades físicas e químicas, assim como o volume gerado, variam consideravelmente dependendo da localização do poço, da formação geológica e da vida útil do reservatório, além do tipo de tecnologia utilizada para a extração do petróleo (Veil *et al.*, 2004; Al-Ghouti *et al.*, 2019).

Como as concentrações de muitos metais e compostos orgânicos potencialmente tóxicos são elevadas nesses efluentes, é necessário um tratamento específico para atender as normas e diminuir o impacto ambiental causado (Neff *et al.*, 2011; Motta *et al.*, 2013).

Dessa forma, faz-se necessário conhecer os aspectos deste efluente no que diz respeito às suas características, efeitos que pode ocasionar no ambiente, regulamentação ambiental e possibilidades de tratamento, além de melhores práticas de gerenciamento.

2.2.1. Composição

A água produzida apresenta uma matriz química complexa e variável, com uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos e particulados em água, dependente do poço produtor (Neff *et al.*, 2011). Segundo Ahmadun *et al.* (2009), a sua composição é similar, qualitativamente, àquela que compõe o petróleo e/ou gás produzido.

De modo geral, a água produzida possui os mesmos sais e metais que estão presentes na água do mar, mas em razões e concentrações muito superiores (mais de 1000 vezes maior) (OGP, 2005). Apresenta ainda, grandes concentrações de metais pesados, traços de radionuclídeos e sólidos em suspensão (Figueredo, 2010). De acordo com a literatura, existe uma grande variação nos componentes que a constituem, o que resulta em uma grande incerteza quanto aos requisitos de proteção ambiental e otimização da produção de hidrocarbonetos. A Tabela 2.2 aponta os principais compostos encontrados nessa matriz, juntamente com a faixa de valores reportada por diferentes autores.

Além desses compostos, podem estar presentes bactérias, algas, fungos e resíduos de produtos químicos de produção como coagulantes, floculantes, biocidas e emulsificantes, que tornam as propriedades dessas águas ainda mais complexas (Bader, 2007). No entanto, dadas as diferenças encontradas entre os vários estudos, todos os autores concordam e concluem que um ou outro componente químico isolado pode contribuir para a nocividade desse efluente, mas o fator mais preocupante é a interação entre esses constituintes, que juntos, podem atuar de forma sinérgica, aditiva e/ou antagônica sobre sua nocividade (Neff, 2002; Gabardo, 2007; Jimenez *et al.*, 2018).

Tabela 2.2 – Caracterização dos principais parâmetros da água produzida de campos petrolíferos.

| Parâmetro | Mínimo | Máximo | Unidade |
|--|--------|---------|---------------------|
| Densidade | 1,02 | 1,14 | g·cm ⁻³ |
| pH | 4,3 | 10 | – |
| Temperatura | 33 | 90 | °C |
| Condutividade elétrica | 4.200 | 58.600 | µS·cm ⁻¹ |
| Salinidade (NaCl) | 0,033 | 300 | g·L ⁻¹ |
| Demanda Química de Oxigênio – DQO | 1.220 | 2.660 | mg·L ⁻¹ |
| Sólidos Suspensos Totais – SST | 1,2 | 1.000 | mg·L ⁻¹ |
| Sólidos Dissolvidos Totais – SDT | 100 | 400.000 | mg·L ⁻¹ |
| Carbono Orgânico Total – COT | <0,1 | >11.000 | mg·L ⁻¹ |
| Ácidos Naftênicos Totais | 23,6 | 88 | mg·L ⁻¹ |
| BTEX | 0,39 | 35 | mg·L ⁻¹ |
| HPAs | 40 | 3.000 | µg·L ⁻¹ |
| Fenóis | 0,009 | 23 | mg·L ⁻¹ |
| Ácidos Graxos Voláteis | 2 | 49.000 | mg·L ⁻¹ |
| Ácidos Orgânicos Totais | 0,001 | 10.000 | mg·L ⁻¹ |
| Teor de Óleos e Graxas – TOG | 2 | 565 | mg·L ⁻¹ |
| Inibidor de Corrosão | 0,3 | 10 | mg·L ⁻¹ |
| Íons | | | |
| Amônio (NH ₄ ⁺) | 10 | 300 | mg·L ⁻¹ |
| Bicarbonato (HCO ₃ ⁻) | 77 | 3.990 | mg·L ⁻¹ |
| Brometo (Br ⁻) | 46 | 1.200 | mg·L ⁻¹ |
| Carbonato (CO ₃ ²⁻) | 30 | 450 | mg·L ⁻¹ |
| Cloreto (Cl ⁻) | 80 | 270.000 | mg·L ⁻¹ |
| Iodeto (I ⁻) | 3 | 210 | mg·L ⁻¹ |
| Sulfato (SO ₄ ²⁻) | <2 | 1.650 | mg·L ⁻¹ |

| Parâmetro | Mínimo | Máximo | Unidade |
|----------------------------|--------|---------|--------------------|
| Elementos químicos | | | |
| Alumínio (Al) | 0,4 | 410 | mg·L ⁻¹ |
| Arsênio (As) | 0,002 | 11 | mg·L ⁻¹ |
| Bário (Ba) | 0 | 850 | mg·L ⁻¹ |
| Berílio (Be) | <0,001 | 0,02 | mg·L ⁻¹ |
| Boro (B) | 5 | 95 | mg·L ⁻¹ |
| Cádmio (Cd) | 0,005 | 2 | mg·L ⁻¹ |
| Cálcio (Ca) | 13 | 25.800 | mg·L ⁻¹ |
| Cobalto (Co) | 0,3 | 1 | mg·L ⁻¹ |
| Cobre (Cu) | 0,002 | 1,5 | mg·L ⁻¹ |
| Cromo (Cr) | 0,02 | 1,1 | mg·L ⁻¹ |
| Estrôncio (Sr) | 0 | 6.250 | mg·L ⁻¹ |
| Ferro (Fe) | 0,1 | 1.100 | mg·L ⁻¹ |
| Lítio (Li) | 0,038 | 64 | mg·L ⁻¹ |
| Magnésio (Mg) | 8 | 6.000 | mg·L ⁻¹ |
| Manganês (Mn) | 0,004 | 175 | mg·L ⁻¹ |
| Mercúrio (Hg) | <0,1 | 26 | µg·L ⁻¹ |
| Níquel (Ni) | 0,02 | 0,3 | mg·L ⁻¹ |
| Paládio (Pd) | 0,008 | 0,88 | mg·L ⁻¹ |
| Potássio (K) | 24 | 4.300 | mg·L ⁻¹ |
| Rádio (²²⁶ Ra) | 0 | 1,66 | Bq·L ⁻¹ |
| Rádio (²²⁸ Ra) | 0 | 3,9 | Bq·L ⁻¹ |
| Sódio (Na) | 0 | 150.000 | mg·L ⁻¹ |
| Titânio (Ti) | 0,01 | 0,7 | mg·L ⁻¹ |
| Zinco (Zn) | 0,01 | 35 | mg·L ⁻¹ |

Fonte: Adaptado de Gabardo (2007), Ahmadun *et al.* (2009), Igunnu e Chen (2012), Zheng *et al.* (2016), Nasiri e Jafari (2017) e Al-Ghouti *et al.* (2019).

2.2.2. Estratégias de gerenciamento

Como milhões de barris de água produzida são gerados diariamente em todo o mundo (Ahmadun *et al.*, 2009) e como esses efluentes estão diretamente associados à corrosão e incrustação em dutos de refinaria, além de apresentarem risco de contaminação dos recursos hídricos (Jimenez *et al.*, 2018), estratégias de gerenciamento têm sido altamente incentivadas.

O tipo de gerenciamento adotado para o tratamento e o destino dessas águas residuárias depende da viabilidade técnica, custos e disponibilidade de infraestrutura e equipamentos, bem como da legislação vigente (Motta *et al.*, 2013). Além disso, a localização da produção deve ser considerada, uma vez que algumas alternativas de gestão só podem ser aplicadas em unidades terrestres (Zheng *et al.*, 2016; Jimenez *et al.*, 2018; Al-Ghouti *et al.*, 2019).

Dentre as principais estratégias adotadas para o gerenciamento estão: (i) o emprego de tecnologias que minimizem a produção de água produzida; (ii) a reutilização e reciclagem desse efluente e, se nenhuma dessas estratégias for prática, (iii) o descarte no meio ambiente é a opção final (Veil, 2011). Entretanto, essa última estratégia requer um processo de tratamento para atender aos requisitos técnicos e ambientais.

Para minimizar o consumo de água, os processos devem ser modificados, as tecnologias aprimoradas ou os produtos substituídos (Costa *et al.*, 2022). Em geral, a aplicação dessa abordagem economiza recurso monetário para as empresas e proporciona maior proteção ao meio ambiente (Arthur *et al.*, 2011). No entanto, essas são etapas de alto custo com uso limitado e complexidade relativa (Arthur *et al.*, 2011; Jimenez *et al.*, 2018).

Quando se torna inviável o gerenciamento pela minimização do processo, abordagens como recuperação, reutilização ou reciclagem devem ser empregadas. Entretanto, considerando suas características, alguns padrões para o reuso são exigidos, visando atender a qualidade mínima para o fim pretendido (Al-Ghouti *et al.*, 2019). Dentre as alternativas existentes incluem injeção, uso industrial, irrigação e uso benéfico (Veil, 2011).

A injeção da água produzida em reservatórios subterrâneos de água, ou em poços de produção, é uma alternativa adequada e que resulta em ganhos econômicos e ambientais, uma vez que elimina a água produzida gerada, parcial ou totalmente, transformando-a em matéria-prima do processo (Motta *et al.*, 2013). Estima-se que cerca

de 91,5% da água produzida é injetada em todo o mundo (Veil, 2020), mas como as características da água são alteradas quando chegam à superfície do reservatório, após a injeção, é necessário realizar o seu tratamento (Bader, 2007).

O descarte no meio ambiente, por sua vez, pode ser um método de gerenciamento relativamente barato, mas que está diretamente associado à qualidade da água produzida. Por isso, deve-se atender às diretrizes regulatórias ambientais, utilizando tratamentos para remoção de seu conteúdo poluidor para atender aos padrões apropriados (Sirivedhin e Dallbauman, 2004).

2.2.3. Legislação ambiental

Para manter as reservas de água existentes em boas condições, a legislação ambiental de todos os países adota medidas para a preservação dos recursos hídricos, bem como para o gerenciamento dos efluentes líquidos gerados em processos industriais. O CONAMA especifica, através da Resolução 357/2005 no Brasil, que qualquer efluente poderá ser lançado diretamente no corpo receptor se, e somente se, obedecer as condições de padrões previstos nela (CONAMA, 2005).

Por ser uma das principais causas de corrosão e formação de incrustações nas tubulações da refinaria, bem como responsável por contaminar os recursos hídricos, a água produzida é convencionalmente tratada antes do descarte e/ou reutilização (Jimenez *et al.*, 2018). O TOG é o principal parâmetro utilizado para regulamentar seu descarte no meio ambiente (Neff *et al.*, 2011). Tal parâmetro representa o teor de compostos orgânicos presentes no efluente, dissolvidos e/ou dispersos (OGP, 2002; Neff *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2016). É, ainda, considerado o principal delimitador para a escolha dos processos de tratamento e o local de descarte adequado para a água produzida (Igunnu e Chen, 2012).

No Brasil, os descartes de água produzida em região oceânicas devem atender a Resolução CONAMA 393/2007, respeitando o limite máximo diário de $42 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TOG e uma concentração mensal de $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obtida pela média aritmética simples baseada nos valores diários registrados (CONAMA, 2007). Já, no que diz respeito a legislação internacional, os limites máximos permitidos para descarte variam entre 15 e $75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TOG, a depender dos padrões de descarte estabelecidos por cada país (Stewart e Arnold, 2011). A Tabela 2.3 apresenta os limites para algumas regiões.

Tabela 2.3 – Limites de TOG permitidos para o descarte da água produzida em plataformas *offshore*.

| Região | Limite (mg·L ⁻¹) | | Base legal |
|-------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| | Diário | Mensal | |
| <i>América do Norte</i> | | | |
| Canadá | 44 ^a | 30 ^a | Act RSC 1987 |
| Estados Unidos | 42 | 29 ^b | EPA/93 |
| <i>América do Sul</i> | | | |
| Argentina | - | 15 | - |
| Brasil | 42 | 29 ^b | CONAMA 393/2007 |
| <i>Ásia</i> | | | |
| China | 70 | 50 | GB 4914/85 |
| Indonésia | 50 | 75 | KLH No 19/2010 |
| <i>Europa</i> | | | |
| Mar do Norte | - | 30 ^c | Comissão Oslo-Paris (OSPAR) |
| Mediterrâneo | 100 | 40 | Comissão de Barcelona |
| <i>Oceania</i> | | | |
| Austrália | 50 | 30 | - |

^a - Calculada pelo menos duas vezes ao dia.

^b - Concentração média simples dos valores diários.

^c - Concentração média ponderada dos valores diários.

Fonte: Adaptado de Zheng *et al.* (2016).

Após obter os valores de TOG previstos na legislação, a água produzida pode ser descartada, reinjetada ou reutilizada. Contudo, para a reinjeção, essas águas devem apresentar valores menores que 10 mg·L⁻¹ de sólidos dissolvidos totais e 42 mg·L⁻¹ de TOG (Bader, 2007). Essas limitações são para evitar o entupimento dos poros da rocha e danos nas bombas injetoras (Jimenez *et al.*, 2018).

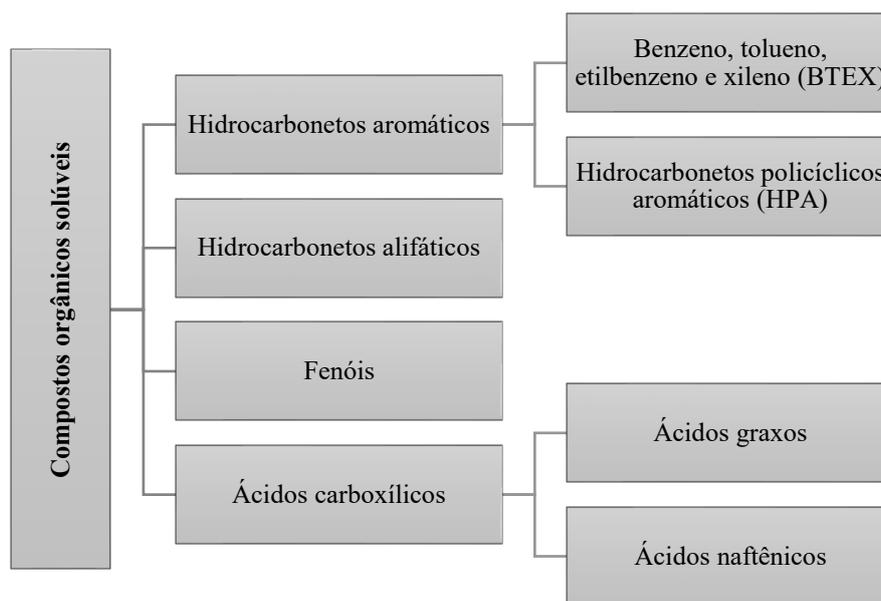
O monitoramento do TOG no Brasil é baseado no método gravimétrico, conforme estabelecido legalmente pelo CONAMA (2007). Apesar de não especificar qual o método gravimétrico a ser utilizado, o IBAMA sugere que o método mais apropriado aos objetivos da análise seja o SM 5520B (IBAMA, 2017). Neste método, óleos e graxas dissolvidos ou emulsionados são extraídos da água por contato com um solvente de extração, sem a utilização de sílica gel ou qualquer outro procedimento que reduza o valor do material extraível (Baird *et al.*, 2012). Com isso, a partir de 2018, as indústrias petrolíferas firmaram o compromisso de adoção do método sugerido pelo órgão fiscalizador (IBAMA, 2018).

Essa modificação configura um desafio para o enquadramento da concentração do TOG nos padrões regulatórios, uma vez que se passa a quantificar todos os hidrocarbonetos presentes na água produzida, como os compostos orgânicos solúveis (Gabardo, 2007). Por isso, torna-se necessário realizar estudos para ampliar o conhecimento e propor métodos para remoção desses compostos (Gabardo, 2007; Baird *et al.*, 2012).

2.3. COMPOSTOS ORGÂNICOS SOLÚVEIS

Os compostos orgânicos solúveis são compostos polares com cadeias carbônicas de baixa e alta massa molecular, formados a partir de espécies orgânicas solúveis em água (Jimenez *et al.*, 2018). Esses compostos são divididos em grupos como os hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, fenóis e ácidos carboxílicos, conforme Figura 2.1.

Figura 2.1 – Classificação dos compostos orgânicos solúveis.



Fonte: Adaptado de Yang (2006).

Os hidrocarbonetos aromáticos são os compostos encontrados em maior quantidade na água produzida. Eles são estruturas cíclicas insaturadas, constituídas majoritariamente por átomos de carbono e hidrogênio, que formam cadeias de anéis aromáticos conectados por uma ligação π deslocalizada, o que atribui estabilidade às moléculas (OGP, 2002; 2005; Neff *et al.*, 2011).

Em função da grande quantidade de compostos pertencentes à classe dos hidrocarbonetos aromáticos, agrupam-se as estruturas que possuem propriedades físicas, químicas e biológicas semelhantes, dando origem a dois subgrupos: BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) (OGP, 2002; Ahmadun *et al.*, 2009; Neff *et al.*, 2011).

Os BTEXs constituem uma classe de compostos derivados do benzeno, que apresentam como característica cadeias monocíclicas aromáticas, variando apenas as ramificações de cada molécula. Encontrados na água produzida com concentrações

superiores a $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, são compostos de baixa massa molecular e altamente voláteis (Neff *et al.*, 2011; Al-Ghouti *et al.*, 2019).

Os HPAs são definidos como compostos que possuem dois ou mais anéis aromáticos fusionados. Apesar de representarem uma grande variedade de moléculas, eles compõem somente cerca de 2% dos compostos aromáticos presentes na água produzida (OGP, 2005); isto porque a solubilidade das moléculas na água diminui com o aumento do número de anéis. Logo, apenas compostos de dois a três ciclos aromáticos são encontrados com maior representatividade, como os NFD (naftalenos, fenantreno e dibenzotiofenos) (Neff *et al.*, 2011).

Já os hidrocarbonetos alifáticos do petróleo são compostos de cadeias carbônicas homogêneas, saturadas ou insaturadas, como os alcanos, alcenos ou alcinos. São encontrados em menor concentração na água produzida em função da sua baixa solubilidade, sendo majoritária a presença de moléculas de cadeia curta (mais nocivas quando comparadas às demais moléculas) (Reis, 1996).

Os fenóis, ou compostos fenólicos, são moléculas orgânicas caracterizadas por um radical hidroxila (OH) diretamente ligado a um grupo hidrocarboneto aromático. A solubilidade desses compostos em água é dada em função das ligações de hidrogênio entre o grupo hidróxi e o solvente. Assim, com o aumento da cadeia alquílica, a solubilidade desses compostos diminui. Logo, os compostos fenólicos encontrados em maior quantidade na água produzida são o fenol, metilfenol e dimetilfenol (Neff *et al.*, 2011). Apesar de encontrados em pequenas concentrações, próximo de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, os fenóis merecem atenção quanto ao seu descarte em função da sua capacidade de se acumular em tecidos animais e possuir baixa degradabilidade (Neff *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2016).

Os ácidos carboxílicos, no entanto, representam cerca de 60 a 98% do teor de carbono orgânico total da água produzida. São caracterizados por cadeias alifáticas e se apresentam na forma de ácidos mono ou dicarboxílicos, sendo majoritários os compostos de baixa massa molecular (Neff *et al.*, 2011). Dentre essa mistura complexa de compostos, encontra-se uma classe alicíclica que merece grande atenção, os ácidos naftênicos (Kindzierski *et al.*, 2012).

2.3.1. Ácidos naftênicos

2.3.1.1. Definição e propriedades químicas

Ácidos naftênicos (AN) são componentes naturais do petróleo, provenientes de um processo incompleto de catagênese ou degradação por bactérias (Brient *et al.*, 2000). Constituídos por uma mistura complexa de ácidos carboxílicos alifáticos e alicíclicos saturados, cuja massa molar varia de 200 a 500 g·mol⁻¹ (Aher *et al.*, 2017), são considerados ácidos fracos, com densidade próxima à da água (Gruber *et al.*, 2012). Apresentam constante de dissociação ácida (pK_a) na faixa de 5 a 6 e solubilidade em água dependente do pH, sendo mais solúveis em meio alcalino (Gruber *et al.*, 2012; Azad *et al.*, 2013; Quinlan e Tam, 2015).

Podem ser definidos pela fórmula química geral C_nH_{2n+z}O_x, onde *n* indica o número de átomos de carbono (tipicamente na faixa de 7 a 30), *z* é um número inteiro negativo que corresponde aos átomos de hidrogênios perdidos na formação do anel (variando de -12 até 0) e *x* representa os átomos de oxigênio (*x* = 2 para compostos clássicos e *x* = 3 até 5 para compostos oxidados) (Quinlan e Tam, 2015; Islam *et al.*, 2018). Além disso, possuem uma extremidade hidrofóbica (alifática apolar) e uma extremidade hidrofílica (grupo carboxila) (Azad *et al.*, 2013).

Ácidos naftênicos de maior massa molecular são mais recalcitrantes (Whitby, 2010; Brown e Ulrich, 2015). Este fato está relacionado à diminuição da hidrofobicidade da molécula com o aumento da quantidade de ácido carboxílico nas suas estruturas (Frank *et al.*, 2009). Embora a quantidade desses ácidos nos óleos brutos seja geralmente baixa (Gaikar e Maiti, 1996; Clemente *et al.*, 2004), suas características emulsificantes e corrosivas (Gaikar e Maiti, 1996; Wu *et al.*, 2004; Vaz de Campos *et al.*, 2006; Quinlan e Tam, 2015) os tornam especialmente importantes. Além disso, pesquisas relacionam esses compostos como um dos principais contribuintes para o aumento do TOG no método de quantificação estabelecido pela legislação brasileira (Gabardo, 2007; Martins, 2017; Hendges *et al.*, 2021). Tais fatos impulsionam o aumento de pesquisas para sua identificação e remoção das águas produzidas.

2.3.1.2. Métodos de quantificação

Como os ácidos naftênicos são caracterizados por uma mistura complexa de ácidos com diferentes estruturas, existe uma grande dificuldade em empregar métodos analíticos eficientes para sua identificação e quantificação individual (Grewer *et al.*,

2010). Assim, a maioria das técnicas disponíveis enquadram as estruturas presentes na mistura de naftênicos em grupos ou subgrupos, com base no número de átomos de carbono e de hidrogênios perdidos no anel (Frank, 2008).

Antes de serem analisados, qualitativa ou quantitativamente, os ácidos naftênicos precisam ser extraídos em um solvente orgânico, a partir de uma solução aquosa ácida, ou em uma solução aquosa alcalina de petróleo (Clemente e Fedorak, 2005).

Dentre as técnicas comumente empregadas para quantificação dos ácidos naftênicos, estão a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a espectrometria de massa (MS), associada à cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) ou a cromatografia em fase gasosa (GC). Entretanto, os resultados de maior precisão são obtidos com o acoplamento dessas técnicas, sendo as variações dependentes da estrutura do composto a ser quantificado e das características da solução (Headley e McMartin, 2004; Clemente e Fedorak, 2005; Frank, 2008; Gruber *et al.*, 2012; Brown e Ulrich, 2015).

Dentro do cenário da indústria petrolífera, contudo, as análises são tradicionalmente realizadas por FTIR (Gruber *et al.*, 2012). Essa técnica foi desenvolvida por Syncrude Canada Ltd. e mede as absorvâncias de monômeros e dímeros, associadas ao grupo carbonila dos ácidos carboxílicos, com um limite de detecção mínimo de alguns décimos de miligrama por litro (Headley e McMartin, 2004; Clemente e Fedorak, 2005; Frank, 2008).

2.4. TÉCNICAS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DA ÁGUA PRODUZIDA

Diversas técnicas têm sido estudadas para a remoção de ácidos naftênicos com destaque para a biodegradação, nanofiltração, processos oxidativos avançados (POAs), coagulação/floculação e a adsorção. As principais vantagens e desvantagens associadas a cada uma dessas técnicas de tratamento estão descritas no Quadro 2.1.

A biodegradação consiste na metabolização natural da matéria orgânica por microrganismos, promovendo sua degradação parcial ou total. Em geral, uma nova biomassa e gás carbônico (CO₂) são produzidos no processo parcial e, após a mineralização total, os produtos são apenas água e CO₂ (Quinlan e Tam, 2015). Estudos mostram diferentes microrganismos com capacidade de degradar compostos orgânicos solúveis, como bactérias Gram-negativas *Acinetobacter anitratum*, *Alcaligenes faecalis*,

Pseudomonas putida e *Pseudomonas fluorescens* (Rho e Evans, 1975; Johnson *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2018), que podem degradar mais de 95% dos compostos orgânicos, e algas marinhas como *Dunaliella tertiolecta* e *Synechococcus leopoliensis* (Quesnel *et al.*, 2011), capazes de metabolizar diversos compostos orgânicos solúveis com baixo grau de aromaticidade (Quinlan e Tam, 2015), mas após longos períodos de contato.

Quadro 2.1 – Vantagens e desvantagens das principais técnicas de tratamento de água produzida.

| <i>Método de tratamento</i> | <i>Vantagens</i> | <i>Desvantagens</i> | <i>Referências</i> |
|--------------------------------|--|--|--|
| Biodegradação | <ul style="list-style-type: none"> – Método mais prático e econômico; – Geração mínima de resíduos; – Eficiente em termos de energia; – Ambientalmente correto para aplicações de grande escala. | <ul style="list-style-type: none"> – Baixa remoção de poluentes recalcitrantes; – Alta meia-vida dos microrganismos (12,8 a 13,6 anos); – Alto teor de cloro dificulta o processo. | Han <i>et al.</i> (2009), Gunawan <i>et al.</i> (2014), Brown e Ulrich (2015), Aher <i>et al.</i> (2017), Zhang <i>et al.</i> (2018) |
| Processos Oxidativos Avançados | <ul style="list-style-type: none"> – Alta degradação de compostos recalcitrantes; – Maior degradabilidade dos compostos orgânicos solúveis. | <ul style="list-style-type: none"> – Não há degradação completa dos compostos orgânicos solúveis em pouco tempo; – Eventual geração de compostos de maior toxicidade; – Alto custo inicial e operacional. | Afzal <i>et al.</i> (2012a), Quinlan e Tam (2015), Zhang <i>et al.</i> (2016), Zhang <i>et al.</i> (2017) |
| Filtração por Membranas | <ul style="list-style-type: none"> – Baixo consumo de produtos químicos; – Alta eficiência de remoção de poluentes; – Pode ser operado continuamente em um pequeno espaço; – Baixa produção de resíduos sólidos. | <ul style="list-style-type: none"> – Elevados custos iniciais e operacionais; – Baixo tempo de vida da membrana; – Baixa seletividade ou baixo fluxo; – Incrustação da membrana. | Peng <i>et al.</i> (2004), Kim <i>et al.</i> (2012), Duraisamy <i>et al.</i> (2013), Aher <i>et al.</i> (2017) |
| Coagulação/floculação | <ul style="list-style-type: none"> – Sistemas simples e eficientes; – Fácil manutenção e operação. | <ul style="list-style-type: none"> – Alto custo com produtos químicos; – Produção de lodo perigoso; – Deve ser seguido por outras técnicas de tratamento; – Monitoramento físico-químico do efluente (pH). | Pourrezaei <i>et al.</i> (2011), Quinlan e Tam (2015), Wang <i>et al.</i> (2015), Crini <i>et al.</i> (2018) |
| Adsorção | <ul style="list-style-type: none"> – Alta eficiência de remoção; – Flexibilidade no projeto e operação; – Instalação e manutenção simples; – Diversidade de adsorventes. | <ul style="list-style-type: none"> – Adsorvente define o desempenho do processo; – Pode apresentar alto custo de adsorventes; – Geração de adsorvente contaminado. | Azad <i>et al.</i> (2013), Quinlan e Tam (2015), Campos <i>et al.</i> (2018), Niasar <i>et al.</i> (2019) |

Fonte: Autora (2023).

Os processos de oxidação avançados (POA), por sua vez, compreendem uma série de reações químicas que geram radicais com alto poder oxidante, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que, por não seletividade, é capaz de mineralizar completamente vários

compostos orgânicos (Cheng *et al.*, 2016). Geralmente, esses radicais são produzidos *in situ* por meio de reações com oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ou por catalisadores, como radiação ultravioleta (UV) e metais de transição (Marcelino *et al.*, 2013; Quinlan e Tam, 2015). Estudos envolvendo ozonização (Pérez-Estrada *et al.*, 2011), micro-ondas (Mishra *et al.*, 2010), radiação ionizante (Getoff, 1996) e com os processos combinados de O₃/H₂O₂ (Afzal *et al.*, 2015) ou de UV/H₂O₂ (Afzal *et al.*, 2012a; Afzal *et al.*, 2012b) mostram bons resultados de remoção dos compostos orgânicos, mas com geração de subprodutos com maior toxicidade do que os compostos inicialmente analisados, o que pode ser limitante para sua aplicação.

O processo de filtração por membranas consiste na separação físico-química dos componentes do efluente por uma barreira seletiva porosa, que impossibilita a passagem de determinados solutos, seja por atração eletrostática ou exclusão de tamanho (Crittenden *et al.*, 2012). Diversos trabalhos relatam a utilização de membranas de ultrafiltração (Deriszadeh *et al.*, 2009; Husein *et al.*, 2011), nanofiltração (Peng *et al.*, 2004; Aher *et al.*, 2017) e funcionalizadas (Aher *et al.*, 2017) para remoção de ácidos naftênicos, com resultados satisfatórios, mas com alto custo inicial e operacional (Peng *et al.*, 2004).

Responsável pela remoção de partículas suspensas e em colisão, por flotação ou sedimentação (Pourrezaei *et al.*, 2011), o processo de coagulação/floculação pode remover compostos orgânicos utilizando coagulantes químicos metálicos, com sais trivalentes de alumínio (Al³⁺) ou de ferro (Fe³⁺), e polímeros orgânicos (Wang *et al.*, 2015). Contudo, o alto custo com produtos químicos e a geração de lodo, que necessita tratamento, inviabilizam sua utilização (Quinlan e Tam, 2015; Crini e Lichtfouse, 2018).

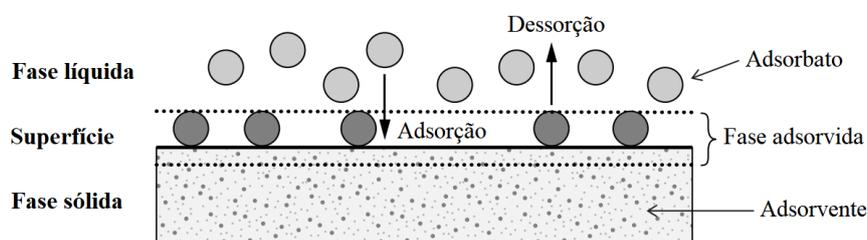
A adsorção, entretanto, é o processo de tratamento que oferece uma maneira mais eficiente de purificar o efluente até os limites adequados de descarte no meio ambiente, além de permitir a recuperação dos compostos removidos (Silva *et al.*, 2013; Al-Ghouti *et al.*, 2019). A recuperação é um fator importante, pois permite que os ácidos naftênicos recuperados sejam usados como matéria-prima para catalisadores, conservantes de madeira, emulsificantes e até mesmo inibidores de corrosão (Gaikar e Maiti, 1996; Brient *et al.*, 2000). Essa recuperação pode ser feita utilizando solventes orgânicos, tais como hidrocarbonetos, cetonas e álcoois (Gaikar e Maiti, 1996; Das, 2017).

2.5. PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DA ADSORÇÃO

A adsorção consiste em um fenômeno físico-químico de transferência de massa, no qual uma substância presente na fase fluida (líquida ou gasosa) é adsorvida ou acumulada na superfície de uma fase sólida (Israelachvili, 2011). É um processo frequentemente exotérmico onde a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente é a principal força motriz (Quinlan e Tam, 2015).

As espécies dissolvidas na fase fluida podem ser transportadas, por meio da difusão, para dentro dos poros do adsorvente e adsorvidas em sua superfície interna. Os componentes acumulados à superfície são chamados de adsorbatos, enquanto a fase sólida, que retém o adsorbato, é chamada de adsorvente (RUTHVEN, 1984). Ao alterar as propriedades da fase líquida, como o pH, a concentração e a temperatura, as espécies adsorvidas podem ser libertadas da superfície e transferidas de novo para a fase líquida. Esse processo reverso é chamado de dessorção (Worch, 2012). A Figura 2.2 ilustra os termos básicos usados na teoria da adsorção.

Figura 2.2 – Termos básicos da adsorção.



Fonte: Adaptado de Worch (2012).

O processo de adsorção depende da natureza do adsorvente e do adsorbato, assim como das condições operacionais empregadas. Em outras palavras, a eficiência da adsorção está relacionada com a eficiência do adsorvente em remover os contaminantes, que é determinada por suas propriedades físicas e químicas, como a sua área superficial específica, a distribuição de tamanho e o volume dos poros, distribuição granulométrica e carga superficial (Hendricks, 2010).

Em geral, os adsorventes empregados são partículas com grande número de poros, pois como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção (RUTHVEN, 1984). Já, em relação ao adsorbato, são fatores importantes o tamanho da molécula e sua massa molar, a polaridade e a solubilidade do composto de interesse (Hendricks, 2010). Além disso, a adsorção é fortemente afetada pelo estado de ionização da molécula em solução, que pode variar

conforme sua constante de dissociação ácida (pK_a) e o pH do meio (Babić *et al.*, 1999; Hernández *et al.*, 2005).

Segundo Letterman (1999), o adsorbato permanece fixado sobre a superfície do adsorvente pela ação de forças químicas como ligações de hidrogênio, interação dipolo-dipolo ou forças de Van der Waals, e essa adsorção pode ser representada como uma reação química, conforme Equação 2.1.



em que A é o adsorbato, B é o adsorvente e o A.B é o composto adsorvido.

O tempo que o adsorbato permanece ligado à superfície do adsorvente depende, diretamente, da energia com que a molécula é adsorvida. Existem, basicamente, duas classificações para a adsorção: adsorção física, ou fisissorção, e adsorção química, ou quimissorção (Crittenden *et al.*, 2012).

Na adsorção física, a molécula prende-se ao adsorvente devido à diferença de energia e/ou forças de atração. É o fenômeno mais presente nos processos adsorptivos, devido à maior facilidade de remoção, isto é, dessorção do material aderido, que está relacionada à natureza fraca das interações entre o fluido e o sólido (RUTHVEN, 1984; Hendricks, 2010). Na adsorção química, ocorre a formação de uma ligação química entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente, irreversível e altamente específica quanto à natureza do fluido (RUTHVEN, 1984). A entalpia da adsorção química é da grandeza dos valores envolvidos nas reações química, sendo muito maior que na adsorção física (Hendricks, 2010). O Quadro 2.2 apresenta, de forma resumida, algumas das principais características da adsorção física e química, para fins de comparação.

Quadro 2.2 – Principais características da adsorção física e química.

| Adsorção física | Adsorção química |
|--|--|
| Não específica; | Específica; |
| Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de evaporação); | Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de evaporação); |
| Monocamada ou multicamada; | Geralmente monocamada; |
| Possível em temperaturas relativamente baixas; | Possível através de uma ampla faixa de temperatura; |
| Não ocorre dissociação das espécies adsorvidas; | Pode envolver dissociação; |
| Processo rápido, não ativado e reversível; | Processo lento, ativo e irreversível; |
| Não ocorre compartilhamento ou transferência de elétrons, forma-se apenas campos de força da superfície. | Ocorre por ligação química, onde elétrons são compartilhados ou transferidos. |

Fonte: Schmal (2014).

Em geral, o processo de adsorção apresenta alta eficiência de remoção, bem como flexibilidade no projeto e operação. Possui instalação e manutenção simples, além de uma grande disponibilidade de adsorventes; entretanto, o desempenho do processo depende do tipo de adsorvente utilizado e das propriedades físicas e químicas do adsorbato (QUINLAN; TAM, 2015; NIASAR *et al.*, 2019).

2.5.1. Adsorventes empregados

Existem fatores que devem ser levados em consideração na escolha de um adsorvente, como propriedades físicas e químicas, capacidade de adsorção, natureza do material precursor, disponibilidade, custos, dentre outros. Contudo, é de grande interesse que um único adsorvente apresente vários desses fatores para elevar o desempenho do processo (Hendricks, 2010; Worch, 2012).

Os materiais adsorventes apresentam superfície bastante heterogênea e estrutura porosa que pode variar em microporos (menor que 20 Å), mesoporos (entre 20 e 500 Å) e macroporos (maior que 500 Å) (IUPAC, 1972; RUTHVEN, 1984). Em geral, ainda podem ser classificados, de acordo com sua superfície, em higroscópicos, que são adsorventes com superfície polar, ou em hidrofóbicos, com superfície apolar. O tipo de superfície e o tamanho dos poros são fatores que determinam a acessibilidade das moléculas de adsorbato à superfície interna do adsorvente, controlando o grau de adsorção (Moreno-Castilla, 2004; Luz, 2012; Das, 2017).

Diferentes materiais já foram testados e relatados na literatura como bons adsorventes de compostos orgânicos solúveis, sobretudo dos ácidos naftênicos. Dentre eles encontram-se argilas comerciais (Zou *et al.*, 1997; Silva *et al.*, 2013), resinas de troca iônica (Gaikar e Maiti, 1996), peneiras moleculares mesoporosas (Nascimento *et al.*, 2014a), perovskitas modificadas (Silva, 2009), calcita e mica (Rezaei Gomari *et al.*, 2006), coque de petróleo (Gamal El-Din *et al.*, 2011; Niasar *et al.*, 2016) e carvão ativado (Islam *et al.*, 2015; Niasar *et al.*, 2016; Campos *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2018). Contudo, o carvão ativado tem sido o adsorvente mais empregado, por ser relativamente simples e muito eficiente, com áreas superficiais de até 3000 m².g⁻¹ (Moreno-Castilla, 2004; Campos *et al.*, 2018; Al-Ghouti *et al.*, 2019).

2.5.2. Carvão ativado

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que sofreram um processamento, físico ou químico, sob condições controladas, para aumentar a sua

porosidade e área superficial interna. Entretanto, sua capacidade de adsorção depende do material precursor, dos métodos de carbonização e de ativação (RUTHVEN, 1984; Crittenden *et al.*, 2012; Campos *et al.*, 2018).

Materiais que possuem alta concentração de carbono, tais como madeira, carvão mineral, ossos de origem animal, casca de coco e betumes, podem ser transformados em carvão ativado em duas etapas. A primeira etapa, denominada carbonização, visa eliminar as espécies não carbonáceas do material precursor para obter um produto com massa fixa de carbono, em uma estrutura porosa rudimentar, com poros estreitos e fechados (Moreno-Castilla, 2004; Nascimento *et al.*, 2014b). A segunda etapa, denominada ativação, tem o intuito de melhorar a qualidade dos poros, aumentando a área superficial do carvão por tratamentos físicos ou químicos (Moreno-Castilla, 2004).

Na ativação física, realiza-se a degradação térmica do material precursor por carbonização (entre 350 e 600 °C) ou pirólise (na ausência de oxigênio, entre 300 e 1100 °C), seguida pela ativação com dióxido de carbono (CO₂) ou vapor de água (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006b; Nahil e Williams, 2010). Na ativação química, por sua vez, agentes químicos como ácido fosfórico (H₃PO₄), cloreto de zinco (ZnCl₂), carbonato de potássio (K₂CO₃) e hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) são utilizados para inibir a contração do precursor com o aumento da temperatura, proporcionando melhor distribuição do volume de poros (Świątkowski, 1999; Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006a).

Vale ressaltar ainda que sua composição elementar típica é de, aproximadamente, 88% de carbono, 0,5% de hidrogênio, 0,5% de nitrogênio, 1% de enxofre e entre 6 e 7% de oxigênio. Mas essas porcentagens podem variar dependendo da matéria-prima de origem e do histórico de preparação, que inclui ativação e tratamentos subsequentes (Bansal e Goyal, 2005).

Segundo Ruthven (1984), a superfície do carvão ativado é essencialmente apolar, o que favorece a adsorção de compostos orgânicos, recuperação de solventes, entre outros. No entanto, alguns complexos de carbono-oxigênio também podem estar presentes e tornar a superfície parcialmente polar (Luz, 2012), obtendo-se como resultado, adsorventes hidrofóbicos e organofílicos (RUTHVEN, 1984).

Na superfície heterogênea do carvão ativado geralmente são observadas três zonas principais com sítios de adsorção, como (i) plano basal, que corresponde a 90% da superfície do carvão; (ii) grupos superficiais heterogêneos (oxigenados), que têm elevada

atividade e definem as características superficiais do carvão; e (iii) cinzas inorgânicas (Franz *et al.*, 2000).

Nos grupos superficiais heterogêneos, o oxigênio é o heteroátomo dominante, dando à superfície diferentes possibilidades de adsorver poluentes orgânicos. As interações que podem ocorrer entre eles são interações de dispersão π - π entre o anel aromático do adsorbato e o plano basal do carvão ativado (Keiluweit e Kleber, 2009), interações de atração-repulsão eletrostática, ligações de hidrogênio entre grupos funcionais de superfície e moléculas aromáticas (Franz *et al.*, 2000), mecanismo de formação do complexo doador-receptor de elétrons (Moreno-Castilla, 2004), dentre outros. Dessa forma, quando adicionado em uma solução aquosa, o carvão ativado desenvolve uma carga superficial devido a dissociação dos grupos de superfície, dependendo do pH do meio. A carga positiva é proveniente de grupos superficiais de caráter ácido, como grupos carboxílicos e fenólicos; enquanto a carga negativa pode advir de grupos nitrogenados, de regiões ricas em elétrons π ou de grupos oxigenados, como pironas ou cromenos (Moreno-Castilla, 2004).

Devido a essas características, o carvão ativado tem sido uma alternativa no tratamento da água produzida e foco em diversas pesquisas para a remoção de ácidos naftênicos. A Tabela 2.4 apresenta as condições experimentais e os principais resultados obtidos por pesquisas nesta área.

Tabela 2.4 – Dados reportados sobre a remoção de compostos orgânicos solúveis por diferentes carvões ativados.

(continua)

| Referência | Adsorvente (origem e tipo) | Condições operacionais | Composto adsorvido | Método Analítico | Resultados |
|--|---|---|---|---|--|
| Niasar <i>et al.</i> (2018) | Carvão ativado a partir de coque de petróleo | C_j : 40 mg·L ⁻¹ Agitação 170 rpm, 48 h, 23 °C e pH 6 Ativação: KOH/massa de coque = 3, $T_{ativação}$ = 790 °C e $t_{ativação}$ = 3,47 h | Ácido 2-naftóico | HPLC | $q = 451,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| | | | Ácido ciclohexanopentanóico | UV-VIS | $q = 319,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| | | | Ácido difenilacético | HPLC | $q = 362,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| Islam <i>et al.</i> (2018) | Carvão ativado granular derivado de carvão betuminoso | C_j : 19,15 mg·L ⁻¹ $C_{adsorvente}$: 0,05 a 2 g·L ⁻¹ Agitação e pH: NI 24 h e 21 °C | Ácidos naftênicos de n = 13 a 17 e Z = -2 a -10. | UPLC-TOFMS | 99% ($C_{adsorvente}$: 2 g·L ⁻¹) |
| Martinez-Iglesias <i>et al.</i> (2015) | Carvão ativado granular | C_j : 40 mg·L ⁻¹ $C_{adsorvente}$: 0,057 a 0,58 g·L ⁻¹ Agitação 170 rpm, 48 h, 23 °C pH: 4,7,8 ou 9 | Ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico | UV-VIS | pH 4: $q = 452,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| | | | Ácido 2-naftóico | HPLC | pH 4: $q = 357,9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| | | | Ácido difenilacético | HPLC | pH 4: $q = 317,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| | | | Ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, Ácido 2-naftóico e Ácido difenilacético | UV- VIS HPLC | pH 4: $q = 326 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pH 8: $q = 324 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| Campos (2014) | Carvão ativado derivado de <i>umbaúba</i> | C_j : 0,5 a 5% $C_{adsorvente}$: 10 g·L ⁻¹ Agitação 300 rpm, 360 min, 28 °C, pH 6 | Ácido n-dodecanóico | GC com coluna capilar e detector por ionização de chama (FID) e coluna FI 547 | $q = 1100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| Iranmanesh <i>et al.</i> (2014) | Carvão ativado derivado da serragem de madeira de pinho | C_j : 40 mg·L ⁻¹ $C_{adsorvente}$: 1 g·L ⁻¹ Agitação 175 rpm, 24 h, 25 °C e pH 7 Ativação: massa de coque/H ₃ PO ₄ = 1/1, $T_{ativação}$ = 825 °C e $t_{ativação}$ = 5 h; TOC de 18 a 42 ppm | Ácido naftênico comercial (Sigma-Aldrich, CAS 1338-24-5) | TOC | $q = 35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |

Tabela 2.4 – Dados reportados sobre a remoção de compostos orgânicos solúveis por diferentes carvões ativados.

(conclusão)

| Referência | Adsorvente (origem e tipo) | Condições operacionais | Composto adsorvido | Método Analítico | Resultados |
|--------------------------------------|--|---|--|--|--|
| Niasar <i>et al.</i> (2016) | Carvão ativado derivado de carvão vegetal e derivado de petróleo | $C_{\text{adsorvente}}$: 0,4 g·L ⁻¹ 170 rpm, 48 h, 23 °C, pH 3,5 e 8 | Água residuária do processamento de areias betuminosas | TOC | pH 3,5: 99% pH 8: 50% |
| | Carvão ativado derivado de carvão vegetal | C_j : 40 mg·L ⁻¹ $C_{\text{adsorvente}}$: 0,4 g·L ⁻¹ 170 rpm, 48 h, 23 °C, pH 4 e 8 | Ácido 1,4 - ciclohexanodicarboxílico | HPLC | pH 4: $q = 430 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pH8: $q = 300 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| | | | Ácido 2-naftoico | | pH 4: $q = 305 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pH 8: $q = 182 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| | Carvão ativado derivado de petróleo | C_j : 40 mg·L ⁻¹ $C_{\text{adsorvente}}$: 0,4 g·L ⁻¹ 170 rpm, 48 h, 23 °C, pH 4 e 8 | Ácido difenilacético | HPLC | pH 4: $q = 300 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pH 8: $q = 142 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ |
| Ácido 1,4 - ciclohexanodicarboxílico | | | pH 4: $q = 566 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pH8: $q = 399 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | | |
| Islam <i>et al.</i> (2016) | Carvão ativado granular | Inóculo de OSPW: C_j : 17,4 mg·L ⁻¹ $C_{\text{adsorvente}}$: 4 g·L ⁻¹ 150 rpm, 2 a 28 dias, 21 °C pH: NI | Espécies mais abundante: compostos com dois e três anéis (Z = -4 e Z = -6) com número de carbonos de $n = 11-15$ | UPLC | Biofilme de CA (biodegradação e adsorção): R = 75,7% Adsorção: R = 71,1% |
| | | | Inóculo de OSPW ozonizada: C_j : 10 mg·L ⁻¹ $C_{\text{adsorvente}}$: 4 g·L ⁻¹ 150 rpm, 2 a 28 dias, 21 °C pH: NI Dose de ozônio: 30 mg·L ⁻¹ | Espécies mais abundante: compostos com dois e três anéis (Z = -4 e Z = -6) com número de carbonos de $n = 11-15$ | UPLC |

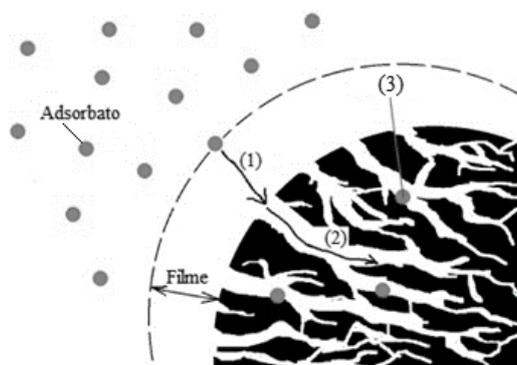
C_j : Concentração inicial do contaminante; $C_{\text{adsorvente}}$: dose de adsorvente; q : capacidade de adsorção; RE: eficiência de remoção; OSPW: água residuária do processamento de areias betuminosas; TOC: Carbono orgânico total; NI: não informado; CA: carvão ativado.

Fonte: Autora (2023).

2.5.3. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo. Em princípio, pode ser conduzida pelas etapas (1) Difusão externa (ou difusão no filme): corresponde ao transporte de moléculas da fase fluida para a superfície externa do adsorvente; (2) Difusão nos poros (ou difusão intrapartícula): é ocasionada pela difusão da molécula da superfície externa para o interior dos poros; e (3) Reação de superfície: corresponde à fixação das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície interna do poro (Nascimento *et al.*, 2014b; Tan e Hameed, 2017), como indicado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Adaptado de Tan e Hameed (2017).

Cada etapa apresenta uma resistência ao adsorvente e todas afetam a velocidade de adsorção (Tan e Hameed, 2017). A velocidade de adsorção será controlada pela etapa mais lenta do processo. Fatores como temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros são alguns limitantes que afetam as etapas do processo (RUTHVEN, 1984).

Expressões matemáticas ou modelos são frequentemente formulados e utilizados para entender e prever a cinética de um processo de adsorção, identificando seu mecanismo controlador (Nascimento *et al.*, 2014b). Os modelos empíricos frequentemente encontrados na literatura são os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e de difusão intrapartícula, conforme Tabela 2.5.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é o modelo mais convencional na modelagem de processo de adsorção, pois avalia a ocupação de um sítio ativo do adsorvente. É mais adequado para os primeiros estágios do processo de adsorção, tipicamente até 20% da adsorção do soluto (Ho e McKay, 1999). Já o modelo de pseudo-

segunda ordem é ajustável por uma longa faixa de tempo e são usualmente associados a processos onde mais de uma etapa controla a cinética total do processo de adsorção (Ho e McKay, 1999).

Tabela 2.5 – Modelos cinéticos para o processo de adsorção.

| Modelos cinéticos | Expressão Matemática | Equação | Parâmetro |
|--|--|---------|---|
| Pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) | $\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$ | (2.2) | em que k_1 é a constante cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); t (min) é o tempo de adsorção; q_t e q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) são as quantidades adsorvidas no tempo t e no equilíbrio, respectivamente. |
| Pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1999) | $\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$ | (2.3) | onde k_2 é a constante cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). |
| Elovich (LOW, 1960) | $\frac{dq_t}{dt} = v_a \exp(-B \cdot q_t)$ | (2.4) | em que v_a é a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) e B é a constante de dessorção ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$). |
| Difusão intrapartícula de Weber e Morris (Nascimento <i>et al.</i> , 2014b) | $q_t = k_{dif} t^{1/2} + C$ | (2.5) | onde k_{dif} é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$) e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). |

Fonte: Autora (2023).

O modelo de Elovich é inquestionavelmente útil e preciso para reproduzir dados cinéticos, sendo apropriado para processos que envolvem quimissorção (LOW, 1960). Segundo Wu *et al.* (2009), sua equação é adequada para sistemas com superfícies heterogêneas de adsorção. Contudo, quando o mecanismo cinético de adsorção não pode ser obtido pelos modelos anteriores, o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris pode ser empregado. Este modelo avalia o comportamento da difusão do adsorbato no interior das partículas de adsorvente, considerando a velocidade de agitação suficientemente alta, de modo que transferência de massa intrapartícula limita a difusão (Ho *et al.*, 2000).

2.5.4. Isotermas de adsorção

A quantidade de substância que um adsorvente é capaz de acumular em sua superfície é uma de suas características mais importante. A isoterma de adsorção expressa, após tempo de contato suficientemente longo, a relação entre a quantidade de soluto adsorvida pela quantidade de adsorvente (q_e), calculada a partir do balanço de massa, Equação 2.6, em função da concentração de adsorbato presente em solução (RUTHVEN, 1984; Letterman, 1999; Hendricks, 2010).

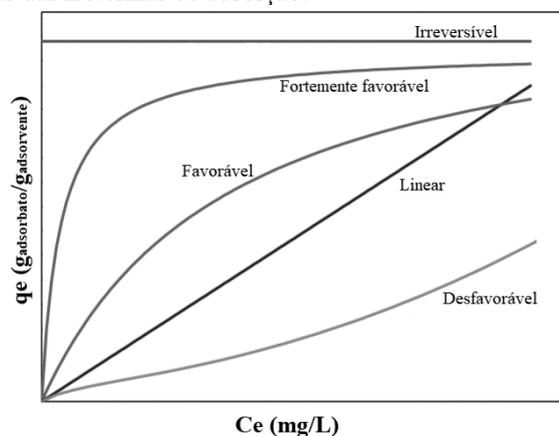
$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m_{ads}} \quad (2.6)$$

em que C_o é a concentração inicial do adsorbato na fase fluida ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_e é a concentração de adsorbato no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V é o volume da solução (L) e m_{ads} é a massa de adsorvente (g).

Segundo Ruthven (1984), as isotermas de equilíbrio de adsorção permitem determinar como ocorrerá a adsorção do soluto e, posteriormente, a sua remoção, estimando a quantidade máxima que será adsorvida e, sobretudo, sua viabilidade para a remoção do contaminante.

As isotermas podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações sobre o processo de adsorção. Em geral, podem ser caracterizadas como favorável, não favorável, extremamente favorável, linear ou irreversível (McCabe *et al.*, 2005), dependendo da quantidade máxima de soluto retida no adsorvente em função de sua concentração no equilíbrio, como apresenta a Figura 2.4.

Figura 2.4 – Características das isotermas de adsorção.

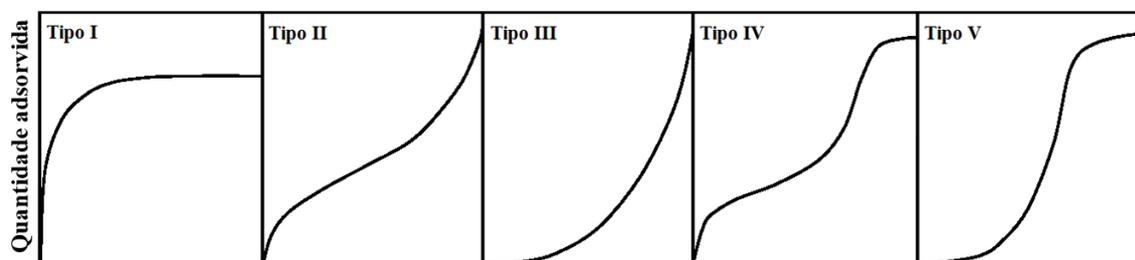


Fonte: Adaptado McCabe *et al.* (2005).

As isotermas favoráveis apresentam quantidades relativamente altas de soluto retida no adsorvente, mesmo em baixas concentrações de adsorbato no fluido. Nas isotermas lineares, a quantidade de soluto adsorvida é proporcional à concentração de equilíbrio do fluido, por isso não indicam uma capacidade máxima de adsorção. Já as isotermas irreversíveis apresentam baixa capacidade de remoção, mesmo para altas concentrações de equilíbrio (McCabe *et al.*, 2005; Nascimento *et al.*, 2014b).

Além disso, Brunauer *et al.* (1940) classificaram as isotermas em cinco tipos principais, conforme Figura 2.5. A isoterma de tipo I é classificada como isoterma de Langmuir e descreve sistemas em que o adsorbato é quimissorvido em adsorventes microporosos. A isoterma de tipo II, conhecida como BET (Brunauer, Emmett e Teller), descreve a adsorção de múltiplas camadas de moléculas de adsorbato na superfície do material adsorvente não poroso, com mesoporos ou macroporos. A isoterma do tipo III também indica a formação de múltiplas camadas de adsorção, com interações adsorbato-adsorvente muito fracas, sendo relativamente rara de ser observada. As isotermas do tipo IV e V, por sua vez, sugerem a formação de camadas de adsorção superficiais em sólidos mesoporosos (RUTHVEN, 1984).

Figura 2.5 – Classificação de isotermas de adsorção.



Fonte: Brunauer *et al.* (1940).

Diferentes modelos matemáticos têm sido utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção do sistema, monocomponente ou multicomponente, sobre diversos tipos de superfícies. Dentre os modelos mais utilizados no estudo de adsorção monocomponente destacam-se os modelos de Langmuir, Freundlich e suas combinações descritas por Sips, Redlich-Peterson e BET.

Para o equilíbrio multicomponente, na grande maioria dos casos, as informações necessárias podem ser obtidas utilizando as isotermas monocomponentes, devido à complexidade e dificuldade para obtenção de dados experimentais. Os modelos mais empregados foram obtidos por modificações do modelo de Langmuir e as hipóteses para

proposição são as mesmas do que para um componente (Girish, 2017). A seguir são apresentados e discutidos os modelos de isoterma mono e multicomponente estudados neste trabalho.

2.5.4.1. *Isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes*

2.5.4.1.1. *Isoterma de Langmuir*

Baseado na hipótese de que as moléculas são adsorvidas uniformemente, formando uma monocamada que recobre toda a superfície do adsorvente, a isoterma de Langmuir é o modelo mais utilizado para a representação de processos de adsorção. Neste modelo considera-se a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção, além dos seguintes pressupostos: (i) existe um número definido de sítios para as moléculas serem adsorvidas; (ii) os sítios são energeticamente equivalentes e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; (iii) a adsorção ocorre em uma monocamada; (iv) cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (Langmuir, 1916). Sendo assim, a isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2.7.

$$q_e = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.7)$$

em que $q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_L é a constante de interação adsorbato/adsorvente ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) e C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Para prever a forma da isoterma, os parâmetros de Langmuir podem ser expressos por um fator de separação adimensional, denominado parâmetro de equilíbrio (R_L), definido pela Equação 2.8.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2.8)$$

Considera-se a isoterma favorável quando $0 < R_L < 1$, irreversível quando $R_L = 0$, linear quando $R_L = 1$ e desfavorável quando $R_L > 1$ (RUTHVEN, 1984).

2.5.4.1.2. *Isoterma de Freundlich*

O modelo proposto por Freundlich é um modelo empírico que pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. Este modelo considera que o adsorvente é um sólido heterogêneo, o que implica em uma distribuição exponencial para ocupar os vários tipos de sítios de adsorção no material

(Nascimento *et al.*, 2014b; Islam *et al.*, 2018). Este modelo pode ser representado pela Equação 2.9.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2.9)$$

em que K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n_F)} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n_F}$) e n_F é o fator relacionado à heterogeneidade da superfície e intensidade de adsorção. O expoente n_F indica se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n_F no intervalo de 1 a 10 descreve condições de adsorção favorável. A desvantagem deste modelo é sua aplicação restrita a um intervalo limitado de concentração e não redução à Lei de Henry em concentrações próximas a zero (Merk *et al.*, 1981).

2.5.4.1.3. Isoterma de Sips

A isoterma de Sips integra as características e equações do modelo de Langmuir (teórica) com o modelo de potência de Freundlich (experimental) para melhor representação dos dados (Sips, 1948; RUTHVEN, 1984), como mostra a Equação 2.10.

$$q_e = q_{\text{máx}} \left(\frac{K_{Sips} C_e^{n_{Sips}}}{1 + K_{Sips} C_e^{n_{Sips}}} \right) \quad (2.10)$$

sendo K_{Sips} a constante de capacidade de adsorção de Sips ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e n_{Sips} representa a heterogeneidade do sistema, variando de 0 a 1. Para valores iguais a 1, descreve-se um sistema homogêneo com adsorção em monocamadas, igualando-se ao modelo de Langmuir. Para $n_{Sips} < 1$ têm-se um aumento na heterogeneidade do sistema, igualando-se a isoterma de Freundlich (Sips, 1948).

2.5.4.1.4. Isoterma de Redlich-Peterson

A partir da combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich, Redlich-Peterson (1959) desenvolveram um modelo que permite representar a adsorção para amplas faixas de concentração, em sistemas homogêneos ou heterogêneos. A Equação 2.11 representa o modelo,

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (2.11)$$

onde K_{RP} é a constante de Redlich-Peterson ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), a_{RP} é o coeficiente de afinidade ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e β_{RP} é o expoente relacionado à heterogeneidade do modelo, que varia entre 0 e 1. Em baixas concentrações, essa isoterma aproxima-se do modelo de Langmuir,

com β tendendo a 1 e, em altas concentrações, assume a forma de Freundlich, com β tendendo a 0.

2.5.4.1.5. Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller é um modelo que descreve, quantitativamente, a adsorção física em multicamadas. Para isso, o modelo BET assume que moléculas são adsorvidas na superfície do sólido em camadas sobrepostas e que cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir (Brunauer *et al.*, 1940; Nascimento *et al.*, 2014b). O modelo é expresso pela Equação 2.12.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_{BET} C_e}{(C_e - C_s) \left[1 + (K_{BET} - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (2.12)$$

em que K_{BET} é a constante relacionada à energia de interação com a superfície e C_s é a concentração de saturação de um adsorbato ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Essa teoria é válida apenas na faixa de concentração relativa de 0,02 a 0,4 (Saadi *et al.*, 2015).

As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de “S”, mas pode haver outras variações. A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) classifica as isotermas deste modelo em seis tipos, vinculados às informações como área específica e porosidade do material (Nascimento *et al.*, 2014b).

2.5.4.1.6. Isoterma de BET em n -camadas

A isoterma de BET em n -camadas pressupõe que existe um número finito de camadas que podem ser adsorvidas na superfície interna do adsorbente. Isso ocorre em materiais cujo espaço para a adsorção é limitado, como em um capilar (Allen, 1997; Do, 1998; Saadi *et al.*, 2015). Esse modelo é representado pela Equação 2.13.

$$q_e = \frac{q_{m,nBET} C_{nBET} C_e}{C_s - C_e} \cdot \frac{1 - (n_{BET} + 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right)^{n_{BET}} + n_{BET} \left(\frac{C_e}{C_s} \right)^{n_{BET} + 1}}{1 + (C_{nBET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) - C_{nBET} \left(\frac{C_e}{C_s} \right)^{n_{BET} + 1}} \quad (2.13)$$

onde $q_{m,nBET}$ é a capacidade máxima de adsorção das n -camadas de BET ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_{nBET} é a constante de adsorção de BET relacionada à energia da interação com a superfície e n_{BET} é o número máximo de camadas de adsorção.

Quando n_{BET} se aproxima do infinito, a Equação 2.13 reduz-se à equação padrão de BET. Entretanto, quando n_{BET} for igual a 1, a equação é transformada na equação de Langmuir. O parâmetro $C_{n_{BET}}$ é geralmente maior que 1 porque as forças de atração entre a molécula adsorvida e o adsorvente são maiores que as forças de atração entre moléculas no estado líquido (Do, 1998; Saadi *et al.*, 2015).

2.5.4.2. *Isotermas de adsorção para sistemas multicomponentes*

Na prática, inúmeros sistemas de adsorção contêm mais de um componente que poderá ser adsorvido, existindo equilíbrio e interação entre eles. Por isso, estudar sistemas multicomponentes requer novos modelos de isotermas para representar adequadamente os processos de adsorção. Os modelos multicomponentes, em geral, são extrapolados dos modelos monocomponentes e sua classificação é baseada nos modelos dos quais foram estendidos (Al-Ghouti e Da'ana, 2020). Alguns dos modelos mais utilizados são apresentados na Tabela 2.6.

A isoterma estendida de Langmuir modificada (Eq. 2.14) é o modelo mais utilizado para representar o comportamento de um sistema multicomponente. Este modelo é baseado nas suposições do modelo de um componente único, onde os adsorbatos têm efeito não interativo (Kouyoumdjiev, 1992). Para o modelo de Freundlich (Eq. 2.15), foi proposta uma extensão por Merk *et al.* (1981), para aplicação em sistemas heterogêneos em que há interação entre as moléculas adsorvidas (Girish, 2017).

A isoterma estendida de Sips (Eq. 2.16) é usada para sistemas heterogêneos, podendo ser interpretada como no sistema monocomponente. Na concentração de poluente mais baixa, com o valor de n_i igual a 0, o modelo se aproxima da isoterma de Freundlich. Para maior concentração de adsorbato, com o valor de n_i próximo a 1, o modelo pode ser modificado para a isoterma de Langmuir (Papageorgiou *et al.*, 2009; Girish, 2017). Já o modelo Redlich-Peterson pode ser aplicado a sistemas multicomponentes em diferentes formas, sendo a mais comum para isoterma competitiva não modificada (Eq. 2.17) (Girish, 2017).

Tabela 2.6 – Modelos de isoterma de adsorção utilizados em sistemas multicomponentes.

| Modelo | Equação multicomponente | Equação | Parâmetros |
|--|---|---------|---|
| Isoterma estendida de Langmuir modificada (Sulaymon e Ahmed, 2008; Luo <i>et al.</i> , 2015) | $q_{e,i} = \frac{q_{máx} K_{L,i} (C_{e,i} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} (C_{e,j} / \eta_j)}$ | (2.14) | $q_{máx}$ e $K_{L,i}$ são derivados das correspondentes equações de Langmuir monocomponentes. Os parâmetros de correção, η_i , só podem ser determinados a partir da regressão dos dados de adsorção multicomponente. |
| Isoterma estendida de Freundlich (RUTHVEN, 1984; Luo <i>et al.</i> , 2015) | $q_{e,i} = \frac{K_{F,i} C_{e,i}^{(1/\eta_i)+x_i}}{C_{e,i}^{x_i} + y_i C_{e,j}^{z_i}}$ | (2.15) | $k_{F,i}$ e n_i são as constantes do modelo de Freundlich monocomponente. x_i , y_i e z_i , chamados de fatores de correlação, são constantes obtidas experimentalmente em sistemas multicomponentes e representam a interação entre os adsorbatos. |
| Isoterma estendida de Sips (Papageorgiou <i>et al.</i> , 2009; Luo <i>et al.</i> , 2015) | $q_{e,i} = \frac{q_{m,i} a_{si} C_{e,i}^{n_{si}}}{1 + \sum_{j=1}^N b_{sj} C_{e,j}^{n_{sj}}}$ | (2.16) | $q_{m,i}$ é a capacidade de adsorção de equilíbrio para o componente i (monocomponente). a_{si} e b_{si} correspondem às constantes isotérmicas de Sips e n_{si} é o expoente do modelo Sips. |
| Isoterma competitiva de Redlich-Peterson modificada (Girish, 2017) | $q_{e,i} = \frac{K_{RP,i} (C_{e,i} / \eta_{RP,i})}{1 + \sum_{j=1}^N (a_{RP,j} (C_{e,i} / \eta_{RP,i})^{\beta_{RP,j}})}$ | (2.17) | $K_{RP,i}$, $\beta_{RP,j}$ e $a_{RP,j}$ são constantes obtidas a partir dos dados experimentais de isotermas individuais de Redlich Peterson, enquanto $\eta_{RP,i}$ é o parâmetro ajustável específico para cada espécie no sistema multicomponente. |

Fonte: Autora (2023).

Vale ressaltar que, em todos os modelos multicomponentes, as constantes podem ser determinadas utilizando sua respectiva isoterma monocomponente para cada espécie “ i ” presente no sistema (Luz *et al.*, 2013b; Girish, 2017).

2.5.5. Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Para avaliar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção, pode-se utilizar parâmetros termodinâmicos como variação de entalpia (ΔH^0), variação da energia livre

de Gibbs (ΔG^0) e a variação da entropia (ΔS^0). É possível estimar esses parâmetros a partir dos dados de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas (RUTHVEN, 1984; Vilar, 2006).

A entalpia está diretamente relacionada com o calor de adsorção e o equilíbrio do sistema. Pode ser determinada com o auxílio da Equação de Van't Hoff, na sua forma integrada entre T_2 e T_1 , de acordo com a Equação 2.18.

$$\Delta H^0 = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) \quad (2.18)$$

onde R é a constante universal dos gases, K_2 é a constante de equilíbrio na temperatura T_2 e K_1 é a constante de equilíbrio na temperatura T_1 .

Quando o processo de adsorção é endotérmico ($\Delta H^0 > 0$), a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura, ocorrendo o inverso quando o processo é exotérmico ($\Delta H^0 < 0$) (RUTHVEN, 1984).

A variação da energia livre de Gibbs, por sua vez, demonstra a espontaneidade do processo adsorptivo, identificando se o processo de adsorção é químico ou físico (Atkins e Jones, 1999; Kalavathy *et al.*, 2005). Pode ser determinada a partir da constante de adsorção de Langmuir (K_L), conforme Equação 2.19 (Kalavathy *et al.*, 2005).

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_L) \quad (2.19)$$

Se o processo de adsorção for favorável e espontâneo, ΔG^0 é negativo. Se ΔG^0 apresentar valores positivos, o processo não é favorável ou espontâneo (RUTHVEN, 1984; Kalavathy *et al.*, 2005).

Conhecidos os dois parâmetros anteriores, pode-se obter a variação da entropia (ΔS^0), conforme Equação 2.20.

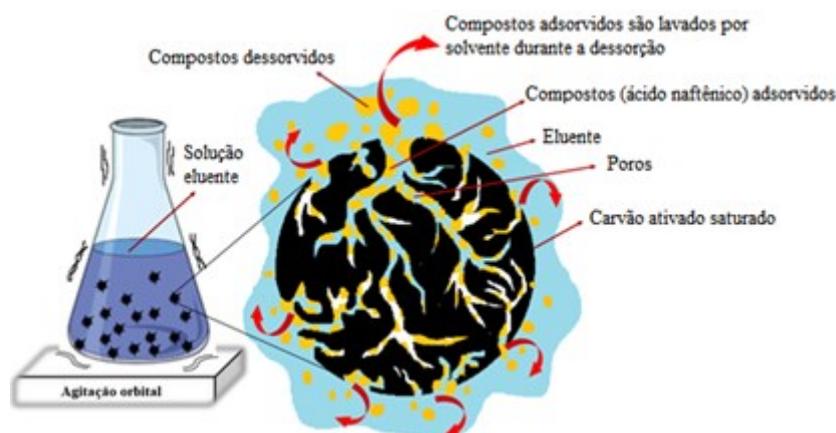
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (2.20)$$

A entropia descreve o tipo de mecanismo envolvido no processo de adsorção. Se ΔS^0 é negativo têm-se um mecanismo de associação, ou seja, ocorre a formação de um complexo entre o adsorbato e o adsorvente. Pode indicar ainda que não houve modificações significativas na estrutura do material adsorvente. No entanto, se apresentar valores positivos, pode indicar o envolvimento de algum mecanismo de dissociação, que favorece a adsorção em baixas temperaturas (Saha e Chowdhury, 2011).

2.5.6. Dessorção e reutilização de adsorventes

A regeneração do adsorvente pode ser crucial para manter os custos de operação baixos e abrir a possibilidade de recuperar os compostos adsorvidos da solução. Esse processo pode incluir a utilização de produtos químicos, vapor, solventes e processos biológicos, que ajudam a recuperar a capacidade adsorviva do adsorvente (Çeçen e Aktaş, 2012). O processo de regeneração ocorre quando as moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente são removidas por dessorção, na sua forma original ou modificada, mas sem alterar a superfície do adsorvente (Crittenden *et al.*, 2012). Comumente, essa remoção ocorre por uma simples lavagem com um eluente seletivo, conforme esquema apresentado na Figura 2.6, mas outras técnicas podem ser utilizadas (isoladas ou combinadas).

Figura 2.6 – Processo típico de regeneração em batelada.



Fonte: Adaptado de Das (2017).

O carvão ativado, por exemplo, possui uma grande área superficial, que é suficiente para adsorver boa quantidade de soluto em sua superfície (Bansal e Goyal, 2005). Quando essa capacidade atinge o equilíbrio, diz-se que o carvão se encontra saturado. Nessa condição, as práticas usuais para o adsorvente são a regeneração ou o descarte final. Contudo, a regeneração para reutilização é considerada a abordagem mais sustentável ao meio ambiente, reduzindo o custo com a substituição do adsorvente usado (Crittenden *et al.*, 2012). Entretanto, parte da capacidade de adsorção do material pode ser perdida no processo, variando entre 4 e 10% por ciclo, dependendo do composto e do método de regeneração aplicado. Após os vários ciclos de regeneração, as partículas do adsorvente também podem ser danificadas, diminuindo sua capacidade de adsorção (Tchobanoglous *et al.*, 2004; Crittenden *et al.*, 2012).

Convencionalmente os métodos de regeneração do carvão ativado amplamente utilizados são (i) regeneração térmica, na qual o material é incinerado para volatilizar e/ou carbonizar os compostos adsorvidos (Radhika *et al.*, 2018); (ii) química, na qual a dessorção dos compostos ocorre através de reagentes específicos (Niasar *et al.*, 2019); (iii) ozonização, onde são gerados radicais hidroxilas que destroem seletivamente os compostos orgânicos (He *et al.*, 2017); (iv) sonicação, na qual ondas de ultrassom criam uma cavitação que reduz a energia de ativação difusional superficial, possibilitando a dessorção de compostos (Sun *et al.*, 2018); (v) regeneração biológica, em que a matéria orgânica adsorvida é biodegradada pela ação de microrganismos e reações exoenzimáticas (Aktas e Çeçen, 2007; El Gamal *et al.*, 2018), entre outros. O Quadro 2.3 apresenta as vantagens e desvantagens dessas técnicas de regeneração.

Quadro 2.3 – Vantagens e desvantagens das principais técnicas para a regeneração de adsorventes.

(continua)

| Técnicas de regeneração | Vantagens | Desvantagens | Referências |
|-------------------------|--|--|---|
| Térmica | Tempo de tratamento rápido; Fácil combinação com outras técnicas; Boa eficiência de dessorção; Econômica em grande escala. Simplicidade e facilidade de operação. | Alto custo associado às temperaturas de regeneração de 700 a 1000 °C. Perda de 10-15 % na massa do adsorvente. Alto consumo de energia. Perda na área superficial do carbono em até 10 %. Geração considerável de gases de exaustão. | Salvador <i>et al.</i> (2015a); He <i>et al.</i> (2017); Sharif <i>et al.</i> (2017). |
| Biológica | Custo de instalação, manutenção e operação reduzido; Menos prejudiciais ao meio ambiente do que os processos convencionais. | Requerer biomassa climatizada e ambiente ótimo, como nutrientes e pH. Desativação de locais ativos devido à formação de biofilme. Relativamente mais lento que os demais métodos. Só pode ser aplicado a substâncias biodegradáveis. | Oh <i>et al.</i> (2015); Salvador <i>et al.</i> (2015b); El Gamal <i>et al.</i> (2018). |
| Micro-ondas | Controle rápido e preciso da temperatura, aquecimento seletivo e com caráter ecológico. Alto nível de segurança e automação. Menor consumo de gás de purga. Capaz de regenerar completamente o adsorvente. | Curta profundidade de penetração das micro-ondas. | Cherbański e Molga (2009); Caliskan <i>et al.</i> (2012); Lin <i>et al.</i> (2017). |
| Sonicação | Método eficaz e fácil de operar. Ambientalmente limpo. Baixo consumo de energia. Causa pouco ou nenhum dano ao adsorvente. Aumenta a difusão nos poros no processo de adsorção. | Uma intensidade muito alta pode danificar o adsorvente. | Chakma e Moholkar (2011); Lin <i>et al.</i> (2017); Sun <i>et al.</i> (2018). |

Quadro 2.3 – Vantagens e desvantagens das principais técnicas para a regeneração de adsorventes.

| (conclusão) | | | |
|-------------------------|--|---|--|
| Técnicas de regeneração | Vantagens | Desvantagens | Referências |
| Química | Reagente químico (NaOH): Baixo custo. Condições de regeneração moderadas. | É necessário um longo tempo. Baixas eficiências de regeneração (abaixo de 80%). O estágio intermediário de lavagem pode limitar as possíveis aplicações. | Salvador <i>et al.</i> (2015b). |
| | Solventes: Sem perda de massa e sem danos à estrutura porosa. Os adsorbatos são facilmente recuperados. Eficiências de remoção são superiores a 80-90%. Regeneração é rápida. | O emprego de solventes orgânicos aumenta os custos econômicos. Os solventes geralmente são poluentes e altamente tóxicos. | Salvador <i>et al.</i> (2015b). |
| | Ozônio: Não causa danos significativos ao adsorvente. Etapa de regeneração não demora muito tempo. Não é necessário aquecimento. Simples, escalável e rentável. | Não reabilita os adsorventes e destrói completamente os poluentes. | Salvador <i>et al.</i> (2015b); He <i>et al.</i> (2017); Ateia <i>et al.</i> (2018). |
| | Eletroquímica: temperaturas moderadas. Alta eficiência de regeneração em poucas horas. | Incapaz de tratar grande quantidade de adsorvente saturado. Longos tempos de regeneração. Ineficiente energeticamente por requer elevadas intensidades de corrente. | Salvador <i>et al.</i> (2015b); McQuillan <i>et al.</i> (2018). |
| | Supercrítica: CO ₂ e água são empregados como fluidos. Não é necessária a etapa para remover o solvente. E eficiência de regeneração próximas de 100%. A regeneração pode ser feita em temperaturas relativamente mais baixas e tem-se menos danos a estrutura do adsorvente se comparadas a regeneração térmica. | Necessidade de condições severas, como alta pressão. | Salvador <i>et al.</i> (2015b); Ushiki <i>et al.</i> (2018). |

Fonte: Autora (2023).

Por sua vez, a seleção de uma técnica de regeneração apropriada depende de fatores como tipos de adsorbatos, tipo de adsorção, custo de operação e condições de processamento (Nahm *et al.*, 2012).

2.5.6.1. Estudos de dessorção de compostos orgânicos

Considerando a regeneração de adsorventes saturados com compostos orgânicos solúveis, tem-se uma grande quantidade de estudos disponíveis. Ferro-García *et al.* (1993), por exemplo, relataram que a regeneração térmica do carvão saturado com clorofenol (ortoclorofenol e meta-clorofenol) não restaurou sua capacidade de adsorção total. Nesse estudo mostra-se que o clorofenol é adsorvido tanto por fisissorção quanto por quimissorção. Durante a regeneração, o clorofenol fisicamente adsorvido foi dessorvido termicamente; entretanto, o clorofenol adsorvido quimicamente foi pirolisado formando depósitos de carbono em altas temperaturas antes de ser dessorvido. Como resultado, a área de superfície total, bem como a área de superfície acessível ao clorofenol diminuíram, prejudicando a adsorção nos próximos ciclos.

Contudo, a perda da capacidade adsorptiva do carvão ativado pode ser minimizada com a utilização do método de regeneração química por solvente. Ainda no estudo de Ferro-García *et al.* (1993), a regeneração do carvão saturado com clorofenol foi avaliada utilizando acetona, metanol, etanol ou benzeno. O etanol mostrou ser o solvente mais eficiente, extraíndo 40% do clorofenol adsorvido e a menor eficiência de regeneração foi alcançada para o benzeno, possivelmente devido à sua maior estrutura aromática.

Niasar *et al.* (2019) investigaram a utilização de metanol com pequena quantidade de hidróxido de sódio para a regeneração de carvão ativado produzido a partir de coque de petróleo e saturado com ácido 2-naftóico ou ácido difenilacético. A regeneração foi realizada em 4 ciclos de adsorção-dessorção, removendo entre 67 a 95% dos compostos adsorvidos. Constatou-se ainda que o pH exerce influência na dessorção e que compostos polares favorecem a dessorção dos ácidos naftênicos.

Mojoudi *et al.* (2019), no estudo de dessorção de fenol do carvão ativado de borra oleosa, testaram diferentes solventes inorgânicos, incluindo ácido clorídrico, hidróxido de sódio e água quente (≈ 100 °C). A eficiência máxima de regeneração foi de 87,8% usando NaOH 0,1 M, mantendo-se constante por três ciclos de adsorção/dessorção. Esse resultado corrobora com as observações apresentadas nos

estudos anteriores e pode ser devido a três mecanismos simultâneos, como (i) hidrólise de algumas ligações químicas do fenol (-OH) com os oxigênios da superfície do adsorvente, (ii) aumento da solubilidade de espécies reativas (fenol) em condições alcalinas e (iii) desprotonação de grupos ácidos da superfície adsorvente e do fenol adsorvido, aumentando a repulsão eletrostática entre essas moléculas.

Dessa forma, além da massa molecular, o poder de solubilização do solvente desempenha um papel importante no deslocamento físico das moléculas de adsorbato da superfície do carbono (Martin e Ng, 1984), isto é, a polaridade pode determinar a eficácia do solvente em contato com seu soluto alvo, aumentando sua capacidade de dissolução. Os solventes polares possuem distribuição desigual de cargas e podem dissolver um material de polaridade semelhante (Das, 2017). Contudo, a toxicidade e os custos também são fatores importantes e, considerando a seleção de um solvente, avaliar sua recuperação pode tornar o processo ainda mais econômico.

2.5.6.2. Cinética de dessorção

Assim como na adsorção, é necessário conhecer a cinética de dessorção do processo e a regeneração do adsorvente, para determinar seus coeficientes fenomenológicos e caracterizar o transporte de adsorbato dentro do adsorvente (Azizian, 2004). Para a modelagem, Jafari *et al.* (2011) utilizaram três modelos cinéticos de dessorção, conforme Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Modelos cinéticos para o processo de dessorção.

| Modelos cinéticos | Expressão Matemática | Equação | Parâmetro |
|-------------------|--|---------|--|
| Ordem zero | $q_t = q_0 - k_{d0} \cdot t$ | (2.21) | k_{d0} é a constante cinética de dessorção ($\text{g} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). |
| Primeira ordem | $q_t = q_0 e^{-k_{d1} \cdot t}$ | (2.22) | k_{d1} é a constante cinética de dessorção de primeira ordem (min^{-1}). |
| Segunda ordem | $q_t = q_0 - \frac{q_0 \cdot t}{\left[t + \left(\frac{1}{k_{d2} \cdot q_0} \right) \right]}$ | (2.23) | k_{d2} é a constante cinética de dessorção de segunda ordem ($\text{g}_{\text{ads}} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). |

Fonte: Adaptado de Jafari *et al.* (2011).

onde q_0 é a quantidade de espécies adsorvidas por unidade de massa de adsorvente no ponto inicial dos processos de dessorção ($\text{g} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$).

2.5.7. Adsorção em sistema contínuo

Embora o processo de adsorção em batelada forneça dados e parâmetros úteis sobre a eficácia do sistema adsorbato-adsorvente, experimentos em sistemas contínuos são necessários para fornecer informações operacionais práticas em relação à adsorção (Eckenfelder, 2000).

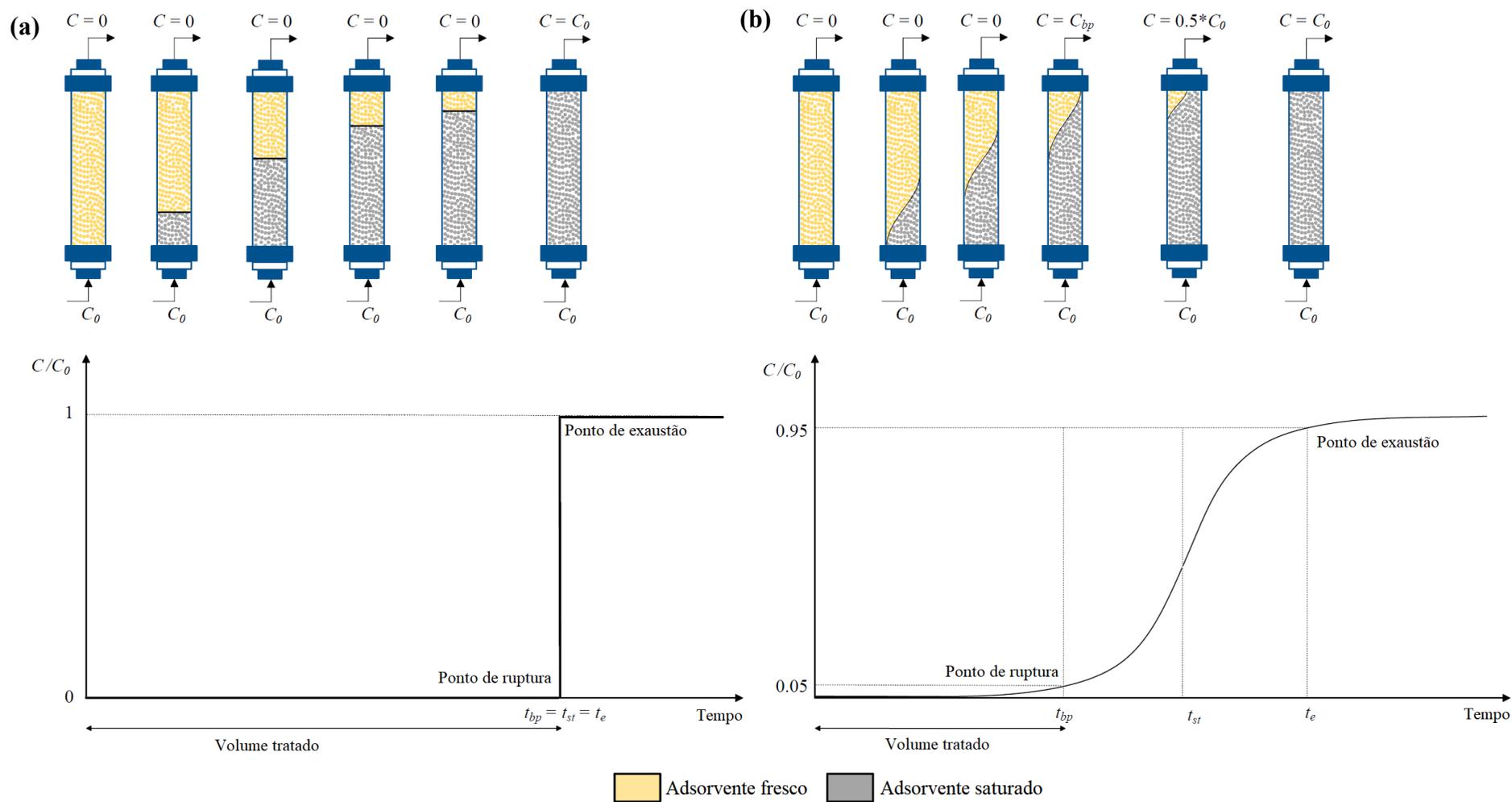
Dentre os sistemas contínuos, o processo de adsorção em coluna de leito fixo é o mais empregado, pois apresenta alto rendimento no tratamento de grandes volumes de efluentes em um pequeno espaço, com simples operação e custo acessível (Patel, 2019). As colunas de leito fixo podem ser operadas isoladamente, em série ou em paralelo, com o fluxo de alimentação ascendente ou descendente (Tchobanoglous *et al.*, 2004; Crittenden *et al.*, 2012).

2.5.7.1. Ciclos de saturação

Em uma coluna de leito fixo, a concentração da fase fluida e sólida varia com o tempo e a posição no leito. O fluido contaminado (afluente) se move dentro do leito em um fluxo constante, para cima ou para baixo, sendo exposto a porções frescas de adsorventes que, por sua vez, acumulam o contaminante até que o equilíbrio seja alcançado (Mazur, 2017). O processo de equilíbrio ocorre, camada por camada, da entrada até a saída da coluna, desenvolvendo uma zona de transferência de massa (ZTM). A ZTM avança no leito até que todas as camadas de adsorvente estejam completamente carregadas com o contaminante, isto é, ocorra a saturação do adsorvente (Vilar, 2006; Mazur, 2017; Patel, 2019). Dessa forma, define-se ZTM como o comprimento do leito necessário para que o adsorbato seja transferido do fluido para o adsorvente (RUTHVEN, 1984).

O desempenho de uma coluna é baseado no desenvolvimento da curva de ruptura (*breakthrough*), ou seja, o avanço da concentração do poluente *versus* o tempo de operação, adequadamente expresso pela ZTM durante o processo de adsorção (Patel, 2019). A Figura 2.7 mostra os parâmetros característicos da curva de ruptura, em casos ideais e reais. Observa-se, em ambos casos, que no início do processo a concentração de contaminantes na saída da coluna é desprezível, até o momento em que a ZTM atinge a saída da coluna (Mazur, 2017; Patel, 2019).

Figura 2.7 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de massa em uma coluna de leito fixo no ciclo de exaustão em condições (a) ideais (frente estequiométrica) e (b) reais (frente de onda S).



t_{bp} – tempo de ruptura (*breakthrough*); t_{st} – tempo estequiométrico; t_e – tempo de exaustão; C_E – concentração de alimentação; C – concentração de efluente.
Fonte: Adaptado de Mazur (2017).

A Figura 2.7(a) mostra um caso do desenvolvimento da curva de ruptura em condições ideais, tais como sorção homogênea, efeitos dispersivos inexistentes, temperatura constante, equilíbrio favorável e escoamento pistonado do fluido. Nessa condição, a curva apresenta-se na forma de degrau em um instante denominado tempo estequiométrico (t_{st}), que pode ser obtido a partir da Equação 2.24 (Vilar, 2006; Mazur, 2017; Patel, 2019).

$$t_{st} = \tau(1 + \xi) \quad (2.24)$$

onde τ é o tempo de residência e ξ é o fator de capacidade de adsorção da coluna, definidos pelas Equações 2.25 e 2.26, respectivamente.

$$\tau = \frac{L}{v_z} \quad (2.25)$$

$$\xi = \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \frac{\rho_s q_e}{C_e} \quad (2.26)$$

onde L é o comprimento do leito (cm), v_z é a velocidade intersticial do fluido (m.s^{-1}), ε_L é a porosidade do leito e ρ_s é a massa específica do sólido adsorvente.

Em casos reais, como demonstra a Figura 2.7(b), o processo de adsorção se desenvolve como uma onda de concentração com frente dispersiva, definindo um formato de S , que indica a resistência à transferência de massa (Vilar, 2006). Quanto maior for a resistência, mais longa é a onda obtida (Mazur, 2017). Nestes casos, no instante em que o soluto é detectado na saída da coluna, têm-se o ponto de ruptura (t_{rup}), que geralmente corresponde a 5% da concentração do afluente ou ao seu limite de descarga (Cechinel *et al.*, 2016; Nigri *et al.*, 2017). Se a operação continuar, a concentração de adsorbato na saída aumentará até que se iguale à concentração de alimentação, atingindo o ponto de exaustão da coluna (t_e). Na prática, t_e é obtido quando a concentração do efluente atinge 95% da concentração do afluente (Mazur, 2017). Sendo assim, a ZTM é medida entre 0,05 e 0,95 da concentração de alimentação (Wankat, 2012).

Vale ressaltar que, quanto menor o comprimento da ZTM (L_{ZTM}), maior a utilização do leito, correspondendo a um menor comprimento de leito não utilizado (L_{UB} – sigla inglesa para *Length of Unused Bed*). Então, L_{UB} pode ser utilizado como medida da ineficiência dinâmica do adsorvente, uma vez que representa a distância que não está saturada no t_{rup} (Mazur, 2017). Sendo assim, L_{ZTM} , L_{UB} e a fração equivalente de leito não utilizado (f_{LUB}) são determinados para avaliar a altura efetiva de uma coluna, conforme Equação 2.27 a 2.29, respectivamente.

$$L_{ZTM} = 2 \cdot L_{UB} \quad (2.27)$$

$$L_{UB} = L \cdot \left(1 - \frac{t_{rup}}{t_{st}} \right) \quad (2.28)$$

$$f_{L_{UB}} = \frac{L_{UB}}{L} \quad (2.29)$$

Além disso, o tempo de ZTM (t_{ZTM}) é outro parâmetro útil, que pode ser obtido pela Equação 2.30.

$$t_{ZTM} = \frac{L_{ZTM}}{v_c} \quad (2.30)$$

onde v_c é a velocidade da onda de choque, definida na Equação 2.31.

$$v_c = \frac{L}{t_{st}} \quad (2.31)$$

Contudo, diferentes parâmetros operacionais podem influenciar o desempenho de uma coluna, como comprimento do leito, vazão de alimentação, diâmetro da coluna e diâmetro das partículas (Patel, 2019). Esse último, por sua vez, afeta os fenômenos de transferência dentro da partícula e dentro da coluna (dispersão axial e radial) (Park e Knaebel, 1992). Para evitar má distribuição da vazão com o aumento de escala e retenção de líquido, a razão entre o comprimento do leito e o diâmetro da partícula (L/d_p) e do diâmetro do leito com o diâmetro da partícula (D/d_p) devem ser superiores a 150 e 30, respectivamente (Mazur, 2017).

2.5.7.2. Modelagem em coluna de leito fixo

Com o intuito de prever o desempenho de um processo e da curva de ruptura, além de reduzir os custos de um projeto, modelos matemáticos são frequentemente desenvolvidos, pois podem ser validados apenas com os dados experimentais obtidos em escala laboratorial, permitem realizar projetos de ampliação de escala, simular o comportamento do sistema em diferentes condições de operação e, ainda, auxiliam na implementação de técnicas para otimização e controle do processo (RUTHVEN, 1984; Worch, 2012; Patel, 2019).

Diversos modelos matemáticos são reportados na literatura, como o modelo de força motriz linear (LDF, do inglês *Linear driving force*), modelo de Bohart-Adams (Bohart e Adams, 1920), modelo de Thomas (Thomas, 1944) e o modelo de Yan (Yan *et al.*, 2001). Cada um desses modelos foi desenvolvido com base em diferentes suposições

e limitações para representar o sistema em estudo. A Tabela 2.8 apresenta suas expressões matemáticas.

Tabela 2.8 – Modelos matemáticos utilizados para prever a curva de ruptura.

| Modelos cinéticos | Expressão Matemática | Equação | Parâmetro |
|--------------------------|---|---------|---|
| Bohart e Adams (1920) | $\frac{C_i}{C_0} = \exp\left(k_{BA}C_0t_{rup} - k_{BA}N_0\frac{L}{v_s}\right)$ | (2.32) | k_{AB} é constante cinética de Adams-Bohart's ($L\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$); t_{rup} é o tempo na curva de ruptura (min); N_0 a capacidade de adsorção do adsorvente por litro de carvão ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); L o comprimento do leito (cm) e v_s a velocidade de fluxo superficial ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$). |
| Thomas (1944) | $\frac{C_i}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{TH}}{Q}(q_e m - C_0 V_t)\right]}$ | (2.33) | V_t é o volume tratado na curva de ruptura (L); k_{TH} constante cinética de Thomas ($L\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$); q_e a capacidade de adsorção do adsorvente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); m a massa de adsorvente na coluna (g) e Q a vazão volumétrica ($L\cdot\text{min}^{-1}$). |
| Yan <i>et al.</i> (2001) | $\frac{C_i}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V}{b}\right)^a}$ onde $b = \frac{C_0}{q_0 m}$ | (2.34) | m é a massa de adsorvente (g), V o volume (L) e a é um parâmetro empírico que define a inclinação da função de regressão. |

Fonte: Autora (2023).

O modelo de força motriz linear (LDF), proposto por Glueckauf e Coates (1947), assume que a força motriz para difusão interna é descrita pela diferença entre a carga adsorvente na superfície externa (considerada em equilíbrio) e a carga média dentro da partícula adsorvente. Este é um modelo bem simples que pode ser facilmente resolvido numericamente, principalmente em caso de sistemas multicomponentes complexos (Mazur, 2017). A previsão das curvas de ruptura pode ser obtida a partir da combinação do modelo LDF para difusão intrapartícula em equilíbrio, juntamente com o balanço de massa para a coluna do leito empacotado e as condições iniciais e de contorno.

O modelo descrito por Bohart e Adams (1920) tem sido amplamente utilizado para verificar o comportamento dinâmico da coluna, principalmente a parte inicial da curva de ruptura. Este modelo assume que a adsorção é proporcional tanto à capacidade residual do adsorvente quanto à concentração do adsorbato (Chu, 2020). O modelo de Thomas, por sua vez, assume resistências de difusão externa e interna extremamente pequenas. Com isso, considera-se que o composto é ligado à superfície sólida de forma

instantânea (Cruz-Olivares *et al.*, 2013). Por fim, o modelo de Yan consiste na simplificação do modelo de Bohart-Adams, sendo baseado em análise estatística dos dados experimentais e apresentando como vantagem a previsão do comportamento do efluente no tempo zero (Yan *et al.*, 2001).

Entretanto, esses são modelos analíticos aplicáveis apenas a geometrias e condições de contorno simples, com hipóteses simplificativas que podem desviar demasiadamente do fenômeno físico real (Maliska, 2004). Por isso, busca-se, através da experimentação numérica, desenvolver modelos que praticamente não apresentem restrições e que possam resolver problemas com complicadas condições de contorno, definidos em geometrias arbitrárias e com rápida apresentação dos resultados (Maliska, 2004). O Capítulo 3 apresenta a modelagem matemática desenvolvida nesta pesquisa.

3. MODELAGEM MATEMÁTICA

Neste capítulo será apresentada a modelagem matemática empregada para descrever o comportamento da adsorção em coluna de leito fixo, as hipóteses adotadas, as equações governantes e as condições iniciais e de contorno, que visam a solução do problema proposto. Será apresentada ainda, a discretização das equações governantes através do Método de Volumes Finitos e as funções de interpolação empregadas.

3.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA BASE

A relação entre as entradas e saídas de um sistema é o que representa um modelo matemático. A sua finalidade é permitir o *scale-up* de experiências laboratoriais para o processo industrial, prevendo o comportamento dinâmico da coluna e otimizando condições de operação. A estratégia para o desenvolvimento de um modelo consiste na retirada de informações válidas para modelos simples, que servirão para obter parâmetros de projetos úteis para modelos mais complexos (Rodrigues e Dias, 2004).

O desenvolvimento matemático empregado nesta pesquisa está baseado no trabalho de Luz *et al.* (2013b). Os autores desenvolveram um modelo de adsorção monocomponente e multicomponente para a remoção de benzeno, tolueno e xileno (BTX), utilizando o Método dos Volumes Finitos para discretizar as equações governantes, visando à conservação das grandezas envolvidas, elementar e globalmente.

Para a obtenção do modelo, utilizou-se dos princípios básicos de conservação e das relações constitutivas para descrever a adsorção em leito fixo, considerando as seguintes hipóteses:

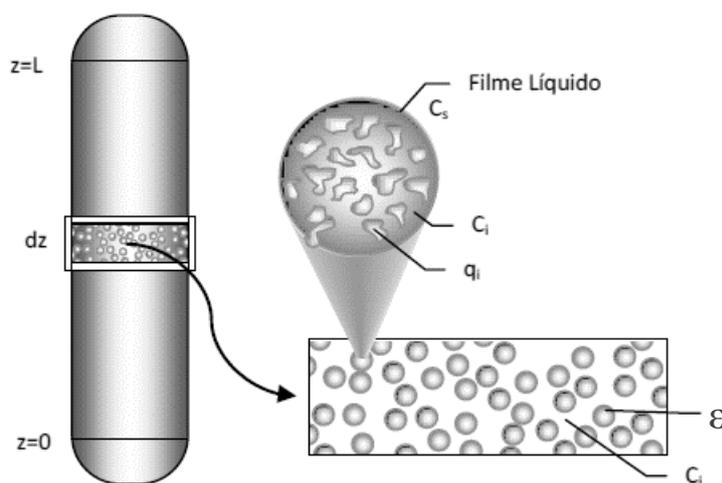
- (1) A resistência interna à transferência de massa na partícula é descrita pelo modelo de força motriz linear (LDF);
- (2) A curva de equilíbrio é baseada no modelo de isoterma que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais;
- (3) A difusividade na superfície da partícula varia exponencialmente com o aumento da cobertura da superfície (difusão intrapartícula);
- (4) O adsorvente é feito de material poroso onde o soluto deve difundir-se;
- (5) As partículas de adsorvente são esféricas e com tamanho uniforme;
- (6) O processo é considerado isotérmico e isobárico;
- (7) Não há mudanças nas propriedades físicas do fluido e geométricas da coluna e do empacotamento;

- (8) Não existe variação axial na velocidade do líquido no interior do leito;
- (9) Fluxo unidirecional em z ;
- (10) Parede impermeável;
- (11) Rápida cinética de adsorção;
- (12) Não há dispersão axial ao longo da coluna.

Além disso, o modelo inclui as equações de conservação de massa e das espécies químicas para as fases sólida e líquida na coluna, a lei de equilíbrio de adsorção na interface sólido/fluido, as leis cinéticas de transporte de massa (interface fluido/sólido e partícula) e as condições iniciais e de contorno.

Considera-se um volume de controle, conforme esquema ilustrado na Figura 3.1. O leito é composto pelo adsorvente empacotado e, através dele, escoam uma corrente fluida contendo as espécies a serem adsorvidas. Ao entrar na coluna, estas espécies transferem-se para a superfície da fase sólida formando uma zona de transferência de massa ao longo do volume de controle. O volume elementar possui uma seção transversal circular, que coincide com a seção transversal da coluna, e sua espessura é fornecida por um diferencial de altura.

Figura 3.1 – Volume de controle do processo de adsorção em leito fixo.



Fonte: Luz (2012).

O processo de transferência de massa das espécies químicas é descrito pelas equações de conservação da massa e das espécies químicas para as fases líquida e sólida. As equações governantes foram escritas em coordenadas cilíndricas, para a coluna de leito fixo, e esféricas, para a partícula. A partir dos balanços de massa total da espécie

química na coluna, é possível obter a distribuição no tempo e no espaço de um componente na fase fluida e na fase sólida (Luz, 2012).

3.2. EQUAÇÕES GOVERNANTES

Os balanços diferenciais de massa são utilizados para o desenvolvimento de um modelo matemático e um esquema numérico com o intuito de descrever o comportamento dinâmico do sistema (Worch, 2012). Para o balanço da espécie química “*i*” considera-se um volume de controle definido como um disco de espessura Δz , ao longo da coluna de adsorção.

3.2.1. Balanço de massa da espécie “*i*” na fase sólida

A transferência do contaminante da fase fluida para a fase sólida foi aproximada pelo modelo LDF (Vilar, 2006; Mazur, 2017). Admitindo que o coeficiente de difusão superficial (D_s) varia exponencialmente com o aumento da cobertura da superfície (Chatzopoulos e Varma, 1995), a Equação 3.1 representa essa variação com o tempo (t) e a posição das partículas dentro da coluna (z).

$$D_s(q) = D_0 \cdot \exp \left[k \left(\frac{q_i}{q_{sat}} \right) \right] \quad (3.1)$$

onde D_0 e k são parâmetros empíricos do modelo.

Em uma partícula adsorvente esférica sujeita a uma mudança de concentração de uma espécie adsorvível na superfície, o adsorbato se difundirá para o interior da partícula como enunciado pela lei de Fick (Equação 3.2) (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.2)$$

onde r é a coordenada radial no interior da partícula (cm).

Fazendo as considerações conforme descrito nas hipóteses (5), (6) e (11), o balanço de massa do soluto em fase sólida será representado pela Equação 3.3.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{D_0}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \exp \left[k \left(\frac{q_i}{q_{sat}} \right) \right] \frac{\partial q_i}{\partial r} \right\} \quad (3.3)$$

Assumindo as seguintes condições:

- Condição inicial (CI): a concentração na fase sólida é igual a zero para a adsorção, $\forall r$ e $\forall z$ ao longo do leito no tempo zero. Já para a dessorção, é considerado um fator de irreversibilidade f_{rev} obtido pela quantidade de contaminante não dessorvida do adsorvente nos ciclos de dessorção, isto é, $f_{rev} = \frac{q_{rev}}{q_{sat}}$.

$$t = 0 \quad 0 \leq r \leq R \quad 0 \leq z \leq Z \quad q_i = 0 \text{ (adsorção)}$$

$$q_i = q_{rev} = f_{rev} \cdot q_{sat} \text{ (dessorção)}$$

- Condição de contorno (CC): considera-se a simetria e a igualdade dos fluxos.

$$t > 0 \quad 0 \leq z \leq Z \quad \left. \frac{\partial q_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

$$0 \leq z \leq Z \quad D_0 \rho_s \exp \left[k \left(\frac{q_i}{q_{sat}} \right) \right] \left. \frac{\partial q_i}{\partial r} \right|_{r=R} = k_f (C - C_{ie})$$

3.2.2. Balanço de massa da espécie “i” na fase fluida

O balanço de massa em um volume de controle pode ser descrito pela Equação 3.4.

$$\text{Entra}|_{VC} - \text{Sai}|_{VC} \pm \text{Troca entre fases}|_{VC} = \text{Acúmulo}|_{VC} \quad (3.4)$$

Analisando os termos separadamente, tem-se que a taxa de massa total da espécie química “i” que entra no volume de controle, na direção z, pode ser representada pela Equação 3.5.

$$\varepsilon_L N_{iz} dA|_z \quad (3.5)$$

onde ε_L é a porosidade do leito, N_{iz} é o fluxo mássico da espécie química “i” na fase fluida, na direção z, e A é a área perpendicular ao fluxo na direção z.

Analogamente, a taxa de massa total da espécie química “i” que sai do volume de controle, na direção z, pode ser descrita pela Equação 3.6.

$$\varepsilon_L N_{iz} dA|_{z+dz} \quad (3.6)$$

O termo de transferência de massa entre as fases do volume de controle pode ser expresso conforme Equação 3.7.

$$\rho_s \frac{\partial(q_i(1-\varepsilon_L)dV)}{\partial t} \quad (3.7)$$

onde ρ_s é a massa específica do sólido adsorvente, q_i é a massa da espécie química “i” na fase adsorvida, por massa de adsorvente, e V é o volume do volume de controle.

O acúmulo da espécie química “i” na fase fluida do volume de controle corresponde a Equação 3.8.

$$\frac{\partial(C_i\varepsilon_L dV)}{\partial t} \quad (3.8)$$

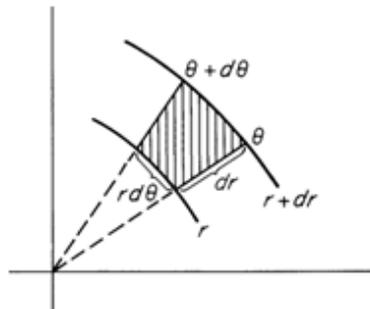
onde C_i é a concentração mássica do componente “i” na fase fluida ao redor da partícula do adsorvente.

Organizando os termos correspondentes às Equações 3.5 a 3.8 na Equação 3.4, obtém-se o balanço de massa do volume de controle (Equação 3.9).

$$\varepsilon_L N_{iz} dA|_z - \varepsilon_L N_{iz} dA|_{z+dz} \pm \rho_s \frac{\partial(q_i(1-\varepsilon_L)dV)}{\partial t} = \frac{\partial(C_i\varepsilon_L dV)}{\partial t} \quad (3.9)$$

Considerando para a coluna de leito fixo o sistema de coordenadas cilíndricas, obtém-se os elementos diferenciais de área e volume, conforme Figura 3.2.

Figura 3.2 – Representação esquemática do sistema de coordenadas cilíndricas.



Fonte: Autora (2023).

Substituindo os elementos diferenciais de área e volume na Equação 3.9, obtém-se a Equação 3.10.

$$\varepsilon_L N_{iz} r dr d\theta|_z - \varepsilon_L N_{iz} r dr d\theta|_{z+dz} - \rho_s \frac{\partial(q_i(1-\varepsilon_L)r dr d\theta dz)}{\partial t} = \frac{\partial(C_i\varepsilon_L r dr d\theta dz)}{\partial t} \quad (3.10)$$

Para simplificar a Equação 3.10, pode-se dividi-la pelo elemento diferencial de volume e considerar que o volume de controle não é deformável, obtendo a Equação 3.11.

$$\frac{\varepsilon_L N_{iz}|_z}{dz} - \frac{\varepsilon_L N_{iz}|_{z+dz}}{dz} - \rho_s \frac{\partial(q_i(1-\varepsilon_L))}{\partial t} = \frac{\partial(C_i \varepsilon_L)}{\partial t} \quad (3.11)$$

Aplicando o limite na Equação 3.11 quando $\Delta z \rightarrow 0$, obtém-se a Equação 3.12.

$$-\frac{\partial(\varepsilon_L N_{iz})}{\partial z} - \rho_s \frac{\partial(q_i(1-\varepsilon_L))}{\partial t} = \frac{\partial(C_i \varepsilon_L)}{\partial t} \quad (3.12)$$

Assumindo a hipótese (7), a Equação 3.12 reduz-se a Equação 3.13.

$$-\frac{\varepsilon_L \partial N_{iz}}{\partial z} - \rho_s (1-\varepsilon_L) \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\varepsilon_L \partial C_i}{\partial t} \quad (3.13)$$

Pela Lei da Difusividade de Fick, tem-se que o fluxo mássico total da espécie química "i", na fase fluida e na direção z (N_{iz}), é expresso pela Equação 3.14,

$$N_{iz} = -D_{iM} \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i v_z \quad (3.14)$$

onde D_{iM} é a difusividade mássica para o componente i através da mistura M ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e v_z é a velocidade intersticial do fluido ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Substituindo a expressão do fluxo mássico na Equação 3.13 e rearranjando-a, obtém-se a Equação 3.15.

$$\frac{\varepsilon_L \partial}{\partial z} \left(D_{iM} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) - \frac{\varepsilon_L \partial (C_i v_z)}{\partial z} - \rho_s (1-\varepsilon_L) \frac{\partial q_i}{\partial t} - \frac{\varepsilon_L \partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (3.15)$$

Simplificando a Equação 3.15, dividindo-a pela porosidade e considerando a hipótese (8), obtém-se a Equação 3.16.

$$D_{iM} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right) - v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - \rho_s \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_i}{\partial t} - \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (3.16)$$

Segundo alguns autores, o coeficiente de dispersão axial pode ser desprezado quando $\frac{L}{d_p} > 20$ (Young e Finlayson, 1973; Rase, 1990; Fogler, 2016). Por isso, assume-se a hipótese (12) e reescreve-se a Equação 3.16 como:

$$-v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - \rho_s \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_i}{\partial t} - \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (3.17)$$

A velocidade intersticial (v_z) está relacionada com a velocidade superficial (v_s), segundo a Equação 3.18.

$$v_z = \frac{v_s}{\varepsilon_L} \quad (3.18)$$

Substituindo a Equação 3.18 na Equação 3.17, obtém-se a Equação 3.19.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_i}{\partial z} - \rho_s \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (3.19)$$

Comumente, a transferência de massa em um filme estagnado é descrita pela Equação 3.20.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{k_f a_v}{\rho_s} (C_i - C_{ie}) \quad (3.20)$$

onde k_f é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido (externo à partícula), C_{ie} é a concentração uniforme do soluto no líquido na interface sólido-líquido e a_v é a área específica da superfície da partícula adsorvente, calculada pela Equação 3.21.

$$a_v = \frac{A}{V} = \frac{4\pi r_p^2}{\frac{4}{3}\pi r_p^3} \rightarrow a_v = \frac{3}{r_p} \quad (3.21)$$

Substituindo as Equações 3.20 e 3.21 na Equação 3.19, obtém-se a equação do balanço de massa na fase fluida, representada pela Equação 3.22.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{3(1-\varepsilon_L)}{r_p \varepsilon_L} k_f (C_i - C_{ie}) \quad (3.22)$$

No entanto, é necessário apresentar condições (iniciais e de contorno) que viabilizem a solução da equação obtida:

- Condição inicial (CI): implica no conhecimento da concentração no início do processo de transferência de massa.

$$t = 0 \quad 0 \leq z \leq Z \quad C_i = 0 \quad (\text{adsorção})$$

$$C_i = C_{in} \quad (\text{dessorção})$$

- Condição de contorno (CC): para que seja possível lidar com variações de concentração na entrada, considera-se a propriedade aproximada do volume da fronteira.

$$t > 0 \qquad z = 0 \qquad C_i = C_{in}(t)$$

A partir das equações obtidas, tem-se um acoplamento entre os sistemas, uma vez que a concentração do soluto em fase líquida (C_i) varia com a posição axial z e tempo t , e a concentração da fase sólida (q_i) varia em função da posição radial r dentro da partícula. Além disso, empregando-se o modelo LDF, a concentração do contaminante na partícula passa a ser função do tempo, independentemente da posição.

3.3. METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO

Diferentes metodologias numéricas podem ser empregadas para a solução de um conjunto de equações parciais resultantes da modelagem de problemas de escoamento de fluidos com transferência de massa. No presente trabalho, o Método de Volumes finitos é empregado, pois garante os princípios de conservação no nível elementar e global (Maliska, 2004).

3.3.1. Método de Volumes Finitos

O Método de Volumes Finitos é uma classe de métodos de análise matemática utilizado para resolver equações diferenciais parciais. A finalidade do método é integrar, no espaço e no tempo, as equações diferenciais em um determinado conjunto de volumes de controle, obtendo equações discretizadas que conservam o valor de cada quantidade física em cada volume (Patankar, 1980; Versteeg e Malalasekera, 2007).

Para aplicação do método, deve-se identificar o domínio (limites da região que ocorre o fenômeno investigado), discretizá-lo em pequenos pontos da malha (quanto menor for os pontos definidos, mais próximo o fenômeno físico estará da solução exata) (Maliska, 2004).

As malhas podem ser estruturadas, quando a numeração dos volumes segue uma "estrutura fixa" de forma que o número de cada volume é consecutivo ao seu vizinho; ou não estruturadas, quando não seguem uma estruturação e o número de vizinhos varia de volume para volume (Maliska, 2004; Versteeg e Malalasekera, 2007).

Além disso, a estabilidade do método depende da localização das variáveis dependentes na malha. Os arranjos mais utilizados são os de variáveis colocadas, onde todas as variáveis estão localizadas no centro do volume de controle; ou de variáveis desencontradas, onde se armazena as variáveis em diferentes pontos do volume.

A escolha da função de interpolação também é de suma importância, pois garante a obtenção de resultados mais precisos. Ela tem como objetivo avaliar o valor da propriedade ϕ na interface do volume de controle, bem como de suas derivadas. São empregadas de acordo com o termo dominante do sistema. Quando existem termos puramente difusivos, pode-se utilizar diferenças centrais (CDS – *Central Difference Scheme*); para termos convectivos, utiliza-se o esquema UDS (*Upwind Difference Scheme*), mas para sistemas em que há contribuição dos termos convectivos e difusivos, o esquema WUDS (*Weighted Upstream Differencing Scheme*) é o mais empregado (Maliska, 2004).

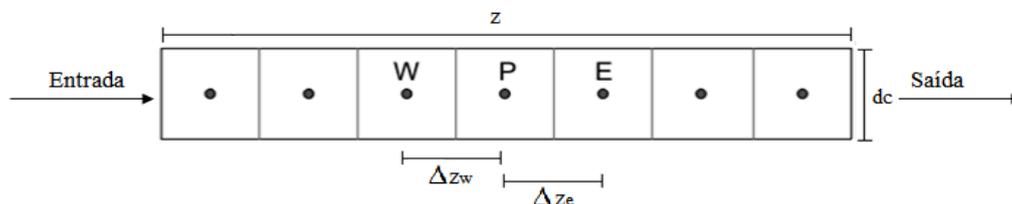
3.3.2. Discretização das equações

Neste trabalho, a discretização das Equações 3.3 e 3.22 foi realizada utilizando uma malha estruturada fixa, com arranjo de variáveis colocadas. Funções de interpolação WUDS e CDS foram empregadas para a fase líquida e fase sólida, respectivamente. A integração dessas equações, no espaço e no tempo, é apresentada a seguir.

3.3.2.1. Equação para a fase fluida

Assumindo a hipótese (9), uma malha linear, que divide a coluna em sete volumes de controle igualmente espaçados, em que o ponto nodal se localiza na posição central de cada volume, foi aplicada para a resolução numérica. O sistema simplificado, bem como a malha justaposta, é apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Volume de controle genérico unidimensional da coluna e seus vizinhos.



Fonte: Autora (2023).

Para integrar todos os volumes de controle (W , P e E) no tempo, é necessário conhecer a variação da propriedade no intervalo analisado ou definir um valor adequado que a represente. Adotando uma variação linear da propriedade, e simbolizando-a

genericamente por ϕ , pode-se obter as equações para face em e (Equação 3.23) e para face em w (Equação 3.24).

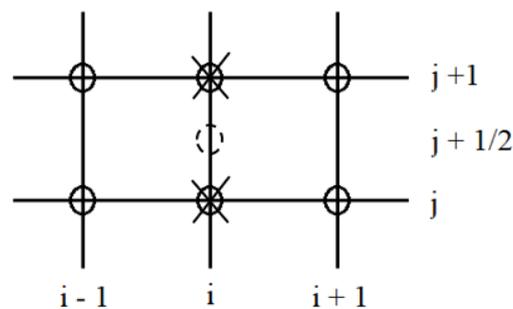
$$\phi|_e^{n+\theta} = \theta \phi|_e^{n+1} + (1-\theta) \phi|_e^n \quad (3.23)$$

$$\phi|_w^{n+\theta} = \theta \phi|_w^{n+1} + (1-\theta) \phi|_w^n \quad (3.24)$$

onde o valor de θ pode variar de 0 a 1, conforme o tipo de formulação empregada para a solução das equações no tempo, sendo 0 para explícita, $\frac{1}{2}$ para implícita e 1 para puramente implícita (Maliska, 2004).

Neste trabalho utilizou-se a formulação implícita, ou seja, $\theta = \frac{1}{2}$. Essa formulação considera que as propriedades ϕ vizinhas a P são uma média dos valores dessas propriedades no começo e no fim do intervalo de tempo, como representa a Figura 3.4. O método mais empregado para essa formulação é o de Crank-Nicolson, que é baseado em diferenciação e, portanto, é um esquema de segunda ordem no tempo. Neste método, se forem utilizados os passos de tempo suficientemente pequenos, é possível obter uma precisão consideravelmente maior do que a obtida com o método explícito (Versteeg e Malalasekera, 2007).

Figura 3.4 – Esquema da formulação implícita Crank-Nicolson.



Fonte: Autora (2023).

Já para a integração de todos os volumes de controle (W , P e E) no espaço, empregou-se o esquema de interpolação espacial WUDS, a fim de avaliar as propriedades e gradientes nas interfaces do volume. Esse esquema é associado aos coeficientes α e β que dependem do número de Peclet e servem como pesos para a convecção e para a difusão (MALISKA, 1995). Segundo Luz *et al.* (2013b), esse esquema acopla as vantagens dos esquemas CDS e UDS.

A variável ϕ nas faces do volume de controle é aproximada na face e e na face w pelas equações 3.25 e 3.26, respectivamente.

$$\phi|_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)\phi|_p + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right)\phi|_E \quad (3.25)$$

$$\phi|_w = \left(\frac{1}{2} + \alpha_w\right)\phi|_w + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w\right)\phi|_p \quad (3.26)$$

O gradiente ϕ na face e e na face w pode ser calculado pelas equações 3.27 e 3.28, respectivamente.

$$\frac{\partial\phi}{\partial z}\Big|_e = \beta_e \left(\frac{\phi|_E - \phi|_p}{\Delta z} \right) \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial\phi}{\partial z}\Big|_w = \beta_w \left(\frac{\phi|_p - \phi|_w}{\Delta z} \right) \quad (3.28)$$

Os coeficientes α e β consideram a importância dos efeitos convectivos e difusivos, dependendo, assim, do problema físico. As expressões para esses coeficientes são fornecidas pelas Equações 3.29 e 3.30, respectivamente.

$$\alpha = \frac{Pe_m^2}{10 + 2Pe_m^2} \quad (3.29)$$

$$\beta = \frac{1 + 0,005Pe_m^2}{1 + 0,05Pe_m^2} \quad (3.30)$$

$$Pe_m = \frac{v_s \Delta z}{D_L} \quad (3.31)$$

$$D_L = \gamma_1 D_m + 2\gamma_2 z v_s \quad (3.32)$$

onde Pe_m é o número de Peclet da malha (Eq. 3.31), D_L é o coeficiente de dispersão axial (Eq. 3.32) e, segundo Ruthven (1984), γ_1 e γ_2 são constantes que normalmente apresentam valores de 0,7 e 0,5 e representam a dependência da porosidade do leito e da turbulência do sistema, respectivamente.

3.3.2.1.1. Discretização da equação para a fase fluida

Segundo Maliska (2004), através do Método de Volumes Finitos, faz-se um balanço da propriedade em cada volume elementar, obtendo uma equação algébrica aproximada correspondente à equação diferencial original.

Deste modo, para obter a equação algébrica aproximada, inicialmente, deve-se integrar a equação de conservação na fase fluida (Equação 3.22) sobre o volume elementar, no tempo e no espaço, neste caso, na direção z , conforme apresentado na Equação 3.33.

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right) dz A dt = - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) dz A dt - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left[\frac{3(1-\varepsilon_L)}{r_p \varepsilon_L} k_f (C_i - C_{ie}) \right] dz A dt \quad (3.33)$$

Com isso, é obtida a equação para os volumes centrais da coluna. Em seguida, apresenta-se a integração passo a passo.

Termo Transiente

A integração para o termo transiente no tempo é obtida de forma direta, como apresenta a Equação 3.34.

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right) dz A dt = A \int_w^e \left(C_i \Big|_P^{t+\Delta t} - C_i \Big|_P^t \right) dz \quad (3.34)$$

Fazendo uma aproximação da integral no volume, obtém-se a Equação 3.35.

$$A \int_w^e \left(C_i \Big|_P^{t+\Delta t} - C_i \Big|_P^t \right) dz = A \left(C_i \Big|_P^{t+\Delta t} - C_i \Big|_P^t \right) \Delta z \quad (3.35)$$

Simplificando a nomenclatura para o tempo, obtém a Equação 3.36.

$$\left(C_i \Big|_P^{t+\Delta t} - C_i \Big|_P^t \right) \Delta z A = \left(C_i \Big|_P^{n+1} - C_i \Big|_P^n \right) \Delta z A \quad (3.36)$$

Termo Convectivo

A integração deste termo, na direção z , é realizada considerando as variáveis constantes ao longo das faces do volume de controle.

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) dz A dt &= A \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) (C_i \Big|_e - C_i \Big|_w) \right] dt \\ &= A \left[\left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i \Big|_e^{n+\theta} - \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i \Big|_w^{n+\theta} \right] \Delta t \end{aligned} \quad (3.37)$$

Termo Fonte

Considerando-se as mesmas hipóteses do termo convectivo para o termo fonte, tem-se a integração conforme Equação 3.38.

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left[\frac{3(1-\varepsilon_L)}{r_p \varepsilon_L} k_f (C_i - C_{ie}) \right] dz A dt = \int_w^e \left[\frac{3(1-\varepsilon_L)}{r_p \varepsilon_L} k_f (C_i|^{t+\Delta t} - C_{ie}|^t) \right] A \Delta t dz \quad (3.38)$$

Fazendo uma aproximação da integral no volume, obtém-se a Equação 3.39.

$$\int_w^e \left[\frac{3(1-\varepsilon_L)}{r_p \varepsilon_L} k_f (C_i|^{t+\Delta t} - C_{ie}|^t) \right] A \Delta t dz = \frac{3(1-\varepsilon_L)}{r_p \varepsilon_L} k_f (C_i|_P^{n+1} - C_{ie}|_P^n) A \Delta z \Delta t \quad (3.39)$$

Considerando que a área é constante em todo o volume de controle, a aproximação para o termo transiente, convectivo e fonte pode ser representada pela Equação 3.40.

$$(C_i|_P^{n+1} - C_i|_P^n) \Delta z = - \left[\left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i|_e^{n+\theta} - \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i|_w^{n+\theta} \right] \Delta t - \left[\frac{3(1-\varepsilon_L)}{r_p \varepsilon_L} k_f (C_i|_P^{n+1} - C_{ie}|_P^n) \right] \Delta z \Delta t \quad (3.40)$$

Aplicando o modelo de Crank-Nicolson para a interpolação temporal, para $\theta = 1/2$ e dividindo a equação por Δz , obtém-se a Equação 3.41.

$$\begin{aligned} C_i|_P^{n+1} - C_i|_P^n = & - \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \left(\frac{C_i|_e^{n+1} + C_i|_e^n}{2} \right) + \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \left(\frac{C_i|_w^{n+1} + C_i|_w^n}{2} \right) - \\ & - \frac{3}{r_p} k_f \Delta t \left(\frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) (C_i|_P^{n+1} - C_{ie}|_P^n) \end{aligned} \quad (3.41)$$

Aplicando o esquema WUDS para a interpolação espacial dos pontos centrais, obtém-se a Equação 3.42.

$$\begin{aligned} C_i|_P^{n+1} - C_i|_P^n = & - \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) C_i|_P^{n+1} + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) C_i|_E^{n+1} \right] - \\ & - \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) C_i|_P^n + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) C_i|_E^n \right] + \\ & + \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) C_i|_W^{n+1} + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) C_i|_P^{n+1} \right] + \\ & + \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) C_i|_W^n + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) C_i|_P^n \right] - \\ & - \frac{3}{r_p} k_f \Delta t \left(\frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) C_i|_P^{n+1} + \frac{3}{r_p} k_f \Delta t \left(\frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) C_{ie}|_P^n \end{aligned} \quad (3.42)$$

Separando-se os termos no tempo atual e no passado, para melhorar a convergência da solução, e escrevendo-os como representado na Equação 3.43, obtém-se os coeficientes para o volume central da coluna (Equação 3.44 a 3.48).

$$a_p C_i|_P^{n+1} = a_E \left[\frac{C_i|_E^{n+1} + C_i|_E^n}{2} \right] + a_W \left[\frac{C_i|_W^{n+1} + C_i|_W^n}{2} \right] + a_p^0 C_i|_P^n + S_p^0 \quad (3.43)$$

$$a_p = 1 + \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) - \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) + \frac{3}{r_p} k_f \Delta t \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) \quad (3.44)$$

$$a_E = -2 \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) \quad (3.45)$$

$$a_W = 2 \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) \quad (3.46)$$

$$a_p^0 = 1 - \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) + \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) \quad (3.47)$$

$$S_p^0 = \frac{3}{r_p} k_f \Delta t \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) C_{ie}|_P^n \quad (3.48)$$

3.3.2.1.2. Condição de contorno

As equações da conservação também foram integradas para os volumes da fronteira, da mesma forma que para os volumes centrais, sendo respeitada a condição de contorno existente.

Entrada da coluna

Partindo da Equação 3.40, dividindo-a por Δz e considerando que $C_i|_w^{n+\theta} = C_{in}$ obtém-se a Equação 3.49.

$$C_i|_P^{n+1} - C_i|_P^n = - \frac{\Delta t}{\Delta z} \left\{ \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) \left[\frac{1}{2} (C_i|_e^{n+1} + C_i|_e^n) \right] \right\} + \frac{\Delta t}{\Delta z} \left[\left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_{in} \right] - \frac{3}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) k_f \Delta t (C_i|_P^{n+1} - C_{ie}|_P^n) \quad (3.49)$$

Aplicando a função de interpolação e separando os termos para melhorar a convergência da solução, escrevendo-os como apresentado na Equação 3.43, obtém-se os coeficientes para o volume de fronteira na entrada da coluna (Equação 3.50 a 3.54).

$$a_p = 1 + \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) + \frac{3}{r_p} k_f \Delta t \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) \quad (3.50)$$

$$a_E = -2 \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) \quad (3.51)$$

$$a_W = 0 \quad (3.52)$$

$$a_p^0 = 1 - \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) \quad (3.53)$$

$$S_p^0 = \left(\frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \right) C_{in} + \frac{3}{r_p} k_f \Delta t \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) C_{ie}|_P^n \quad (3.54)$$

Saída da coluna

Considerando a condição de saída da coluna (sem variação na concentração) e partindo, novamente, da Equação 3.40, dividindo-a por Δz e considerando que $C_{i|e}^{n+0} = C_{i|p}^n$ obtém-se a Equação 3.55.

$$\begin{aligned} C_{i|p}^{n+1} - C_{i|p}^n = & -\frac{\Delta t}{\Delta z} \left[\left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_{i|p}^n \right] + \frac{\Delta t}{\Delta z} \left\{ \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) \left[\frac{1}{2} (C_{i|w}^{n+1} + C_{i|w}^n) \right] \right\} - \\ & - \frac{3}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) k_f \Delta t (C_{i|p}^{n+1} - C_{ie}|_P^n) \end{aligned} \quad (3.55)$$

Aplicando a função de interpolação e separando os termos conforme apresentado na Equação 3.43, obtém-se os coeficientes para o volume de fronteira na saída da coluna (Equação 3.56 a 3.60).

$$a_p = 1 - \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) + \frac{3}{r_p} k_f \Delta t \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) \quad (3.56)$$

$$a_E = 0 \quad (3.57)$$

$$a_W = \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) \quad (3.58)$$

$$a_p^0 = 1 - \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} + \frac{\Delta t v_s}{\Delta z \varepsilon_L} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) \quad (3.59)$$

$$S_p^0 = \frac{3}{r_p} k_f \Delta t \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) C_{ie}|_P^n \quad (3.60)$$

3.3.2.1.3. Critério de estabilidade

Embora o método de Crank-Nicolson seja incondicionalmente estável para todos os valores da etapa de tempo (Versteeg e Malalasekera, 2007), é importante assegurar que todos os coeficientes da Equação 3.43 sejam positivos, permitindo obter resultados fisicamente realistas e limitados. A Equação 3.62 representa o critério de estabilidade para a fase fluida, caso o coeficiente $C_i|_p^n$ satisfaça a condição de estabilidade (Equação 3.61).

$$a_p^0 > \left[\frac{a_E + a_W}{2} \right] \quad (3.61)$$

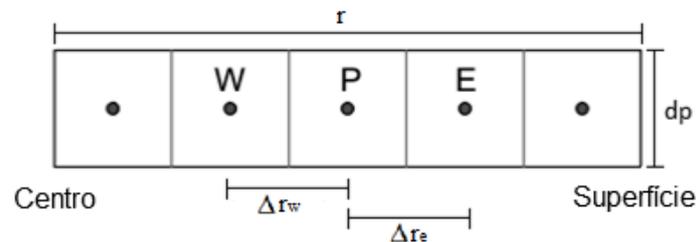
$$\Delta t < \frac{2 \Delta z \varepsilon_L}{3 v_s (\alpha_e + \alpha_w)} \quad (3.62)$$

Deste modo, Δt deverá ser restrito o suficiente para respeitar a desigualdade apresentada na Equação 3.62, garantindo assim a positividade dos coeficientes e, conseqüentemente, a estabilidade do método.

3.3.2.2. Equação para a fase sólida

Utilizando as mesmas considerações da fase fluida, construiu-se uma malha linear de cinco pontos nodais para a partícula, como apresentado na Figura 3.5. Essa malha divide a partícula em cinco volumes de controle igualmente espaçados, onde o fluido entra por difusão na superfície até o centro da partícula.

Figura 3.5 – Volume de controle para fase sólida.



Fonte: Autora (2023).

Para a integração de todos os volumes de controle (W , P e E) no espaço, utilizou-se o esquema de interpolação linear CDS para avaliar as propriedades nas interfaces do volume de controle, pois no interior da partícula os efeitos difusivos são predominantes.

Deste modo, as derivadas nas faces e e w são representadas pelas aproximações algébricas das Equações 3.63 e 3.64, respectivamente:

$$q_i|_e^n = \frac{q_i|_E + q_i|_P}{2} \quad (3.63)$$

$$q_i|_w^n = \frac{q_i|_P + q_i|_W}{2} \quad (3.64)$$

3.3.2.2.1. Discretização da equação para a fase sólida

Adotando as hipóteses (3) e (7), a Equação 3.3, resultante do balanço de massa no soluto em fase sólida, é integrada no espaço e no tempo, empregando-se o esquema CDS e o método de Crank-Nicolson para aproximar os termos da equação governante.

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) 4\pi r^2 dr dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \right] 4\pi r^2 dr dt \quad (3.65)$$

$$\left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) (q_i|_P^{n+1} - q_i|_P^n) = \left(r^2 D_s \frac{\partial q_i}{\partial r} \Big|_e^{n+1} - r^2 D_s \frac{\partial q_i}{\partial r} \Big|_w^{n+1} \right) \Delta t \quad (3.66)$$

Para a função de interpolação CDS, têm-se as seguintes equações (3.67a e 3.67b).

$$\frac{\partial q_i}{\partial r} = \frac{q_i - q_i^0}{\Delta r} \quad (3.67)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial r} \Big|_e^n = \frac{q_i|_E^n - q_i|_P^n}{\Delta r} \quad (3.67a)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial r} \Big|_w^n = \frac{q_i|_P^n - q_i|_W^n}{\Delta r} \quad (3.67b)$$

onde $q_i|_e^n$ e $q_i|_e^n$ são calculados na iteração anterior.

Substituindo as Equações 3.67, na Equação 3.66, obtém-se a equação evolutiva para o volume de controle central.

$$\begin{aligned} \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_i|_P^{n+1} = & \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_i|_P^n + r_e^2 D_s \Big|_e \frac{\Delta t}{\Delta r} q_i|_E^n - \\ & - r_e^2 D_s \Big|_e \frac{\Delta t}{\Delta r} q_i|_P^n - r_w^2 D_s \Big|_w \frac{\Delta t}{\Delta r} q_i|_P^n + r_w^2 D_s \Big|_w \frac{\Delta t}{\Delta r} q_i|_W^n \end{aligned} \quad (3.68)$$

onde D_s é a difusividade na superfície do adsorvente, obtida na face e e w segundo as Equações 3.69 e 3.70, respectivamente.

$$D_s|_e = D_0 \exp \frac{q_i|_e^n}{q_{sat}} \quad (3.69)$$

$$D_s|_w = D_0 \exp \frac{q_i|_w^n}{q_{sat}} \quad (3.70)$$

Com isso, reescrevendo a Equação 3.68 conforme Equação 3.43, obtém-se os coeficientes para o volume central da partícula (Equação 3.71 a 3.75).

$$a_p = \frac{r_e^3 - r_w^3}{3} \quad (3.71)$$

$$a_E = r_e^2 D_s|_e \frac{\Delta t}{\Delta r} \quad (3.72)$$

$$a_W = r_w^2 D_s|_w \frac{\Delta t}{\Delta r} \quad (3.73)$$

$$a_p^0 = \left(\frac{r_e^3 - r_w^3}{3} \right) - r_e^2 D_s|_e \frac{\Delta t}{\Delta r} - r_w^2 D_s|_w \frac{\Delta t}{\Delta r} \quad (3.74)$$

$$S_p^0 = 0 \quad (3.75)$$

3.3.2.2.2. Condição de contorno da fase sólida

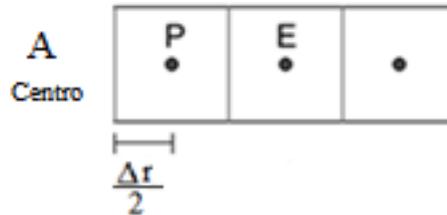
As equações da conservação para a fase sólida também foram integradas para os volumes da fronteira (centro e superfície da partícula), da mesma forma que para os volumes centrais, sendo respeitada a respectiva condição de contorno.

Volume adjacente ao centro da esfera

A partir da Equação 3.66, integrada no espaço e no tempo, considerando a face w (como ilustrado na Figura 3.6) e que $D_s|_w = 0$, obtém-se a Equação 3.76 para o volume adjacente ao centro da partícula.

$$\left(\frac{r_e^3 - r_w^3}{3} \right) q_i|_P^{n+1} = \left(\frac{r_e^3 - r_w^3}{3} \right) q_i|_P^n + r_e^2 D_s|_e \frac{\Delta t}{\Delta r} q_i|_E^n - r_e^2 D_s|_e \frac{\Delta t}{\Delta r} q_i|_P^n \quad (3.76)$$

Figura 3.6 – Volume de controle adjacente ao centro da fase sólida.



Fonte: Autora (2023).

Logo, os coeficientes para o volume adjacente ao centro da esfera são descritos pelas Equações 3.77 a 3.81.

$$a_p = \frac{r_e^3 - r_w^3}{3} \quad (3.77)$$

$$a_E = r_e^2 D_s \Big|_e \frac{\Delta t}{\Delta r} \quad (3.78)$$

$$a_w = 0 \quad (3.79)$$

$$a_p^0 = \left(\frac{r_e^3 - r_w^3}{3} \right) - r_e^2 D_s \Big|_e \frac{\Delta t}{\Delta r} \quad (3.80)$$

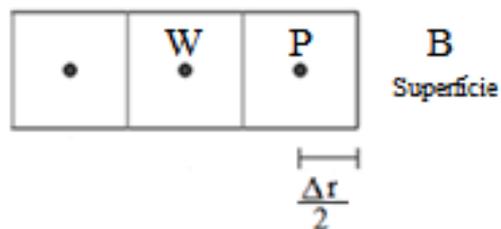
$$S_p^0 = 0 \quad (3.81)$$

Volume adjacente à superfície da esfera

Com a mesma consideração feita para o volume adjacente ao centro da partícula, considerando a Figura 3.7, em que a face e tem $C = C_{ie}$ e respeitando a condição de contorno $D_s \Big|_B = \frac{k_f}{\rho_s} (C_i - C_{ie})$, os coeficientes para o volume adjacente à superfície da

partícula podem ser representados pelas Equações 3.82 a 3.86.

Figura 3.7 – Volume de controle adjacente à superfície da fase sólida.



Fonte: Autora (2023).

$$a_p = \frac{r_e^3 - r_w^3}{3} \quad (3.82)$$

$$a_E = 0 \quad (3.83)$$

$$a_w = r_w^2 D_s \Big|_w \frac{\Delta t}{\Delta r} \quad (3.84)$$

$$a_p^0 = \left(\frac{r_e^3 - r_w^3}{3} \right) - r_w^2 D_s \Big|_w \frac{\Delta t}{\Delta r} \quad (3.85)$$

$$S_p^0 = \Delta t r_e^2 \frac{k_f}{\rho_s} \left(C_i \Big|_p^n - C_{ie} \Big|_p^n \right) \quad (3.86)$$

3.3.2.2.3. Critério de estabilidade

Da mesma forma que para a fase fluida, deve-se garantir a condição de positividade do termo $C_i \Big|_p^n$, utilizando a Equação 3.61. Assim, a Equação 3.87 representa o critério de estabilidade para a fase sólida.

$$\Delta t < \frac{2 \Delta r (r_e^3 - r_w^3)}{9 (r_e^2 D_s \Big|_e + r_w^2 D_s \Big|_w)} \quad (3.87)$$

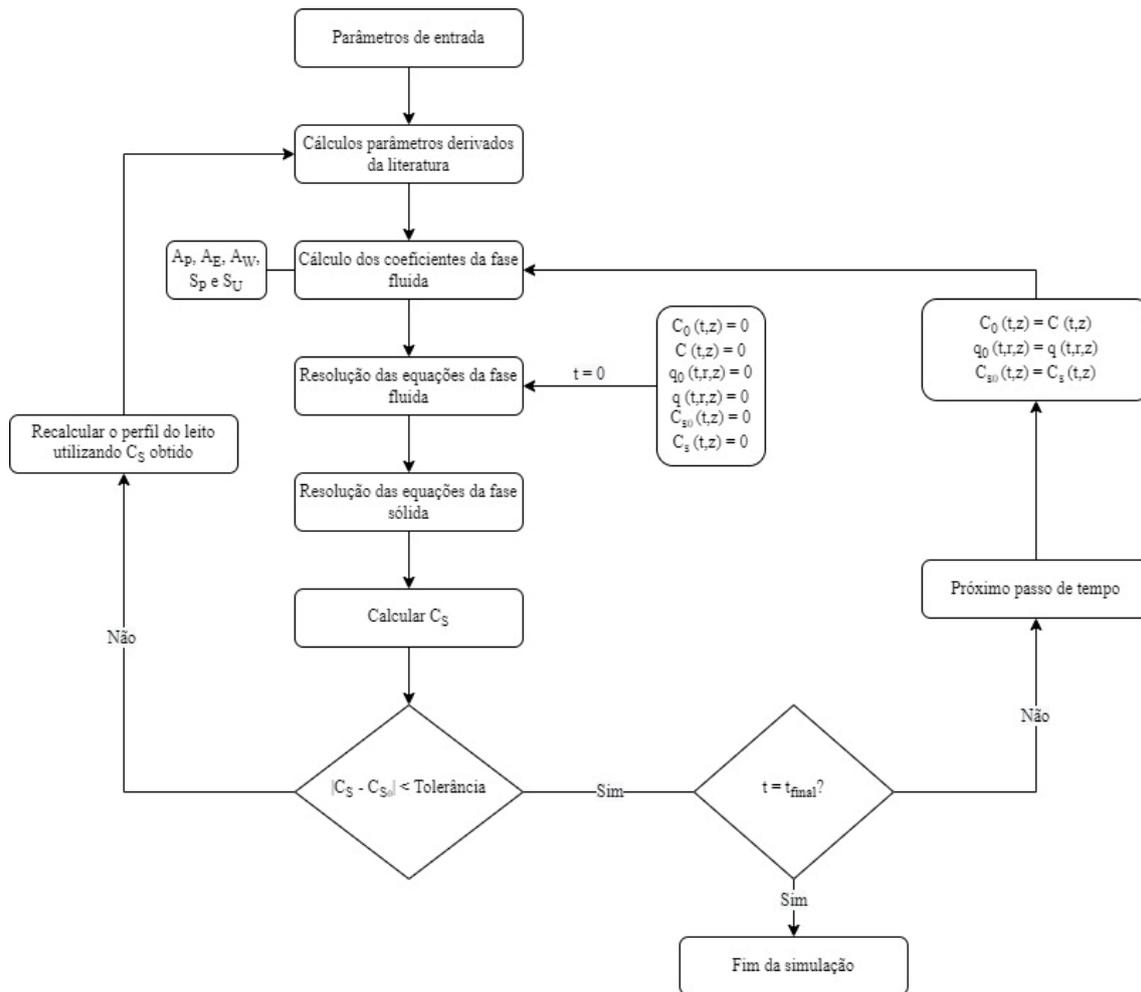
Deste modo, Δt deverá respeitar a desigualdade expressa na Equação 3.87 para garantir a estabilidade do método.

3.4. ALGORITMO COMPUTACIONAL PARA A SOLUÇÃO NUMÉRICA

O sistema de equações foi resolvido utilizando um algoritmo computacional, desenvolvido no software Matlab® R2016a, conforme mostrado no fluxograma da Figura 3.8.

Para a fase líquida, utilizou-se a função *mldivide* para calcular a inversão da matriz de soluções, enquanto para a fase sólida, as equações foram resolvidas utilizando a função *ode15s*, devido à natureza rígida das equações diferenciais (Versteeg e Malalasekera, 2007). Estabeleceu-se, como critério de convergência, a diferença menor que 10^{-6} entre as iterações atual e anterior do ciclo iterativo, tanto para a partícula quanto para a coluna

Figura 3.8 – Formulação do algoritmo implementado.



Fonte: Autora (2023).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado todos os reagentes químicos, métodos analíticos e procedimentos experimentais empregados nesta tese, bem como as unidades experimentais utilizadas para a obtenção dos dados relevantes à compreensão do processo de adsorção de compostos orgânicos solúveis (ácidos naftênicos e/ou óleos e graxas) em carvões ativados.

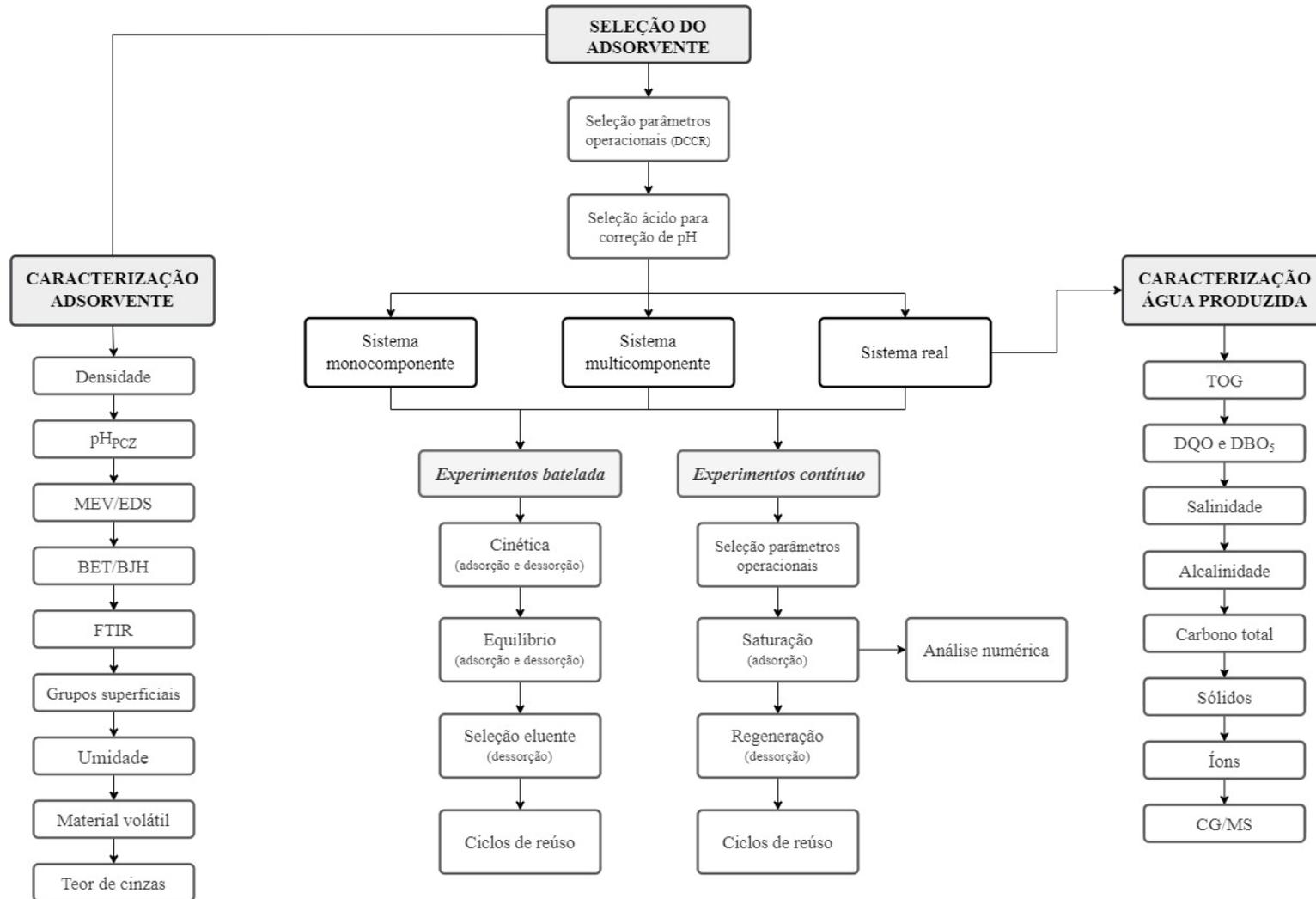
Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA), os procedimentos numéricos no Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos (LABSIN) e as análises químicas foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. Experimentos que foram realizados em laboratórios específicos são relatados na metodologia. Todos os ensaios experimentais foram realizados em duplicata.

Essa pesquisa foi segmentada em quatro grandes etapas, para melhor compreensão e discussão dos dados obtidos:

- (i) seleção e caracterização do adsorvente;
- (ii) aplicação do processo de adsorção utilizando:
 - a. água produzida sintética monocomponente;
 - b. água produzida sintética multicomponente;
 - c. água produzida real.
- (iii) caracterização da água produzida, antes e depois do tratamento;
- (iv) análise numérica do sistema contínuo.

Nessas etapas foi avaliado o processo de adsorção e dessorção, em sistema batelada e contínuo, conforme apresentado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Fluxograma dos procedimentos experimentais desenvolvido nesta pesquisa.



Fonte: Autora (2023).

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1. Adsorventes

A capacidade de diferentes carvões ativados, indicados no Quadro 4.1, foi avaliada neste trabalho para remoção de compostos orgânicos solúveis da água produzida.

Quadro 4.1 – Carvões ativados empregados nos ensaios de adsorção.

| | Adsorvente | Identificação | Fornecedor |
|----|--|---------------|-------------------------------------|
| 1 | Norit® GAC 830R | M-2036 | Cabot Corporation |
| 2 | Norit® GAC 300 | M-2238 | Cabot Corporation |
| 3 | PETRODARCO® | M-2279 | Cabot Corporation |
| 4 | Carvão ativado de casca de coco | Filtron A | Fábrica Brasileira de Catalisadores |
| 5 | Carvão ativado 119 – 12x25 mm | C-119 | Indústrias Químicas Carbomafra S.A. |
| 6 | Carvão ativado granulado Aktivkohle | CAG | Merck |
| 7 | Carvão ativado 119 – 6x12 mm | C-119A | Indústrias Químicas Carbomafra S.A. |
| 8 | Carvão ativado mineral betuminoso | CAB | Alpha Carbo |
| 9 | Carvão ativado de casca de coco de dendê | CAD | Pelegrin Carbon |
| 10 | Carvão ativado de ossos bovinos | OB | BONECHAR Carvão Ativado do Brasil |

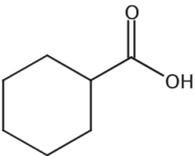
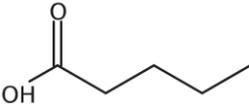
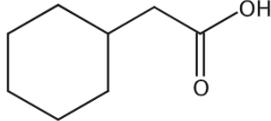
Fonte: Autora (2023).

Antes da utilização, todos os adsorventes foram lavados com água destilada para remover impurezas e, em seguida, deixados imersos em água destilada por 24 h para limpeza dos poros. Após esse processo, os adsorventes foram secos em estufa (Dubnoff) a 105 ± 2 °C durante 24 h e, posteriormente, armazenados em recipiente fechado para evitar absorção de umidade do ambiente (Cechinel, 2017).

4.1.2. Adsorbatos e reagentes químicos

Os modelos de ácidos naftênicos (> 98%, Sigma-Aldrich) selecionados para este estudo, assim como suas propriedades, são apresentados na Tabela 4.1. Além deles, cloreto de sódio (NaCl, > 99%, Anidrol) e hidróxido de sódio (NaOH, > 99%, Neon) foram utilizados na preparação da água produzida sintética, empregando a água destilada como matriz aquosa. O valor do pH foi ajustado, quando necessário, com soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl, 37%, Química Moderna), ácido acético glacial (CH₃COOH, 99,8%, Vetec) ou ácido cítrico (C₆H₈O₇.H₂O, > 99%, Química Moderna), e hidróxido de sódio (NaOH, > 99%, Neon).

Tabela 4.1 – Propriedades dos modelos de ácidos naftênicos utilizados.

| Composto modelo | Ácido ciclohexanocarboxílico | Ácido valérico | Ácido ciclohexanoacético |
|---|--|--|---|
| Nomenclatura utilizada neste trabalho | AN-1 | AN-2 | AN-3 |
| Registro CAS | 98-89-5 | 109-52-4 | 5292-21-7 |
| Fórmula química | C ₇ H ₁₂ O ₂ | C ₅ H ₁₀ O ₂ | C ₈ H ₁₄ O ₂ |
| Massa molar (g·mol⁻¹) | 128,2 | 102,1 | 142,2 |
| pK_a (25 °C) | 4,91 | 4,78 | 4,80 |
| Diâmetro molecular (cm) | 7,22.10 ⁻⁸ | 6,95.10 ⁻⁸ | 7,61.10 ⁻⁸ |
| Pressão de vapor (Torr a 25 °C) | 0,02 | 0,452 | 9,61.10 ⁻³ |
| Volume molar (cm³.mol⁻¹ a 20 °C) | 118,7 | 105,6 | 138,6 |
| Massa específica (g·cm⁻³ a 25 °C) | 1,03 | 0,93 | 0,99 |
| Solubilidade intrínseca (mg·mL⁻¹) | 2,32 | 13,86 | 0,75 |
| Estrutura química |  |  |  |

Fonte: Valores obtidos do banco de dados de produtos químicos SciFinder (<https://scifinder.cas.org/>), calculado usando o software Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) V11.02 (1994–2015 ACD/Labs) – Atualizado em 04/10/2021.

N-heptano (C₇H₁₆, > 99%, Neon) e sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄, > 99%, Alphatec) foram utilizados no processo de quantificação dos ácidos naftênicos da matriz sintética, assim como papel filtro quantitativo (Fitec). Para o processo de dessorção do adsorvente, empregou-se como eluentes soluções contendo hidróxido de sódio (NaOH, > 99%, Neon), metanol (CH₃OH, > 99%, Neon) ou uma mistura 1:1 de n-hexano (C₆H₁₄, 95%, Neon) e n-heptano (C₇H₁₆, > 99%, Dinâmica).

Para a matriz real, foi utilizado ácido acético glacial (CH₃COOH, 99,8%, Vetec) para ajuste do pH, quando necessário, além de querosene (mistura de hidrocarbonetos, > 99%, Blumenau Química), álcool etílico (C₂H₆O, 99,8%, Neon) e acetona (C₃H₆O, > 99,5%, Vetec Química Fina) na lavagem de vidrarias utilizadas no processo de extração com o solvente extrator S-316 (HORIBA), para a determinação do teor de óleos e graxas. Além disso, n-hexano (C₆H₁₄, 95%, Merck) foi empregado para a quantificação do TOG, pelo método padrão SM 5520B (Baird *et al.*, 2012).

Para a quantificação dos grupos funcionais da superfície do adsorvente utilizou-se soluções de carbonato de sódio (Na_2CO_3 , 99%, Nuclear), bicarbonato de sódio (NaHCO_3 , > 99%, Nuclear) e de hidróxido de sódio (NaOH , > 99%, Neon).

4.2. PREPARO DA ÁGUA PRODUZIDA

A água produzida sintética monocomponente foi preparada com a concentração do modelo de ácido naftênico variando entre 80 e 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em uma matriz aquosa salina (100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl) e alcalina (0,05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH). Foi utilizada água destilada no preparo dessa matriz. Durante o preparo e fracionamento das amostras, visou-se manter o pH da matriz sintética superior a 8 para garantir a solubilização completa do composto naftênico. Apenas após o fracionamento, o pH foi ajustado para o valor de interesse.

A água produzida sintética multicomponente também foi preparada em uma matriz aquosa salina e alcalina, com a concentração total de 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido naftênico (binário e ternário). Manteve-se constante a concentração molar de cada ácido na solução, para garantir a mesma quantidade de moléculas disponível para adsorção. A Tabela 4.2 apresenta a concentração de ácidos em cada matriz.

Tabela 4.2 – Concentrações de ácido naftênico utilizadas no preparo da água produzida sintética.

| Amostras de AP Sintética | | Ácido Naftênico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | | | Concentração molar de cada ácido naftênico ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) |
|--------------------------|----------------|---|--------|--------|--|
| | | AN-1 | AN-2 | AN-3 | |
| Monocomponente | | 80,00 | | | 0,6 |
| | AN-1 | 200,00 | | | 1,6 |
| | | 500,00 | | | 3,9 |
| | AN-2 | | 500,00 | | 4,9 |
| | AN-3 | | | 500,00 | 3,5 |
| Multicomponente | AN-1/AN-2 | 278,26 | 221,74 | | 2,2 |
| | AN-1/AN-3 | 237,03 | | 262,97 | 1,8 |
| | AN-2/AN-3 | | 209,01 | 290,99 | 2,0 |
| | AN-1/AN-2/AN-3 | 172,04 | 137,09 | 190,87 | 1,3 |

Fonte: Autora (2023).

A água produzida real, subproduto da produção de petróleo e gás, foi fornecida por uma plataforma marítima de produção de petróleo. A amostra foi recebida misturada com petróleo, para preservação de suas propriedades físico-químicas. Dessa forma, antes dos ensaios, toda a água produzida foi filtrada, em filtros de microfibras de vidro grade

GF/A (47 mm de diâmetro), utilizando uma bomba a vácuo (Tecnal, TE-0581) para remoção de petróleo e particulados.

Posteriormente, a água produzida real foi caracterizada, para identificar e quantificar os principais componentes presentes na matriz em estudo. O Quadro 4.2 reporta as análises e a metodologia empregada.

Quadro 4.2 – Análises e metodologia para caracterização da água produzida.

| Parâmetro | Metodologia |
|---|--|
| Teor de Óleos e Graxas | <i>Standard Methods</i> 5520 B / Horiba |
| pH | Equipamento AZ®, 86505 |
| Turbidez | Equipamento MS Tecnopon - TB 1000 |
| Condutividade | Equipamento AZ®, 86505 |
| Salinidade | <i>Standard Methods</i> 2520 B |
| Alcalinidade | <i>Standard Methods</i> 2320 D |
| Demanda química de oxigênio (DQO) | <i>Standard Methods</i> 5220 D |
| Demanda biológica de oxigênio (DBO ₅) | <i>Standard Methods</i> 5210 B |
| Carbono Orgânico Total (COT) | Analizador, TOC-V _{CPH} (Shimadzu) |
| Sólidos Suspensos Totais, Fixos e Voláteis | <i>Standard Methods</i> 2540 B, C, D e E |
| Sólidos Totais, Fixos e Voláteis | <i>Standard Methods</i> 2540 B, C, D e E |
| <i>Íons</i> | |
| Cloro livre (Cl ₂) | Spectroquant® Test DR5000 |
| Cloreto (Cl ⁻) | <i>Standard Methods</i> 4110 B |
| Nitrogênio amoniacal | ISO 14911:1998 |
| Nitrato (NO ₃ ⁻) | <i>Standard Methods</i> 4110 B |
| Nitrito (NO ₂ ⁻) | <i>Standard Methods</i> 4500 NO ₂ B |
| Sulfato (SO ₄ ²⁻) | <i>Standard Methods</i> 4110 B |
| Amônio (NH ₄ ⁺) | Spectroquant® Test DR5000 |
| Fosfato (PO ₄ ³⁻) | <i>Standard Methods</i> 4110 B |
| Cianeto (CN ⁻) | Spectroquant® Test DR5000 |
| Fosfatos | Spectroquant® Test DR5000 |

Fonte: Autora (2023).

4.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

4.3.1. Determinação do pH

As medidas de pH da água produzida sintética foram realizadas utilizando um analisador multiparâmetro (AZ, 86505 – pH/ORP/Cond./TDS/Salinidade). Para a calibração do equipamento e verificação das leituras obtidas foram utilizados padrões de 4, 7 e 10 unidades. Já para a água produzida real, as medidas de pH foram realizadas a partir do papel indicador de pH (Merck) para evitar contaminação das amostras.

4.3.2. Determinação de ácidos naftênicos

4.3.2.1. Água produzida sintética monocomponente

As amostras da água produzida sintética com apenas um modelo de ácido naftênico, antes e depois do processo de adsorção, foram quantificadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Agilent Technologies Cary 600). Para as análises, realizou-se a extração de 50 mL de amostra (em pH 2) em um funil de separação com 3 mL de n-heptano. O funil foi selado e agitado vigorosamente por 45 s (com liberação de pressão a cada 15 s). Após agitação, foi deixado em repouso por 1 min para separação das fases. A fase orgânica foi reservada e a fase aquosa retornou para o funil e a etapa de extração foi repetida por mais duas vezes. Após o processo de extração, a fase orgânica foi filtrada em filtro analítico contendo 10 g de sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro, para a remoção da umidade residual, e o filtrado foi recolhido em um balão de 10 mL para quantificação (Klemz *et al.*, 2020).

Com as amostras extraídas, a leitura da absorbância foi realizada no FTIR com 12 *scans* na faixa de 1600 a 1800 cm^{-1} , no modo de absorbância utilizando apodização de Happ-Genzel, com resolução de 4 cm^{-1} , em uma cápsula selada com janela de ZnSe e espaçamento de 1 mm. O equipamento foi zerado com solvente puro, antes da leitura das amostras. Uma curva analítica foi preparada, utilizando o pico máximo de absorbância observado, para quantificar a concentração de ácido naftênico nas amostras. Cada ácido foi diluído (entre 50 e 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), individualmente, em solução salina (100 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) e básica (2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), extraído e analisado por FTIR. A curva de cada ácido naftênico estudado é apresentada no Apêndice A (Figura A.1 a A.3).

4.3.2.2. Água produzida sintética multicomponente

Para quantificação de ácido naftênico nas amostras da água produzida sintética multicomponente, antes e depois do processo de adsorção, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS), utilizando o equipamento Agilent GC 7890A acoplado a um detector MS Agilent 5975C. As amostras foram preparadas e extraídas conforme procedimento descrito no item 4.3.2.1.

O volume de amostra foi injetado utilizando o auto injetor Agilent GC Sampler 80, no modo *split* 10:1. Utilizou-se uma coluna capilar de sílica fundida, modelo HP–5MS (Agilent) (30 m \times 250 μm \times 0,25 μm), composta de 5% de fenilmetilpolissiloxano. Empregou-se gás Hélio como gás de arraste, a uma vazão constante de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As

temperaturas do injetor, da interface GC-MS (linha de transferência) e da fonte de MS foram, respectivamente, de 280, 280 e 230 °C. O programa de forno foi da temperatura inicial de 40 °C por 0,5 min, com rampa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹, até 150 °C (por 1 min), seguindo um aumento de temperatura de 30 °C.min⁻¹ até 300 °C, que foi mantido durante 5 min. O tempo total de programação foi de 39 min. As curvas analíticas, utilizadas para a quantificação das misturas de ácido naftênico estudados, são apresentadas no Apêndice A (Figura A.4 a A.7).

4.3.3. Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG) – Método HORIBA

Para a determinação de óleos e graxas na água produzida real, utilizou-se o equipamento HORIBA, modelo OCMA-350. A análise baseia-se na técnica de espectrofotometria de infravermelho não dispersiva para identificar as ligações carbono-hidrogênio (C-H), com integração de pico a aproximadamente 3,4 µm. Sua faixa de medição varia entre 0 e 200 mg·L⁻¹, com precisão de 0,1 mg·L⁻¹ (Etchepare *et al.*, 2017). A calibração ocorre automaticamente após a leitura do padrão inicial (amostra de óleo pesado).

Esse é um equipamento compacto e simples, que fornece medições rápidas e precisas utilizando um solvente específico para extrair os componentes oleosos, o dímero-trímero de clorotrifluoroetileno (S-316), que é um composto à base de clorofluorcarbono (CFC). O solvente não é absorvido no comprimento de onda analisado, portanto, apenas o óleo é medido (Horiba, 2005). Devido à sensibilidade do equipamento, a limpeza de toda a vidraria empregada é fundamental para obtenção de resultados consistentes. Inicialmente, toda a vidraria foi lavada com querosene, visando à remoção do excesso de material orgânico. Em seguida, foi lavada com água e detergente, enxaguando bastante ao final da lavagem. Na sequência, foi seca com álcool, acetona e ar comprimido, nesta ordem, para finalmente rinsar com solvente S-316.

Para a análise, realizou-se a extração da amostra em pH 2,0, utilizando três parcelas do solvente S-316 (20, 15 e 15 mL). A amostra (40 mL) foi adicionada ao funil de separação e procedeu-se a extração mediante a homogeneização da mistura (amostra/solvente) utilizando uma mesa agitadora (120 rpm), durante 2 min, permitindo a saída dos vapores. Aguardou-se a completa separação das fases, por aproximadamente 5 min, e drenou-se a fase orgânica para um balão volumétrico de 50 mL, utilizando um funil de vidro contendo no seu interior um papel filtro Whatman n° 41, com 10 g de sulfato de sódio anidro, a fim de reter a água remanescente na fase orgânica. Repetiu-se o

processo de extração mais duas vezes, com as parcelas de solvente remanescentes (15 mL cada). Após a extração, o balão de 50 mL foi avolumado com o solvente para leitura da amostra no equipamento HORIBA, utilizando uma célula específica de vidro.

Uma vez realizada a análise no equipamento, o teor de óleos e graxas (TOG) presente na amostra pode ser calculado utilizando o valor indicado no leitor e os fatores de diluição empregados durante a etapa de extração, conforme Equação 4.1.

$$C_{\text{solução}} = \frac{\text{leitura} \times V_{\text{balão}} \times R_{\text{diluição}}}{V_{\text{amostra}}} \quad (4.1)$$

onde $C_{\text{solução}}$ é a concentração da amostra analisada ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V_{amostra} é o volume original da amostra medido em proveta (mL), $V_{\text{balão}}$ é o volume do balão volumétrico utilizado e $R_{\text{diluição}}$ é a razão de diluição da amostra.

4.3.4. Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG) – Método SM 5520B

Para alcançar os limites de descarte definidos pela resolução do CONAMA N° 393/2007, atualmente requisitado pelo IBAMA, estabelece que a concentração de óleos e graxas presente na água produzida deve ser determinada pelo método gravimétrico descrito pela norma 5520-B (sem adsorção em sílica) do *Standard Methods* (Baird *et al.*, 2012).

Essa metodologia analítica consiste em submeter a amostra (1 L em pH 2,0) a uma sequência de três extrações, com alíquotas de 30 mL de n-hexano cada. Após a extração, a fase orgânica foi drenada em um funil analítico contendo papel de filtro umedecido com n-hexano e 10 g de sulfato de sódio anidro. Este filtrado foi recolhido dentro de um balão de ebulição previamente pesado. Em seguida, o solvente foi destilado a 85 °C e o balão resfriado em dessecador até atingir a temperatura ambiente, para nova pesagem. Com as massas determinadas nesta etapa, mais o volume da amostra, tornou-se possível determinar a concentração de óleos e graxas, em unidades de massa por volume ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), utilizando a Equação 4.2.

$$TOG = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \quad (4.2)$$

onde TOG é o teor de óleo e graxa ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), m_2 é a massa final do balão de destilação (mg), m_1 é a massa inicial do balão de destilação (mg); $(m_2 - m_1)$ é a massa de material extraído (mg) e V é o volume de amostra (L).

4.4. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.4.1. Determinação da densidade

Para avaliar a densidade do adsorvente, empregou-se o método de Arquimedes (Montanheiro, 1990). Pesou-se $10 \pm 0,02$ g da amostra em uma balança analítica, transferindo-a para uma proveta parcialmente preenchida com água, anotando-se o volume deslocado. Repetiu-se o processo por três vezes, determinando-se a densidade através da média do quociente entre a massa de adsorvente e o volume deslocado de água.

A densidade real do adsorvente foi determinada no Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica – LATESC – UFSC, com o uso da técnica de picnometria a gás (AccuPyc II 1340 V1.05, Micromeritics), sendo adotado gás hélio como meio de deslocamento. Essa técnica baseia-se na Lei de Boyle e é considerada um dos métodos mais confiáveis para a obtenção da densidade real de sólidos, devido a sua reprodutibilidade e exatidão (Tamari e Aguilar-Chávez, 2005).

4.4.2. Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para determinar o valor do pH em que as partículas apresentam carga de superfície neutra, empregou-se o método de equilíbrio em batelada adaptado de Babic *et al.* (1999). O procedimento consistiu em adicionar $0,1 \pm 0,02$ g de adsorvente em erlenmeyers e agitá-los por 24 h com 50 mL de soluções de 0,01 M de NaCl em diferentes valores de pH iniciais (pH_i), na faixa de 1 a 11, e após este período determinar o pH final (pH_f). Os valores de pH_i foram ajustados pela adição de NaOH 0,1 M e HCl 0,1 M. O pH_{pcz} é indicado por uma faixa, plotando-se um gráfico pH_f versus pH_i , onde o ponto de intersecção do gráfico ($\text{pH}_i = \text{pH}_f$) representa o ponto de carga zero do material.

4.4.3. Análise morfológica

A morfologia do material (antes do uso e após adsorção/dessorção) foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os elementos presentes na superfície foram caracterizados, qualitativamente, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural – LCM – UFSC, utilizando o microscópio eletrônico de varredura, modelo Philips30. As amostras foram fixadas em fita de carbono e recobertas com ouro, segundo procedimento do laboratório.

4.4.4. Área superficial

As distribuições de tamanho de poro das amostras foram determinadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção em nitrogênio líquido, em um equipamento automático de fisissorção (Autosorb-1, Quantachrome Instruments). As áreas superficiais específicas foram calculadas de acordo com o método Brunauer, Emmett e Teller (1938) e as distribuições do tamanho de poros foram obtidas de acordo com o método de Barret, Joyner e Hallenda (1951), a partir dos dados de adsorção. A análise foi conduzida na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.4.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise qualitativa dos grupos funcionais presentes na estrutura do carvão ativado, antes e depois do processo de adsorção, foi realizada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica permite identificar as ligações químicas presentes no material através da medição da energia absorvida com a vibração da banda (Puziy *et al.*, 2005).

Utilizou-se um equipamento Agilent Technologies – Cary 660 FTIR *Spectrometer*, através do método de reflectância total atenuada (ATR), dispersando-se a amostra moída em pastilhas de KBr, com parâmetros de análise de 15 varreduras, na região de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . Esta análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.4.6. Caracterização química

4.4.6.1. Grupos funcionais superficiais

Para a determinação dos grupos funcionais da superfície do adsorvente foi utilizado o método titulométrico de Boehm (1994). Esse método é baseado na neutralização dos grupos ácidos empregando-se soluções de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH) e a neutralização dos grupos básicos com a solução de ácido clorídrico (HCl).

Bases de diferentes forças são empregadas para distinguir a funcionalidade da superfície de vários grupos ácidos. Aceita-se que uma solução de NaHCO_3 neutraliza unicamente grupos carboxílicos; uma solução de Na_2CO_3 neutraliza os grupos

carboxílicos e os grupos lactonas e uma solução de NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos (Boehm, 1994).

Sendo assim, $1 \pm 0,02$ g do adsorvente foi colocado em contato com 20 mL de 0,1 N de soluções de hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio (NaHCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e ácido clorídrico (HCl), por 24 h em agitação orbital de 150 ± 2 rpm. Após esse período, as amostras foram filtradas e uma alíquota de 10 mL titulada com ácido clorídrico (HCl 0,1 N), ou hidróxido de sódio (NaOH 0,1 N), e fenolftaleína como indicador. Para cada solução foi preparada uma amostra sem o adsorvente para titulação, denominada branco.

Para a determinação dos grupos básicos e ácidos presentes na superfície do adsorvente empregou-se a Equação 4.3.

$$mEq = V_t \cdot N_b \cdot \frac{(V_b - V_a)}{V_{al}} \quad (4.3)$$

onde V_t é o volume de solução padrão da titulação; N_b , a concentração da solução; V_b , o volume de solução padrão gasto nas titulações do branco; V_a , o volume de solução padrão gasto nas titulações das amostras e V_{al} , o volume da alíquota utilizada para a titulação.

4.4.6.2. Umidade, material volátil e teor de cinzas

Para determinar a umidade, material volátil e teor de cinzas presente nas amostras seguiu-se o procedimento da norma ASTM D1762 (2007). A umidade foi determinada pela diferença de peso entre a amostra inicial e a amostra após aquecimento em estufa (Dubnoff), à temperatura de 105 ± 2 °C. Em sequência, a quantidade de material volátil foi analisada após a amostra ser aquecida em um forno mufla a 950 ± 2 °C, por 10 min, resfriada em dessecador e pesada. Posteriormente, para determinar o teor de cinzas, a amostra foi levada ao forno mufla, da temperatura ambiente até 800 ± 2 °C, até a completa queima do material. Depois de resfriado em dessecador, o resíduo foi pesado para determinação do teor de cinzas, por diferença de massa.

4.5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os diversos conjuntos de experimentos realizados para a elaboração desta tese foram executados em sistema batelada ou em sistema contínuo, com diferentes estratégias, utilizando a matriz sintética (monocomponente ou multicomponente) e real de água produzida. Inicialmente foram realizadas investigações para a matriz sintética monocomponente, em batelada, para (i) seleção dos adsorventes; (i) seleção das

condições experimentais (pH e temperatura); (iii) isotermas de adsorção e (iv) cinética de adsorção nas melhores condições experimentais; (v) seleção do eluente para dessorção; (vi) cinética de dessorção e (vii) ciclos de adsorção e dessorção, além de estudos em sistema contínuo, para seleção da (ix) vazão de saturação; (x) vazão de eluição e (xi) ciclos de adsorção e dessorção. Em seguida, a investigação também foi realizada para a matriz multicomponente e a matriz real, considerando as melhores condições experimentais selecionadas anteriormente. Os procedimentos adotados são descritos detalhadamente a seguir.

4.5.1. Ensaios de adsorção em batelada

Os ensaios de adsorção utilizando o carvão ativado foram realizados em diferentes etapas utilizando a matriz sintética e a matriz real de água produzida, para melhor compreensão do processo adsorptivo. A Tabela 4.3 apresenta cada etapa e as condições experimentais adotadas, enquanto os tópicos subsequentes apresentam os procedimentos executados.

Tabela 4.3 – Principais etapas e condições iniciais utilizadas nos ensaios de adsorção.

| Etapas | Água produzida monocomponente | Água produzida multicomponente | Água produzida real |
|---------------------------------|--|--|--|
| <i>Seleção do adsorvente</i> | [AN-1] ₀ = 500 mg·L ⁻¹ [ads] ₀ = 4 g·L ⁻¹ , pH 4 ou 8, 50 °C, 150 rpm, 24 h | - | - |
| <i>Seleção pH e temperatura</i> | [AN-1] ₀ = 500 mg·L ⁻¹ [ads] ₀ = 4 g·L ⁻¹ , pH 3,2 a 8,8, 25 a 50 °C, 150 rpm, 24 h | - | [ads] ₀ = 4 g·L ⁻¹ , pH 4, 5 e natural, 25 °C, 150 rpm, 24 h |
| <i>Cinética</i> | [AN] ₀ = 80, 200 ou 500 mg·L ⁻¹ [NaCl] ₀ = 100 mg·L ⁻¹ [ads] ₀ = 4 g·L ⁻¹ , pH 4 ou 5, 50 °C, 150 rpm, 24 h | [mistura] ₀ = 500 mg·L ⁻¹ [NaCl] ₀ = 100 mg·L ⁻¹ [ads] ₀ = 4 g·L ⁻¹ pH 4 ou 5, 50 °C, 150 rpm, 24 h | [ads] ₀ = 4 g·L ⁻¹ , pH 4 e 5, 25 °C, 150 rpm, 48 h |
| <i>Isoterma</i> | [AN] ₀ = 500 mg·L ⁻¹ [NaCl] ₀ = 100 mg·L ⁻¹ [ads] ₀ = 0,05 a 40 g·L ⁻¹ pH 4 ou 5, 50 °C, 150 rpm, 24 h | [mistura] ₀ = 500 mg·L ⁻¹ [NaCl] ₀ = 100 mg·L ⁻¹ [ads] ₀ = 0,05 a 40 g·L ⁻¹ , pH 4, 50 °C, 150 rpm, 24 h | [ads] ₀ = 0,05 a 10 g·L ⁻¹ pH 5, 25 °C, 150 rpm, 24 h |

Fonte: Autora (2023).

A quantidade de ácido naftênico adsorvido após o equilíbrio foi determinada a partir da Equação 2.6.

4.5.1.1. Seleção do adsorvente

Diferentes adsorventes foram selecionados para avaliar a capacidade de remoção do ácido naftênico da água produzida sintética. O ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) foi selecionado como composto alvo por ser especialmente difícil de remover devido à sua curta cadeia de carbono e alta solubilidade em água (Klemz *et al.*, 2020). Portanto, se extraído com sucesso, provavelmente outras espécies de ácido naftênico com cadeia de carbono mais longa serão também removidas da água produzida.

Os ensaios foram realizados em dois valores de pH do efluente (4 e 8), segundo metodologia descrita por Hendges *et al.* (2021). Em frascos de Erlenmeyer de 125 mL, $0,2 \pm 0,02$ g de adsorvente foi colocado em contato com 50 mL da água produzida sintética ($[AN-1]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). O sistema permaneceu sob agitação orbital constante de 150 ± 2 rpm (New Lab, NL 343-01) e 50 ± 2 °C, por 24 h. Para todos os ensaios realizados neste trabalho, manteve-se em agitação um frasco com 50 mL de amostra, sem adição de adsorvente, para controle. Após o tempo de ensaio, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo e, atingindo temperatura ambiente (25 °C), a concentração do ácido naftênico residual foi determinada conforme descrito no item 4.3.2.1. Os dois adsorventes que apresentaram a maior capacidade de adsorção foram selecionados para o ensaio seguinte.

4.5.1.2. Seleção das condições experimentais

Para otimização das condições iniciais de pH e temperatura no processo de adsorção de ácidos naftênicos ($[AN-1]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), realizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 , contendo 4 pontos axiais e 3 pontos centrais adicionais, utilizando os adsorventes que apresentaram maior capacidade de adsorção na etapa anterior. As Tabela 4.4 e Tabela 4.5 apresentam os valores codificados das variáveis independentes adotadas no delineamento.

Tabela 4.4 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes para o DCCR.

| Variáveis independentes | Níveis codificados e reais | | | | |
|-------------------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----------|
| | $-\alpha$ | -1 | 0 | +1 | $+\alpha$ |
| pH | 3,2 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 8,8 |
| Temperatura (°C) | 25 | 32 | 50 | 68 | 75 |

Fonte: Autora (2023).

Tabela 4.5 – Delineamento composto central rotacional considerando 2 fatores (pH e temperatura). *Pontos centrais.

| Experimentos | Variáveis | | | |
|--------------|-----------|-----|------------------|----|
| | pH | | Temperatura (°C) | |
| 1 | (-1) | 4,0 | (-1) | 32 |
| 2 | (-1) | 4,0 | (+1) | 68 |
| 3 | (+1) | 8,0 | (-1) | 32 |
| 4 | (+1) | 8,0 | (+1) | 68 |
| 5 | (-1,4) | 3,2 | (0) | 50 |
| 6 | (+1,4) | 8,8 | (0) | 50 |
| 7 | (0) | 6,0 | (-1,4) | 25 |
| 8 | (0) | 6,0 | (+1,4) | 75 |
| 9* | (0) | 6,0 | (0) | 50 |
| 10* | (0) | 6,0 | (0) | 50 |
| 11* | (0) | 6,0 | (0) | 50 |

Fonte: Autora (2023).

O valor de α foi calculado em função do número de variáveis independentes ($n = 2$) através da Equação 4.4.

$$\alpha = (2^n)^{\frac{1}{4}} = 1,41 \quad (4.4)$$

As faixas de variação entre o limite inferior e o superior de cada variável independente foram estabelecidas de acordo com os dados de operação reportados na literatura (NWOKOMA e DAGDE, 2012; Niasar *et al.*, 2016; Weschenfelder *et al.*, 2019).

O planejamento foi elaborado e analisado no *software* Statistica[®] 10.0 (Statsoft Inc, Tulsa, OK, USA), considerando um nível de significância de 95%, em ordem randômica para evitar qualquer tipo de interferência nos resultados. Cada experimento foi conduzido como descrito no item 4.5.1.1., considerando as variações propostas para os dois fatores analisados. Ao fim, selecionou-se o adsorvente que apresentou maior capacidade de adsorção, considerando as variações propostas de pH e temperatura, e definiu-se o valor do pH e temperatura para os demais ensaios.

4.5.1.3. Cinética de adsorção

Os ensaios cinéticos para a matriz sintética (monocomponente e multicomponente) foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL, adicionando 50 mL da solução com pH ajustado para o valor de interesse. Os frascos foram colocados em contato com $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, sob agitação orbital constante de $150 \pm 2 \text{ rpm}$

(New Lab, NL 343-01) e 50 ± 2 °C. As amostras foram retiradas em intervalos pré-determinados até 24 h e filtradas em papel filtro qualitativo. O pH das amostras foi medido, antes e depois do processo, usando um analisador multiparâmetro (AZ, 86505 - pH/ORP/Condutividade/TDS/Salinidade) e ajustado com HCl, quando necessário. Em seguida, realizou-se a determinação da concentração residual de ácido naftênico, descrito no item 4.3.2. (monocomponente ou multicomponente). Além disso, no sistema monocomponente, os ensaios cinéticos foram realizados variando o pH inicial (pH 4 ou 5) e a concentração inicial (80, 200 e $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) do ácido naftênico AN-1, para mapear o comportamento do processo adsorptivo frente a essas variações.

Os ensaios cinéticos para a matriz real foram realizados com 50 mL de amostra em frascos Erlenmeyer de 125 mL. O pH foi ajustado, quando necessário, com auxílio do ácido acético. Os frascos foram colocados em contato com $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, sob agitação orbital (150 ± 2 rpm) e 25 ± 2 °C, por até 48 h. As amostras foram retiradas ao longo do tempo e, em seguida, foram filtradas e analisadas seguindo o procedimento para a determinação do TOG (item 4.3.3.). Todos os dados cinéticos obtidos foram ajustados no ambiente de programação *Matlab*[®] R2016a, utilizando as equações dos modelos apresentadas na Tabela 2.5.

4.5.1.4. Equilíbrio de adsorção

Para os ensaios de equilíbrio de adsorção com a matriz sintética, variou-se a concentração de adsorvente de 0,05 a $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, nas mesmas condições de temperatura e agitação já descritas para os ensaios. O pH foi ajustado com ácido clorídrico, quando necessário. Após 24 h, as amostras foram recolhidas, filtradas e a fase líquida extraída para quantificação de ácido naftênico residual (método 4.3.2.).

Já para a água produzida real, o equilíbrio de adsorção foi obtido em dois valores de pH (5 e aprox. 8), variando a concentração de adsorvente entre 0,05 e $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, sob agitação orbital (150 ± 2 rpm) e temperatura (25 ± 2 °C) constante. O pH foi ajustado com auxílio de ácido acético, quando necessário. Após o tempo de contato estabelecido (24 h), as amostras foram filtradas e realizou-se o procedimento para a determinação do TOG (método analítico 4.3.3.).

O ajuste aos modelos matemáticos foi realizado empregando o método de estimativa multivariável não linear restrita, no ambiente de programação *Matlab*[®] R2016a, utilizando os modelos de isoterma monocomponente (Equações 2.7 a 2.13) ou multicomponente (Tabela 2.6).

4.5.1.5. Seleção de ácido para correção do pH

Por questões de segurança em plataformas, estudou-se a influência da utilização de ácido acético glacial (CH_3COOH) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), em substituição ao ácido clorídrico (HCl), para a correção do pH. Os ensaios foram realizados em batelada, conforme descrito no item 4.5.1.1., utilizando a matriz ($[\text{AN-1}]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) com pH ajustado para $4 \pm 0,2$ ou $5 \pm 0,2$, com os respectivos ácidos. Após os ensaios, as amostras foram analisadas para quantificar a concentração de ácido naftênico conforme item 4.3.2.1. A mesma análise foi realizada para a água produzida real, em pH natural (~ 8) ou com o ajuste do pH para $4 \pm 0,2$ e $5 \pm 0,2$. As amostras foram analisadas segundo item 4.3.3.

4.5.2. Ensaios de dessorção em batelada

Os ensaios de dessorção também contaram com diferentes etapas para cada matriz estudada. A Tabela 4.6 apresenta cada etapa e as condições iniciais empregadas.

Tabela 4.6 – Principais etapas e condições iniciais utilizadas nos ensaios de dessorção.

| Etapas | Água produzida monocomponente | Água produzida multicomponente | Água produzida real |
|-------------------------|--|---|--|
| Saturação do adsorvente | $[\text{AN}]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{NaCl}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{ads}]_0 = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 4, 50 °C, 150 rpm, 24 h | $[\text{mistura}]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{NaCl}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{ads}]_0 = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 4, 50 °C, 150 rpm, 24 h | $[\text{ads}]_0 = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 5, 25 °C, 150 rpm, 24 h |
| Seleção do eluente | $[\text{ads}]_{\text{saturado AN-1}} = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0 a 2 M NaOH, metanol, água, heptano+hexano, 25 °C, 150 rpm, 4 h | - | $[\text{ads}]_{\text{saturado}} = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0 a 2 M NaOH, 25 °C, 150 rpm, 6 h |
| Cinética | $[\text{ads}]_{\text{saturado}} = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0,3 M NaOH, 25 °C, 150 rpm, 24 h | $[\text{ads}]_{\text{saturado}} = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0,3 M NaOH, 25 °C, 150 rpm, 24 h | $[\text{ads}]_{\text{saturado}} = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 0,6 M NaOH, 25 °C, 150 rpm, 24 h |

Fonte: Autora (2023).

A quantidade de adsorbato removida do adsorvente foi calculada utilizando a Equação 4.5.

$$ED = \frac{q_a - q_d}{q_a} \cdot 100 \quad (4.5)$$

onde ED é a eficiência de remoção do composto adsorvido (%), q_a é a quantidade de adsorbato por unidade de massa do adsorvente no início da regeneração ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e q_d é a

quantidade de adsorbato remanescente por unidade de massa do adsorvente após regeneração ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

4.5.2.1. Saturação do adsorvente

A saturação do adsorvente na matriz sintética ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foi realizada sob agitação mecânica ($120 \pm 2 \text{ rpm}$), por 16 h. O pH foi ajustado com ácido clorídrico para $4 \pm 0,2$ durante o tempo de adsorção. Após o período de contato, a quantidade de ácido naftênico adsorvido foi calculada (Equação 2.6) medindo a concentração residual na fase líquida, conforme item 4.3.2. O carvão foi recolhido por filtração e, em seguida, seco em estufa (Dubnoff) a $45 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

Para a saturação na matriz real, o adsorvente foi mantido sob agitação mecânica ($150 \pm 2 \text{ rpm}$) com a água produzida real em pH $5 \pm 0,2$ (ajustado com ácido acético), por 18 h. Após o contato, o adsorvente foi recolhido por filtração e seco em estufa (Dubnoff) a $45 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. A fase líquida foi extraída e analisada para determinar o TOG no Horiba, conforme descrito item 4.3.3. A capacidade de adsorção também foi calculada pela Equação 2.6.

4.5.2.2. Seleção do eluente

Com o propósito de regenerar o adsorvente, vários solventes incluindo água (pH 7 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $100 \text{ }^\circ\text{C}$), NaOH (concentração variando entre 2 mM e 2 M), metanol, metanol com NaOH (concentração variando entre 2 mM e 2 M de base) e uma mistura de hidrocarbonetos (37% de n-hexano e 63% de n-heptano) foram usados para a eluição do AN-1 do carvão ativado saturado. Estes eluentes foram selecionados devido à elevada afinidade com o adsorbato de interesse, reportada na literatura (Tamon *et al.*, 1990; Leng e Pinto, 1996; Guo *et al.*, 2011; Das, 2017).

O adsorvente saturado na matriz sintética, em condições otimizadas, foi adicionado em 50 mL das soluções eluentes. As amostras foram mantidas em agitação orbital ($150 \pm 2 \text{ rpm}$ a $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 4 h. Em seguida, a solução foi filtrada e analisada para determinar a concentração de ácido naftênico dessorvido. Para os solventes voláteis (metanol e mistura de hidrocarbonetos), foi necessário realizar a evaporação da amostra na capela de exaustão, e solubilizá-la em 50 mL de água destilada para quantificar o ácido naftênico residual (conforme descrito no item 4.3.2.). Além disso, avaliou-se o efeito da concentração do solvente (NaOH e metanol) no processo de dessorção do AN-1, seguindo a mesma metodologia.

Para o adsorvente saturado na matriz real, avaliou-se o efeito da concentração do solvente NaOH (entre 0 e 2 M) para dessorção de óleos e graxas. O material saturado foi colocado em frascos contendo 50 mL de solução eluente com diferentes concentrações de base, por até 6 h em agitação orbital (150 ± 2 rpm). Decorrido o período de contato, as amostras foram filtradas para extração e análise, seguindo procedimento para determinação do TOG no Horiba, descrito no item 4.3.3.

4.5.2.3. Cinética de dessorção

A cinética de dessorção da matriz sintética foi avaliada com o eluente que apresentou maior eficiência de dessorção, definido na etapa anterior. O adsorvente saturado foi colocado em contato com 50 mL da solução eluente (0,3 M NaOH), em agitador orbital (150 ± 2 rpm a 25 ± 2 °C), por até 24 h. As amostras foram retiradas em intervalos pré-determinados, filtradas, extraídas e analisadas como descrito no item 4.3.2.

O mesmo procedimento foi realizado para o adsorvente saturado com a água produzida real. O material saturado foi adicionado a 50 mL de solução básica (0,6 M NaOH) e agitado por até 24 h. Após contato, as amostras foram extraídas e analisadas seguindo procedimento para determinação do TOG no método Horiba, descrito no item 4.3.3.

4.5.3. Ensaio de reuso do adsorvente em batelada

A fim de investigar a capacidade do adsorvente regenerado ser reutilizado, cinco ciclos consecutivos de adsorção-dessorção foram conduzidos nas condições ótimas estabelecidas anteriormente para a matriz sintética. Para a adsorção, utilizou-se frascos com 50 mL da solução sintética ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em pH $4 \pm 0,2$ e $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do adsorvente selecionado. O conjunto foi mantido sob agitação e temperatura constante (150 ± 2 rpm a 50 ± 2 °C), por 24 h. Após saturação, o adsorvente foi filtrado, lavado com água destilada e seco a 45 °C por 24 h e a amostra analisada seguindo procedimento descrito no item 4.3.2. Para a dessorção, utilizou-se 50 mL do melhor eluente selecionado na etapa anterior e a mesma concentração de adsorvente utilizada na adsorção, sob agitação (150 ± 2 rpm a 25 ± 2 °C), por 6 h. Na sequência, as amostras foram analisadas para determinar a concentração de ácido naftênico (procedimento item 4.3.2.).

Para a matriz real foram realizados três ciclos de adsorção, seguidos de dessorção. A saturação do carvão ativado foi realizada com $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do adsorvente em 200

mL de água produzida real, a $\text{pH } 5 \pm 0,2$ ajustado com ácido acético. O conjunto foi mantido em contato por 24 h, sob agitação (150 ± 2 rpm a 25 ± 2 °C). Em seguida, o líquido foi extraído e analisado conforme procedimento 4.3.3. O adsorvente foi lavado com água destilada e seco por 24 h, a 45 °C. A dessorção foi realizada com o eluente selecionado na etapa anterior e $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do adsorvente saturado. Manteve-se o conjunto em contato por 6 h, a temperatura ambiente e agitação constante (150 ± 2 rpm). Na sequência, as amostras foram analisadas, como descrito no item 4.3.3.

4.5.4. Ensaios em coluna de leito fixo

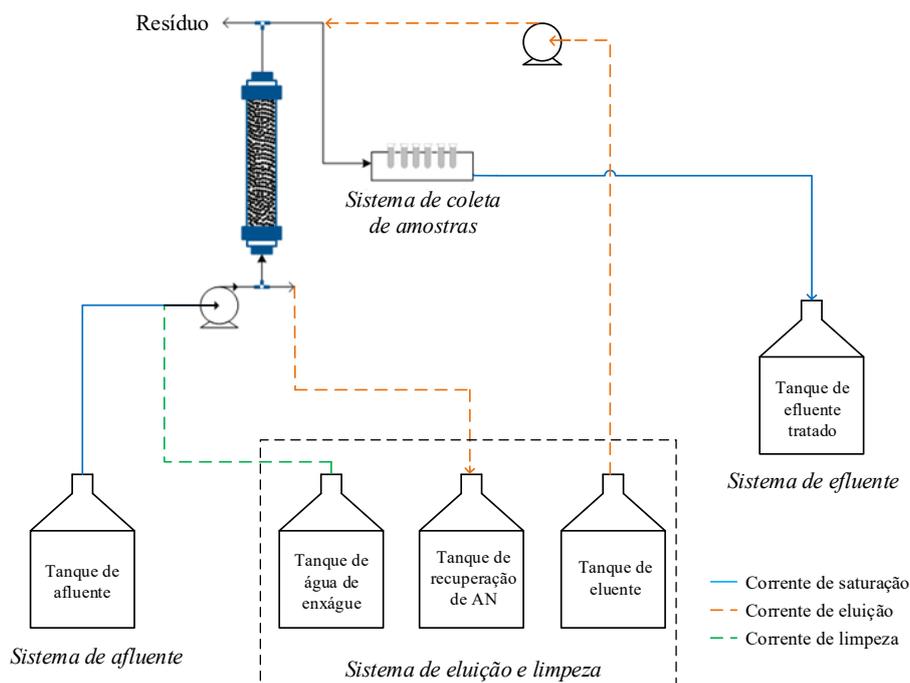
4.5.4.1. Empacotamento do leito

Os ensaios de tratamento da água produzida em sistema contínuo foram realizados em uma coluna de vidro de borossilicato com 2,5 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento. A coluna é equipada com dois filtros, localizados na parte superior e na parte inferior, evitando a perda de material na corrente de saída e entupimento da tubulação de alimentação. Em suas extremidades, superior e inferior, a coluna possui válvulas de três vias que possibilitam o direcionamento do fluxo, bem como a eliminação de bolhas de ar que eventualmente se formam dentro das tubulações.

A alimentação da coluna com o efluente foi realizada por uma bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3) ligada à válvula inferior da coluna, de forma a se manter um fluxo ascendente. A coleta das amostras foi realizada com auxílio de um amostrador automático (Gilson FC 204) que permitiu a obtenção das amostras em intervalos de tempo pré-definidos. A Figura 4.2 apresenta o esquema das instalações experimentais utilizadas na realização dos ensaios em coluna de leito fixo, compreendendo as seções principais: (i) sistema de alimentação de afluentes; (ii) coluna de leito empacotado com carvão ativado; (iii) sistema de coleta de amostras; (iv) sistema de coleta de efluente tratado; (v) sistema de eluição e recuperação do composto adsorvido e (vi) sistema de água de enxague.

Antes do empacotamento, o carvão ativado foi lavado para remoção de impurezas e colocado imerso em água ultrapura (sistema Millipore®), em uma chapa de aquecimento, para ferver vigorosamente por 10 min. Após este período, removeu-se o frasco com carvão e deixou-o resfriar até atingir a temperatura ambiente. O propósito deste processo foi remover todo o ar dos poros do carvão, seguindo às recomendações das normas ASTM D 3922-93 e ASTM D 6586-14 (ASTM, 1993; 2014).

Figura 4.2 – Esquema do aparato experimental utilizado para a realização dos ensaios em sistema contínuo.



Fonte: Autora (2023).

Para o empacotamento da coluna, preencheu-se 1 cm da parte inferior com esferas de vidro de 3 mm diâmetro, para distribuir o fluxo da matriz de maneira uniforme através do leito. Além disso, uma tela fina foi acrescentada após as esferas de vidro para evitar que ocorra perda de adsorvente do leito. Na sequência, adicionou-se cuidadosamente o carvão ativado limpo junto com uma quantidade de água destilada, para diminuir a porosidade e proporcionar maior uniformidade no leito. Após empacotamento da coluna, bombeou-se água destilada por 10 min para medir a vazão volumétrica e verificar possíveis vazamentos na tubulação. Em seguida, a coluna permaneceu em repouso por aproximadamente 12 h, para evitar bolhas de ar no leito.

O Quadro 4.3 apresenta os parâmetros e métodos utilizados para a caracterização do leito fixo de adsorvente.

Quadro 4.3 – Parâmetros e métodos utilizados para caracterizar o leito fixo de adsorvente.

| Parâmetros | Metodologia |
|--|---|
| Volume do leito (V_L) | $V_L = \frac{\pi d_c^2 L}{4}$ |
| Massa específica do empacotamento (ρ_L) | $\rho_L = \frac{m}{V_L}$ |
| Porosidade do leito (ε) | $\varepsilon_L = \frac{V_{\text{vazios}}}{V_T}$ |

Fonte: Autora (2023).

4.5.4.2. Avaliação dos parâmetros operacionais

Após o empacotamento do leito, a água produzida (sintética ou real) foi armazenada em uma bombona de 80 L, à 25 °C e bombeada, em fluxo ascendente, a uma determinada vazão usando uma bomba peristáltica, frequentemente medida com uma proveta e um cronômetro ao longo dos experimentos, a fim de mantê-la constante. As amostras foram coletadas em intervalos pré-determinados com auxílio de um coletor automático programável e analisadas conforme método analítico (descrito no item 4.3.3 ou 4.3.4). A operação da coluna foi interrompida após a concentração de saída se igualar à concentração de entrada.

Para determinar as melhores condições operacionais da coluna, foram realizados testes preliminares com a matriz sintética de AN-1 (pH $4 \pm 0,2$ e $500 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) avaliando a influência da altura do leito ($L = 18,4$ e 20 cm) e da vazão de alimentação ($Q = 2,5, 5, 7,5, 10$ e $18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). A metodologia foi baseada nos trabalhos de Mazur (2017) e Niasar *et al.* (2019). Para minimizar os efeitos de dispersão, manter o bom comportamento hidrodinâmico e evitar a distribuição incorreta do fluxo durante ampliação de escala, manteve-se os parâmetros geométricos de acordo com o recomendado pela literatura ($L/D \geq 5$, $D/dp \geq 12-30$, $L/dp \geq 50-150$) (Fogler, 2016). A Tabela 4.7 apresenta condições operacionais empregadas.

Tabela 4.7 – Condições operacionais utilizadas nos experimentos de saturação.

| Experimentos | L (cm) | m_{ads} (g) | $Q_{\text{saturação}}$ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) | $u_{\text{saturação}}$ ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$) | $\tau_{\text{saturação}}$ (min) |
|----------------------|----------|----------------------|--|--|---------------------------------|
| Altura do leito | 18,0 | 42,3 | 18,0 | 4,0 | 2,2 |
| | 20,0 | 46,0 | 18,0 | 4,0 | 2,4 |
| Vazão de alimentação | 20,0 | 46,1 | 2,5 | 0,6 | 17,4 |
| | 20,0 | 46,0 | 5,0 | 1,1 | 8,7 |
| | 20,0 | 46,0 | 7,5 | 1,7 | 5,8 |
| | 20,0 | 46,3 | 10,0 | 2,2 | 4,3 |

Fonte: Autora (2023).

Após cada saturação realizada, estudou-se a eluição da coluna em modo de contrafluxo. A vazão foi monitorada periodicamente e amostras foram coletadas de forma contínua por 4 h. O procedimento de eluição foi realizado utilizando uma solução de 0,3 M de NaOH, variando a vazão entre 2,5 e $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme Tabela 4.8. Decorrido o tempo do processo, a concentração de AN-1 residual foi analisada conforme metodologia apresentada no item 4.3.2.

Tabela 4.8 – Condições operacionais utilizadas nos experimentos de eluição.

| Experimentos | L (cm) | $Q_{\text{saturação}}$ (mL·min ⁻¹) | $Q_{\text{eluição}}$ (mL·min ⁻¹) | $u_{\text{eluição}}$ (cm·min ⁻¹) | $\tau_{\text{eluição}}$ (min) |
|-------------------------|----------|--|--|--|-------------------------------|
| | 20,0 | 2,5 | 2,5 | 0,6 | 17,4 |
| Vazão de alimentação | 20,0 | 5,0 | 5,0 | 1,1 | 8,7 |
| | 20,0 | 7,5 | 15,0 | 3,3 | 2,9 |
| | 20,0 | 10,0 | 10,0 | 2,2 | 4,3 |

Fonte: Autora (2023).

Determinadas as melhores condições de saturação e eluição para o AN-1, realizou-se o experimento com a água produzida multicomponente (ternária, 500 g·L⁻¹, pH 4 ± 0,2) e com a água real (pH 5 ± 0,2) para determinar suas curvas de ruptura. Todas as curvas de ruptura foram ajustadas aos modelos matemáticos descritos na Tabela 2.8.

4.5.4.3. Ensaios de reuso da coluna de leito fixo

Para avaliar o reuso do leito, foram realizados cinco ciclos de saturação-eluição utilizando a matriz sintética multicomponente (solução ternária). A coluna foi empacotada com 46 g de carvão ativado (base seca), obtendo-se uma altura de leito de 20 cm. A água produzida sintética multicomponente (ternária, 500 g·L⁻¹, pH 4 ± 0,2) foi bombeada em fluxo ascendente, à vazão de 5,0 mL·min⁻¹ (monitorada periodicamente), até atingir o tempo de ruptura do ácido naftênico, que foi estipulado de acordo com o limite de descarte determinado pelo CONAMA (2007). As amostras foram coletadas em intervalos pré-determinados, com auxílio de um coletor automático programável, e analisadas segundo metodologia descrita em 4.3.2.1.

A eluição da coluna foi realizada com solução de 0,3 M de NaOH, em fluxo descendente, à vazão volumétrica de 10 mL·min⁻¹. As amostras foram coletadas de forma contínua por 4 h e analisadas para determinar a concentração dos ácidos naftênicos (descrição em 4.3.2.1). Após o período de eluição, água destilada foi bombeada para remover o excesso de OH⁻ presente no interior da coluna. Finalizado este procedimento, teve-se início um novo ciclo de saturação/eluição seguindo a mesma metodologia.

4.6. PROCEDIMENTOS NUMÉRICOS

A modelagem e simulação numérica permite projetar uma coluna em escala piloto e industrial com maior confiabilidade e segurança, uma vez que o comportamento

e as melhores condições para operação da coluna podem ser previstos em função dos fenômenos presentes (Luz, 2012).

O algoritmo, desenvolvido a partir do modelo proposto no Capítulo 3 utilizando Método de Volumes Finitos, com formulação WUDS e CDS, foi utilizado para simular o processo de adsorção de ácidos naftênicos em uma coluna de leito fixo empacotada com carvão ativado.

4.6.1. Definição da malha computacional e do passo de tempo

Pode-se determinar o perfil de concentração do ácido naftênico, em qualquer intervalo de tempo, utilizando-se um algoritmo computacional. Dessa forma, os resultados da solução numérica devem ser independentes do número de divisões realizados na malha computacional (Δz e Δr) e do passo de tempo empregado para o avanço da solução (Δt) (Chatzopoulos e Varma, 1995).

Dessa forma, realizou-se testes numéricos para verificar a influência da malha computacional adotada e do passo de tempo empregado, para a curva de ruptura obtida para o composto glicose, nas dimensões operacionais apresentadas no estudo de Zhou *et al.* (2013). Avaliou-se, ao longo da coluna, malha com 10 volumes ($\Delta z = 0,74$), 20 volumes ($\Delta z = 0,37$), 50 volumes ($\Delta z = 0,148$), 100 volumes ($\Delta z = 0,074$) e 200 volumes ($\Delta z = 0,037$), no passo de tempo de 0,3 s. Após selecionar o volume da malha, avaliou-se a variação do passo de tempo em 0,3 s, 3 s, 30 s e 300 s.

Para obter a convergência dos resultados, o tempo computacional médio para cada simulação foi de 15 min, realizada em um notebook Windows 10 Home, com 2,71 GHz e 8,0 GB de RAM.

4.6.2. Validação do modelo matemático

Para validar o modelo matemático proposto, bem como a metodologia numérica desenvolvida, foram resolvidas as equações que descrevem o processo de adsorção de glicose em uma coluna de leito fixo. Os resultados numéricos obtidos foram comparados com os dados experimentais reportado por Zhou *et al.* (2013), cujos parâmetros de entrada do modelo são apresentados na Tabela 4.9.

A solução numérica foi obtida utilizando-se uma malha com 50 volumes de controle na direção axial (Δz) e passo de tempo 3 s, uma vez que a solução obtida apresenta concordância com malhas mais refinadas.

Tabela 4.9 – Parâmetros obtidos na pesquisa de Zhou *et al.* (2013) e utilizados para validação do modelo matemático e do algoritmo numérico proposto.

| Parâmetros | | | Valores | | |
|------------|---------------------------------------|--------|-----------------|------------------------------------|-----------------------|
| C_{in} | (mmol·m ⁻³) | 56100 | D_L | (m ² ·s ⁻¹) | 1,1·10 ⁻⁸ |
| Q | (mL·min ⁻¹) | 0,6 | L_0 | (m) | 0,2 |
| t_b | (min) | 11,9 | R_c | (m) | 10,3·10 ⁻³ |
| q_s | (mmol·kg ⁻¹) | 1279,5 | R_p | (m) | 1,25·10 ⁻⁶ |
| K_L | (m ³ ·mmol ⁻¹) | 0,41 | ε_L | (adimensional) | 0,27 |
| K_{eff} | (min ⁻¹) | 0,25 | ρ_s | (kg·m ⁻³) | 1090 |

Fonte: Autora (2023).

Validado o modelo matemático com os dados da literatura, validou-o também com os dados experimentais obtidos nesta pesquisa.

4.6.3. Curvas de ruptura por simulação numérica

Validado o modelo matemático, realizou-se uma análise de sensibilidade paramétrica, com o objetivo de prever algumas condições de operação do processo de adsorção do AN-1 no carvão ativado. Variou-se a concentração de alimentação (C_0), a altura do leito (L) e o diâmetro do leito (D), ambos para a vazão de 5 mL·min⁻¹, conforme Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de ruptura do ácido naftênico AN-1 por simulação numérica.

| Casos | Simulação | C_0 (mg·L ⁻¹) | L (cm) | D (cm) |
|-------|-----------|-----------------------------|-----------|------------|
| 1 | 1 | 400 | 20 | 2,4 |
| | 2 | 500 | 20 | 2,4 |
| | 3 | 600 | 20 | 2,4 |
| 2 | 1 | 500 | 10 | 2,4 |
| | 2 | 500 | 20 | 2,4 |
| | 3 | 500 | 30 | 2,4 |
| 3 | 1 | 500 | 20 | 1,7 |
| | 2 | 500 | 20 | 2,4 |
| | 3 | 500 | 20 | 4,0 |

Fonte: Autora (2023).

Avaliou-se também o uso do modelo matemático desenvolvido para representar a curva de ruptura dos outros sistemas de água produzida (sintética multicomponente e real), utilizando os respectivos parâmetros cinéticos e de equilíbrio determinados experimentalmente neste trabalho. Para avaliar a sensibilidade de cada parâmetro e

predizer a curva de ruptura nestes sistemas, variou-se a concentração de alimentação (C_0), a altura do leito (L) e a vazão de alimentação (Q), conforme Tabela 4.11.

Para a análise de parâmetros realizada no sistema multicomponente considerou-se o sistema ternário, onde a concentração total estabelecida para variação manteve o mesmo número de moléculas de cada composto no sistema em estudo.

Tabela 4.11 – Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de ruptura da água produzida sintética multicomponente e água produzida real utilizando a simulação numérica.

| Casos | Simulação | C_0 (mg·L ⁻¹) | L (cm) | Q (mL·min ⁻¹) | |
|--|-----------|-----------------------------|------------|-----------------------------|-------------|
| Água produzida sintética multicomponente | 1 | 300 | 20 | 5,0 | |
| | 1 | 2 | 450 | 20 | 5,0 |
| | | 3 | 600 | 20 | 5,0 |
| | | 1 | 500 | 10 | 5,0 |
| | 2 | 2 | 500 | 20 | 5,0 |
| | | 3 | 500 | 30 | 5,0 |
| | | 1 | 500 | 20 | 2,5 |
| | 3 | 2 | 500 | 20 | 7,5 |
| | | 3 | 500 | 20 | 10,0 |
| Água produzida real | | 1 | 100 | 20 | 5,0 |
| | 1 | 2 | 203 | 20 | 5,0 |
| | | 3 | 300 | 20 | 5,0 |
| | | 1 | 203 | 10 | 5,0 |
| | 2 | 2 | 203 | 20 | 5,0 |
| | | 3 | 203 | 30 | 5,0 |
| | | 1 | 203 | 20 | 2,5 |
| | 3 | 2 | 203 | 20 | 7,5 |
| | | 3 | 203 | 20 | 10,0 |

Fonte: Autora (2023).

Vale destacar que em todas condições estabelecidas manteve-se os parâmetros geométricos ($L/D \geq 5$, $D/dp \geq 12-30$, $L/dp \geq 50-150$) dentro da faixa recomendada pela literatura, para minimizar os efeitos de dispersão, manter o bom comportamento hidrodinâmico e evitar a distribuição incorreta do fluxo durante a ampliação de escala (Fogler, 2016).

5. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS PRESENTES EM MATRIZ SINTÉTICA DE ÁGUA PRODUZIDA MONOCOMPONENTE USANDO CARVÕES ATIVADOS: ESTUDOS EM BATELADA E EM CONTÍNUO

5.1. INTRODUÇÃO

Os ácidos naftênicos (AN) são poluentes recalcitrantes, de difícil biodegradação, que atuam com características corrosivas e estão presentes em quantidades significativas na água produzida (Azad *et al.*, 2013; Brown e Ulrich, 2015; Abdalrhman *et al.*, 2020). Sua presença tem sido apontada como um dos principais contribuintes para o aumento do teor de óleos e graxas (TOG), principalmente as espécies O₂-AN (Klemz *et al.*, 2020; Hendges *et al.*, 2021). Dependendo do campo produtor de petróleo, a água produzida pode apresentar TOG maior que 500 mg·L⁻¹ (Weschenfelder *et al.*, 2015), enquanto os limites regulatórios estabelecem uma descarga máxima de 42 mg·L⁻¹ por dia e uma média mensal de 29 mg·L⁻¹ no Brasil (CONAMA, 2007).

A adsorção tem sido considerada uma alternativa promissora e ecologicamente correta, compacta e com alta eficiência para o tratamento da água produzida, com flexibilidade operacional e simplicidade de instalação e manutenção, sendo viável para aplicação em atividades *offshore* (Campos *et al.*, 2018; Niasar *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2020). Dentre os adsorventes disponíveis, o carvão ativado tem sido usado com frequência para remoção desses contaminantes, por ser um adsorvente muito eficiente e apresentar características microporosas, que aumenta sua capacidade de adsorção (Worch, 2012; Campos *et al.*, 2018). Devido à elevada área superficial, é capaz de reter uma grande quantidade do adsorbato em sua superfície antes de atingir a saturação (Bansal e Goyal, 2005). Quando isso ocorre, o equilíbrio de adsorção é alcançado e processos de regeneração são necessários para recuperar a capacidade do adsorvente. Cria-se então a possibilidade de realizar ciclos de adsorção/regeneração que tornam o processo mais eficiente e economicamente viável (Leng e Pinto, 1996; Sabio *et al.*, 2004; Guo *et al.*, 2011), além de minimizar custos extensos em ambiente *offshore* com transferência de materiais entre a terra e a plataforma.

Os tratamentos de águas residuárias por adsorção são normalmente operados em modo contínuo usando colunas de leito fixo devido a simplicidade operacional, custos acessíveis e ao alto rendimento para tratar grandes volumes de efluentes em um pequeno

espaço (Patel, 2019). Entretanto, grande parte das informações disponíveis na literatura não relata o comportamento do carvão ativado na saturação/eluição/regeneração do leito, sendo essas informações cruciais para o projeto e aumento do nível de maturidade tecnológica (TRL, *Technology Readiness Levels*) (Yousef *et al.*, 2020).

Dessa forma, tem-se a necessidade de viabilizar os processos adsorptivos em escala real para que aumente sua eficiência e concorrência com outras tecnologias. Uma ferramenta de grande relevância neste processo é a aplicação da modelagem matemática e/ou simulação numérica para aplicação de modelos fenomenológicos que contribuam, no tratamento dos efluentes industriais, na previsão de respostas para sistemas de alta complexidade e no *scale-up* (Treybal, 1980; Cremasco, 2016). Contudo, a maioria dos trabalhos publicados na literatura utilizam modelos empíricos, que podem desviar demasiadamente do fenômeno físico real e requerer longos períodos para apresentação dos resultados.

Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi investigar o processo de adsorção e dessorção para a remoção de ácido naftênico (ácido ciclohexanocarboxílico, ácido ciclohexanoacético ou ácido valérico) de uma matriz sintética de água produzida monocomponente, utilizando carvão ativado comercial em batelada e coluna de leito fixo e aplicar a simulação numérica, utilizando o Método de Volumes Finitos, para explicar os mecanismos adsorptivos presentes no processo. Para isso, foram levadas em consideração as condições de temperatura e pH da água produzida nas unidades *offshore*, a fim de aumentar a eficiência na remoção de O₂-NA, uma espécie contribuinte para o TOG, visando não apenas atingir os padrões de lançamento, mas a destinação de correntes cada vez mais purificadas no mar, para garantir a preservação da qualidade do corpo hídrico receptor.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais, métodos analíticos e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho foram relatados anteriormente no Capítulo 4. O preparo da água produzida sintética monocomponente foi descrito em detalhes na Seção 4.2. A Seção 4.5 apresenta em detalhes as condições operacionais adotadas e a Seção 4.6 apresenta as condições numéricas aplicadas.

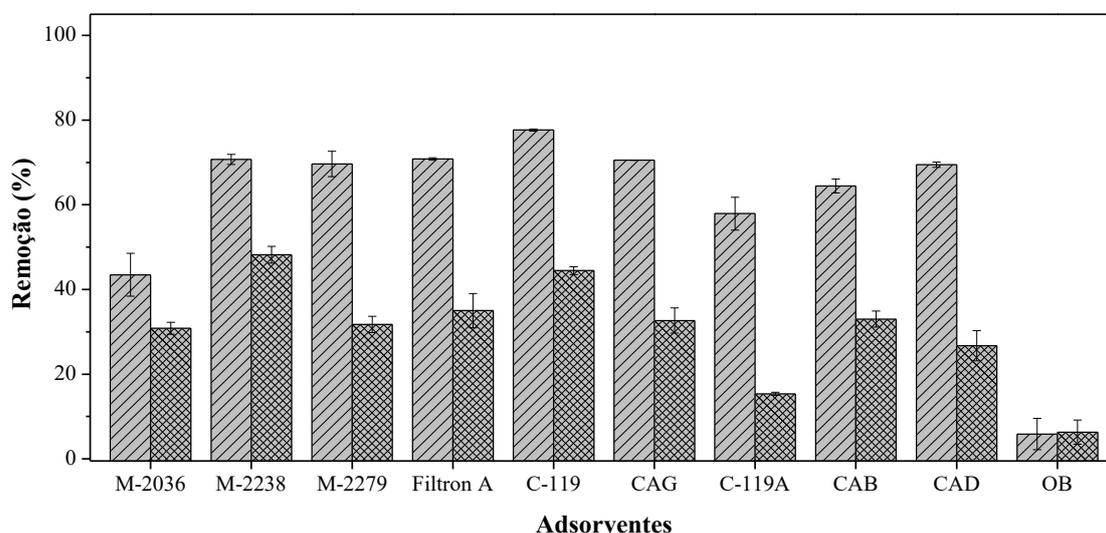
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.3.1. Seleção do adsorvente

Para a avaliação dos adsorventes, o pH foi considerado o critério mais importante. Isso porque os AN apresentam constante de dissociação (pK_a) próxima de 5, dessa forma, em pHs menores que este valor, o AN apresenta menor afinidade com a água (hidrofóbico) e em pHs maiores, apresenta-se mais solúvel na fase aquosa (hidrofilico) (Quinlan e Tam, 2015).

Selecionou-se o pH 4 por ser uma unidade abaixo do pK_a , assim 90% do ácido encontra-se protonado (Petrucci *et al.*, 2017), e o pH 8, por ser próximo ao valor que a água produzida real é descartada. Esse valor de pH básico deve-se ao uso de produtos como hidróxido de sódio e a presença de sais de bicarbonato durante a extração do petróleo, por exemplo (Gamal El-Din *et al.*, 2011). As capacidades de remoção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) para os adsorventes estudados são apresentadas na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Porcentagem de remoção de ácido ciclohexanocarboxílico ($[AN-1]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por diferentes carvões ativados com a variação do pH da água produzida sintética monocomponente. Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h em  pH 4 ou  pH 8.



Fonte: Autora (2023).

Nota-se que a maioria dos adsorventes utilizados neste estudo são potencialmente úteis para o tratamento da água produzida, uma vez que apresentam capacidades de remoção satisfatórias para o AN-1, além de apresentarem custo relativamente baixo. Observa-se ainda que as maiores porcentagens de remoção ocorreram em pH 4, quando o AN-1 está menos solúvel na água. No entanto, alguns adsorventes também apresentaram porcentagens de remoção em pH 8, o que pode estar

relacionado a área superficial específica, polaridade e/ou estrutura dos poros do adsorvente (RUTHVEN, 1984), que permitem uma maior adsorção do composto em pH alcalino.

Entretanto, os carvões ativados Norit® GAC 300 (M-2238) e carvão ativado 119 12x25 mm (C-119) apresentam maior capacidade de adsorção do composto em estudo, em pH 4 e 8, e nenhum estudo com esses materiais é relatado na literatura, sendo assim foram selecionados para avaliação mais detalhada do processo adsorptivo dos AN.

5.3.2. Seleção das condições experimentais

Como observado anteriormente, o valor do pH apresenta uma forte relação com a quantidade de AN-1 removido. Entretanto, outro fator que pode apresentar influência na remoção de compostos orgânicos é a temperatura. Estudos indicam que os efeitos dos grupos superficiais do adsorvente tendem a desaparecer com o aumento da temperatura e o mecanismo passa a ser dominado pela média do diâmetro dos poros (Dabrowski *et al.*, 2005). Para avaliar a relação desses fatores na remoção do AN-1, realizou-se um planejamento experimental variando-os. A Tabela 5.1 apresenta as porcentagens de remoção observadas para os dois adsorventes selecionados na etapa anterior.

Tabela 5.1 – Matriz de dados para o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com os valores das variáveis reais e a porcentagem de remoção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) da água produzida sintética monocomponente.

| Variáveis | | Remoção (%) | |
|-----------|------------------|-------------|-------------|
| pH | Temperatura (°C) | M-2238 | C-119 |
| 4 | 32 | 71,6 ± 0,87 | 72,7 ± 0,39 |
| 4 | 68 | 64,5 ± 3,34 | 69,4 ± 1,78 |
| 8 | 32 | 46,2 ± 3,18 | 31,3 ± 0,47 |
| 8 | 68 | 50,9 ± 4,64 | 35,5 ± 1,62 |
| 3,2 | 50 | 81,5 ± 1,92 | 85,5 ± 0,79 |
| 8,8 | 50 | 46,4 ± 0,95 | 25,5 ± 1,70 |
| 6 | 25 | 44,5 ± 1,54 | 28,6 ± 3,08 |
| 6 | 75 | 51,3 ± 0,67 | 45,5 ± 2,86 |
| 6 | 50 | 44,7 ± 1,88 | 37,5 ± 1,66 |
| 6 | 50 | 44,5 ± 1,02 | 40,0 ± 1,54 |
| 6 | 50 | 41,9 ± 0,78 | 37,3 ± 2,35 |
| 6 | 50 | 42,7 ± 0,47 | 40,7 ± 0,41 |

Fonte: Autora (2023).

As eficiências de remoção variam entre os adsorventes devido, principalmente, a suas diferentes características físico-químicas e aos grupos superficiais disponíveis. Porém, observa-se que quanto menor o pH da solução, maior a porcentagem de remoção

do composto. Pode-se esperar que uma redução no pH melhore a adsorção, uma vez que a carga iônica do composto orgânico em solução e dos grupos funcionais da superfície do carvão ativado reduzem as forças repulsivas eletrostáticas, promovendo, portanto, maior adsorção (Karimi-Jashni e Narbaitz, 1997; Beker *et al.*, 2010).

Em pH<6 existe uma força de atração eletrostática significativamente alta entre a superfície carregada positivamente do carvão ativado e o AN-1, que se encontra dissociado como íons AN-1 aniônicos, aumentando assim sua adsorção. No entanto, com o aumento do pH, os locais carregados positivamente do adsorvente diminuem e sua superfície fica carregada negativamente. Essa condição não favorece a adsorção do AN-1 aniônico do sistema e leva à repulsão eletrostática (Banerjee e Chattopadhyaya, 2017). Além disso, no pH alto os íons OH⁻ competem efetivamente com os íons AN-1, causando uma diminuição na adsorção desse composto. Pesquisas anteriores relatam essa relação do pH para diferentes tipos de adsorbato (Ozcan *et al.*, 2004; Beker *et al.*, 2010; Banerjee e Chattopadhyaya, 2017; Hendges *et al.*, 2021).

Os dados de remoção obtidos através do planejamento foram correlacionados, a fim de se obter os coeficientes da função resposta para as variáveis dependentes. O modelo matemático que representa o planejamento é dado pela Equação 5.1 e 5.2 para o carvão M-2238 e C-119, respectivamente.

$$R = 209,69 - 1,11 \cdot x + 0,01 \cdot x^2 - 40,58 \cdot y + 2,58 \cdot y^2 + 0,08 \cdot x \cdot y \quad (5.1)$$

$$R = 249,71 - 1,36 \cdot x + 0,01 \cdot x^2 - 52,49 \cdot y + 3,32 \cdot y^2 + 0,05 \cdot x \cdot y \quad (5.2)$$

onde x é a temperatura de operação, y é o pH da amostra e $x \cdot y$ é o efeito sinérgico entre as variáveis x e y .

A qualidade do modelo utilizado para representar os dados experimentais da adsorção foi avaliada pela análise de variância (ANOVA), para obtenção da significância estatística (p -valor < 0,05 e interação bidirecional), sendo os resultados apresentados na Tabela 5.2. Os valores marcados em vermelho indicam os fatores que apresentaram efeito significativo na adsorção. É possível observar que o ajuste da temperatura, tanto linear quanto quadrático, não exerce influência significativa na remoção do composto, tampouco o efeito combinado dos dois fatores (pH e temperatura).

Observa-se que apenas os efeitos lineares e quadráticos do pH foram significativos para os dois adsorventes e valor do $F_{\text{calculado}}$ é superior ao F_{tabelado} , indicando boa qualidade do modelo. Avaliando o coeficiente de determinação (R^2), obteve-se os

valores de 0,952 e 0,966 para o carvão ativado M-2238 e C-119, respectivamente, demonstrando bom ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais.

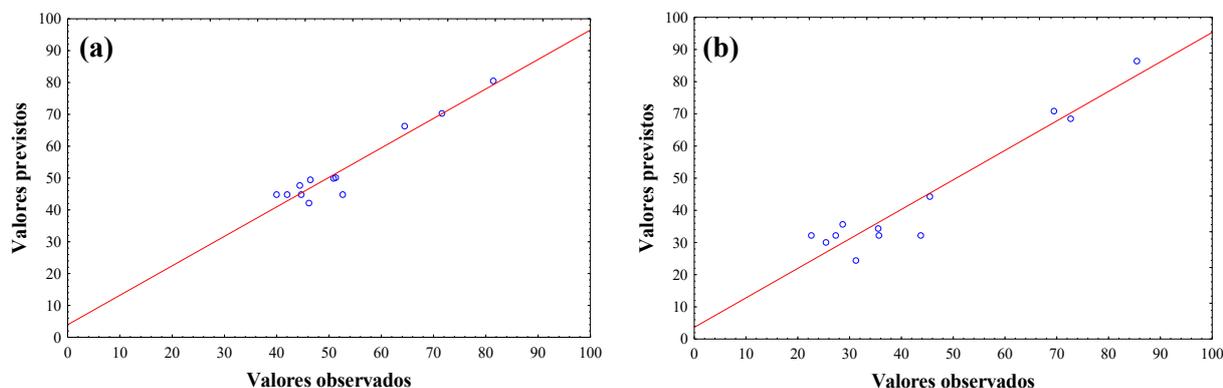
Tabela 5.2 – Resultados da análise de variância (2-way ANOVA) dos modelos previstos na adsorção monocomponente do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), ao nível de significância de 95%, para o planejamento DCCR utilizando carvões ativados. (L = linear; Q = quadrático).

| Adsorvente | Fator | Graus de liberdade | Soma dos quadrados | Média dos quadrados | F _{calculado} | p-valor | F _{tabelado} |
|------------|--------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|------------------------|---------|-----------------------|
| M-2238 | Temperatura (L) | 1 | 6,44 | 6,44 | 15,15 | 0,61262 | 3,09 |
| | Temperatura (Q) | 1 | 28,33 | 28,33 | | 0,30577 | |
| | pH (L) | 1 | 981,72 | 981,72 | | 0,00059 | |
| | pH (Q) | 1 | 661,72 | 661,72 | | 0,00165 | |
| | Temperatura (L) x pH (Q) | 1 | 34,97 | 34,97 | | 0,26007 | |
| | Regressão | 6 | 1713,19 | 342,64 | | - | |
| | Resíduos | 6 | 135,67 | 22,61 | | - | |
| | Total | 11 | 1820,83 | 165,53 | | - | |
| C-119 | Temperatura (L) | 1 | 76,06 | 76,06 | 13,45 | 0,32685 | 3,09 |
| | Temperatura (Q) | 1 | 95,65 | 95,65 | | 0,27647 | |
| | pH (L) | 1 | 3205,17 | 3205,17 | | 0,00045 | |
| | pH (Q) | 1 | 1098,47 | 1098,47 | | 0,00668 | |
| | Temperatura (L) x pH (Q) | 1 | 14,12 | 14,12 | | 0,66175 | |
| | Regressão | 6 | 4489,47 | 897,89 | | - | |
| | Resíduos | 6 | 400,55 | 66,76 | | - | |
| | Total | 11 | 4807,89 | 437,08 | | - | |

Fonte: Autora (2023).

A partir da distribuição dos valores preditos *versus* valores observados, apresentada na Figura 5.2, é possível verificar que, em ambos os casos, os pontos dos valores observados estão em torno da reta identidade, indicando que não há evidência contra a normalidade dos resíduos e que o modelo apresenta bom ajuste.

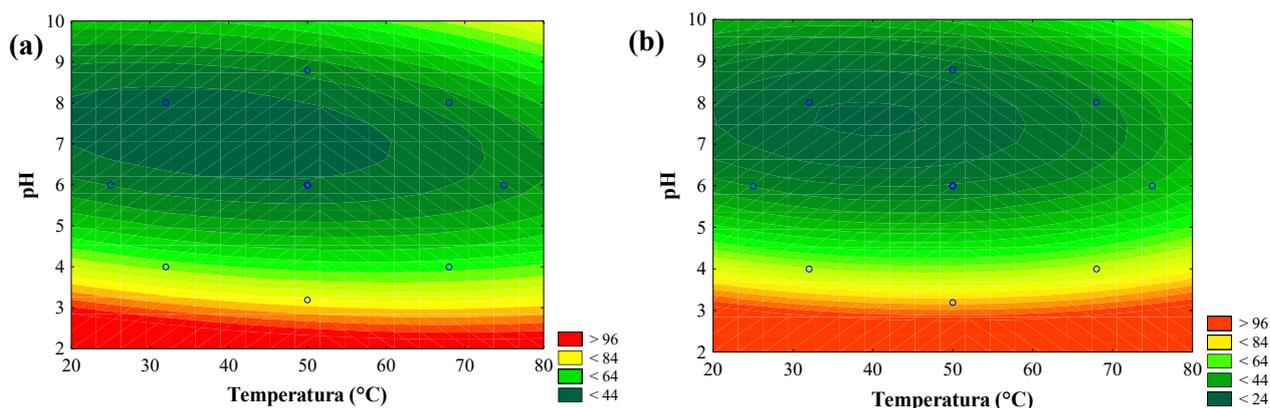
Figura 5.2 – Distribuição dos valores preditos *versus* valores observados, para o planejamento utilizando o carvão ativado (a) M-2238 e (b) C-119.



Fonte: Autora (2023).

Além disso, as superfícies de respostas (Figura 5.3) indicam, de forma geral, que a maior eficiência de remoção é obtida com valores mais baixos de pH, independente da temperatura. Esses resultados estão de acordo com estudos reportados utilizando outros ácidos naftênicos (Martinez-Iglesias *et al.*, 2015; Niasar *et al.*, 2019).

Figura 5.3 – Superfície de resposta da influência do pH e da temperatura sobre a eficiência do processo de adsorção do ácido naftênico AN-1 de água produzida sintética monocomponente utilizando o carvão ativado (a) M-2238 e (b) C-119.



Fonte: Autora (2023).

Apesar de apresentarem capacidade de adsorção muito similar, observa-se que o carvão ativado C-119 pode apresentar maior porcentagem de adsorção do AN-1 com a variação do pH, independentemente da temperatura de operação. Dessa forma, os demais ensaios foram realizados com este adsorvente, em pH 4 e temperatura de 50 °C. Esses parâmetros foram selecionados em consideração aos dados operacionais de uma plataforma petrolífera relatados na literatura (Ahmadun *et al.*, 2009; Weschenfelder *et al.*, 2019).

5.3.3. Caracterização do adsorvente

Para melhorar a compreensão dos resultados de adsorção, o adsorvente selecionado foi caracterizado. A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos. O carvão ativado C-119 é um carvão granular, obtido pelo processo de ativação física com vapor de água e dióxido de carbono (CO₂), fornecido pela Carbomafra[®]. É produzido a partir da casca de coco e apresenta, segundo especificações técnicas da empresa, elevada dureza (mínimo 90% – norma ASTM D3802/79) e baixo teor de cinzas (máximo 10%). Essas são características que facilitam, respectivamente, regenerações sucessivas e adsorção de compostos orgânicos hidrofóbicos em meio aquoso (Moreno-Castilla, 2004). Além disso,

apresenta alto número de iodo (mínimo $950 \text{ mgI}_2 \cdot \text{g}^{-1}$), parâmetro que está relacionado à superfície interna do adsorvente, onde 1 mg de iodo adsorvido corresponde a 1 m^2 de superfície interna (El-Hendawy *et al.*, 2001).

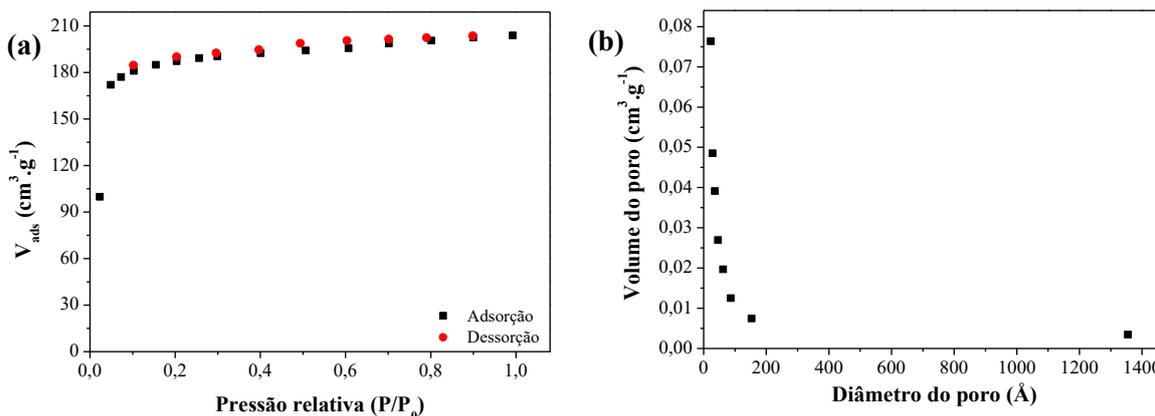
Tabela 5.3 – Características do carvão ativado C-119 antes do processo de adsorção.

| Parâmetros | C-119 |
|--|-------|
| Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 704,2 |
| Diâmetro médio da partícula (mm) | 1,35 |
| Volume total do poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 0,32 |
| Diâmetro do poro (nm) | 2,11 |
| Densidade aparente ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) | 0,98 |
| Densidade real ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) | 1,95 |
| pH_{pcz} | 7,12 |

Fonte: Autora (2023).

Observa-se que o adsorvente apresenta grande área superficial e um vasto volume de poros, que pode potencializar sua capacidade adsorvente. Analisando sua isoterma de adsorção e dessorção com nitrogênio (N_2 à 77K), representada na Figura 5.4(a), têm-se uma isoterma do tipo I, típica de sólidos altamente microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (Sing *et al.*, 1985). Em adição, observando a distribuição do tamanho dos poros (Figura 5.4(b)), verifica-se uma faixa média de 18 a 40 nm, em que predomina micro e mesoporos.

Figura 5.4 – (a) Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) à 77K e (b) Distribuição do tamanho de poros, pelo método de BJH, para o carvão ativado C-119.



Fonte: Autora (2023).

Além disso, esse carvão ativado apresenta ponto de carga zero (pH_{pcz}) ligeiramente básico. Segundo Moreno-Castilla (2004), quando um material carbonoso apresenta pH_{pcz} alcalino é resultado da presença de grupos básicos em sua superfície. Para

validar essa afirmação determinou-se, por meio do método titulométrico de Boehm, os grupos funcionais ácidos e básicos na superfície do carvão ativado.

Observa-se, na Tabela 5.4, que o adsorvente é formado majoritariamente de grupos funcionais de caráter básicos, representando cerca de 55% dos grupos funcionais presentes na superfície do material. Tais grupos são originados a partir de pironas ou cromenos, ou ainda da existência de regiões ricas em elétrons π das camadas grafênicas, que atuam como bases de Lewis (Moreno-Castilla, 2004). Carvões ativados com predominância de grupos básicos, por possuírem menor conteúdo de oxigênio, são mais hidrofóbicos e apresentam maior eficiência de adsorção em pH ácido (Kim *et al.*, 2005), assim como observado nos resultados do planejamento experimental.

Tabela 5.4 – Grupos funcionais superficiais dos carvões ativados empregados.

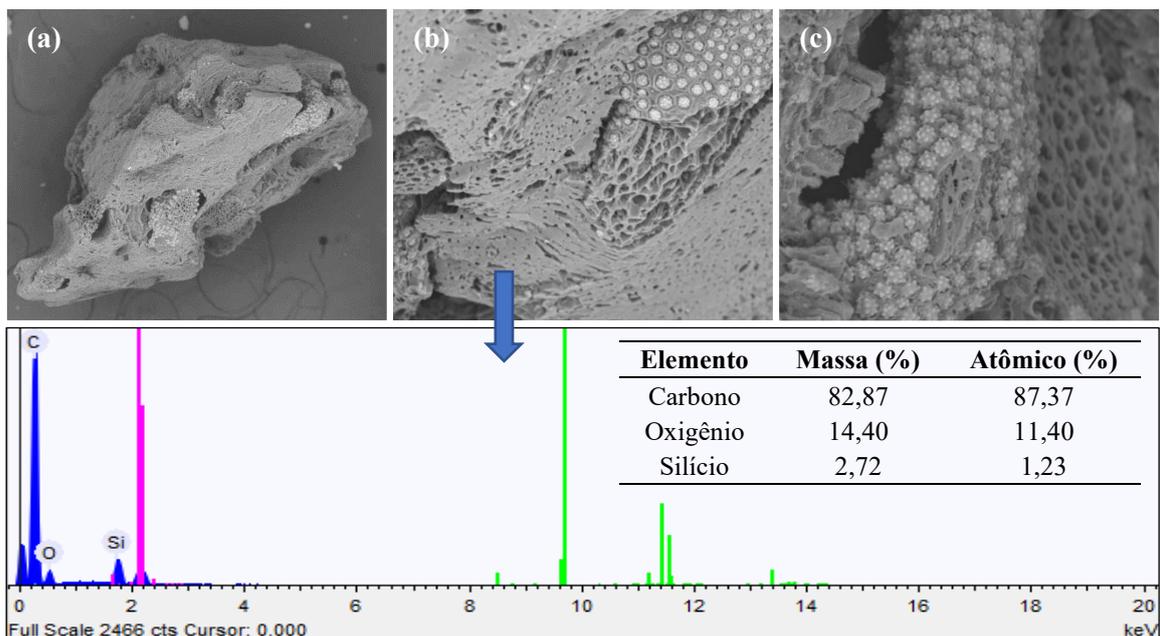
| Parâmetros | | C-119 |
|---|--------------|-------|
| Grupos ácidos (mEq·g ⁻¹) | Carboxílicos | 0,092 |
| | Lactônicos | 0,011 |
| | Fenólicos | 0,095 |
| Grupos básicos (mEq·g ⁻¹) | | 0,231 |
| Umidade (%) | | 0,33 |
| Materiais voláteis (%) | | 1,59 |
| Teor de cinzas (%) | | 96,15 |

Fonte: Autora (2023).

Pelas análises físicas constatou-se ainda baixa umidade, baixo teor de material volátil e elevado teor de cinzas no adsorvente, conforme indicado na Tabela 5.4. Adicionalmente, sua superfície foi analisada morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtendo-se imagens com ampliação de 100, 500 e 1000 vezes, conforme Figura 5.5.

Pelas micrografias observa-se uma superfície irregular e heterogênea, com grande número de poros existentes e corpos globulares, com aglomerações pontiagudas e cônicas. Esses corpos globulares podem ser partículas de areia, incorporadas ao carvão já no seu processo de fabricação, ou sujeira do próprio material, que não foram removidas durante a lavagem. Por meio da análise de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), realizada na Figura 5.5(b), pode-se observar que a superfície do adsorvente apresenta, principalmente, carbono (82,87% em massa), oxigênio (14,40% em massa) e silício (2,72% em massa), o que está de acordo com o observado em outros trabalhos (Ahmad *et al.*, 2007; Zuim, 2010) e indica a presença de areia nos poros do adsorvente.

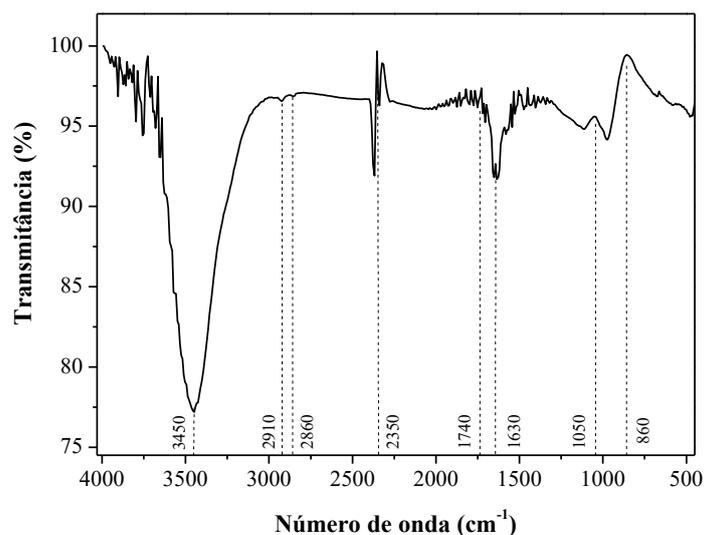
Figura 5.5 – Micrografia eletrônica de varredura do carvão ativado C-119 com ampliação de (a) 100 x, (b) 500 x, (c) 1000 x e análise de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS).



Fonte: Autora (2023).

Para determinar a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado, responsáveis pela ligação do ácido naftênico, foi realizada uma análise de FTIR. A Figura 5.6 apresenta o espectro obtido, mostrando uma natureza complexa do carvão ativado e fornecendo informações importantes sobre os grupos de ligação predominantes presentes em sua superfície, como álcoois, carboxílicos e ésteres.

Figura 5.6 – Análise de FTIR para o carvão ativado C-119 antes do uso.



Fonte: Autora (2023).

A banda observada em, aproximadamente, 3450 cm^{-1} caracteriza a vibração do grupo hidroxila ($-\text{OH}$), presente na estrutura da celulose e lignina (Rocha, 2006) ou, ainda, de moléculas de água presentes na superfície do carvão ativado (Ait Ahsaine *et al.*, 2018). Além disso, esse estiramento vibracional indica a presença de grupos nitrogenados, aminas ou amidas, que conferem caráter básico ao material adsorvente (Silverstein *et al.*, 1994; Ait Ahsaine *et al.*, 2018).

A faixa em torno de 2900 cm^{-1} representa a vibração de alongamento C–H do carbono alifático na celulose ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}$) (Cechinel, 2017). O pico observado em 2350 cm^{-1} surge devido à presença de grupos C=C e os pequenos picos em 2000 cm^{-1} relacionam-se às vibrações de alongamento C=N (Mojoudi *et al.*, 2019). O pequeno pico observado em 1740 cm^{-1} pode corresponder a presença do grupo carbonila (C=O), que se estende das cetonas e aldeídos (Ait Ahsaine *et al.*, 2018). A banda de baixa intensidade em 1630 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo C=C de grupos aromáticos (Silverstein *et al.*, 1994), mas também pode corresponder ao alongamento C=O dos ácidos carboxílicos (Mojoudi *et al.*, 2019).

A banda 1444 cm^{-1} atribui a vibrações C–H de flexão assimétricas e simétricas, enquanto entre 1100 e 1000 cm^{-1} relaciona-se à ligação C–O–H, de vibração axial $\nu(\text{C–O})$ e angular $\nu(\text{OH})$ (Chen *et al.*, 2011; Mojoudi *et al.*, 2019). Outras bandas na região 500 – 900 cm^{-1} são atribuídas a alcenos e aromáticos, com grupos C–O–C acíclicos conjugados com ligações duplas carbono-carbono (C=C–O–C) em estruturas olefinicas ou aromáticas (Ait Ahsaine *et al.*, 2018) ou, ainda, a vibrações de alongamento da banda C–H fora do plano (Veerapandian *et al.*, 2015).

Esses dados caracterizam a composição tipicamente lignocelulósica do carvão ativado C-119, também relatadas por outras pesquisas (Silva, 2007; Campos *et al.*, 2018), e corroboram com os resultados obtidos principalmente na titulação de Boehm, onde os grupos funcionais básicos foram predominantes. Tais características parecem ter sido decisivas na adsorção do ácido naftênico.

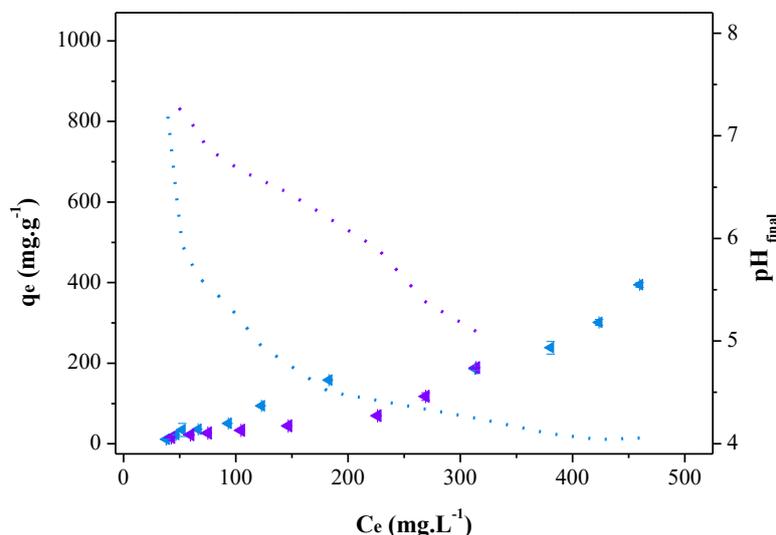
5.3.4. Procedimentos experimentais em sistema batelada

5.3.4.1. Equilíbrio de adsorção

Para determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente selecionado, utilizou-se inicialmente a água produzida sintética monocomponente com $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de

AN-1, em pH 4 e pH 5. A Figura 5.7 mostra a relação entre as quantidades adsorvidas no equilíbrio (q_e) e a concentração de equilíbrio (C_e) do AN-1 na solução.

Figura 5.7 – Dados de equilíbrio de adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico ($[AN-1]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) da água produzida sintética monocomponente por carvão ativado em \blacktriangleleft pH 4 e \blacktriangleleft pH 5. Condições experimentais: concentração de adsorvente entre 0,1 e 40,0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. \cdots perfil de pH 4 e \cdots perfil de pH 5.



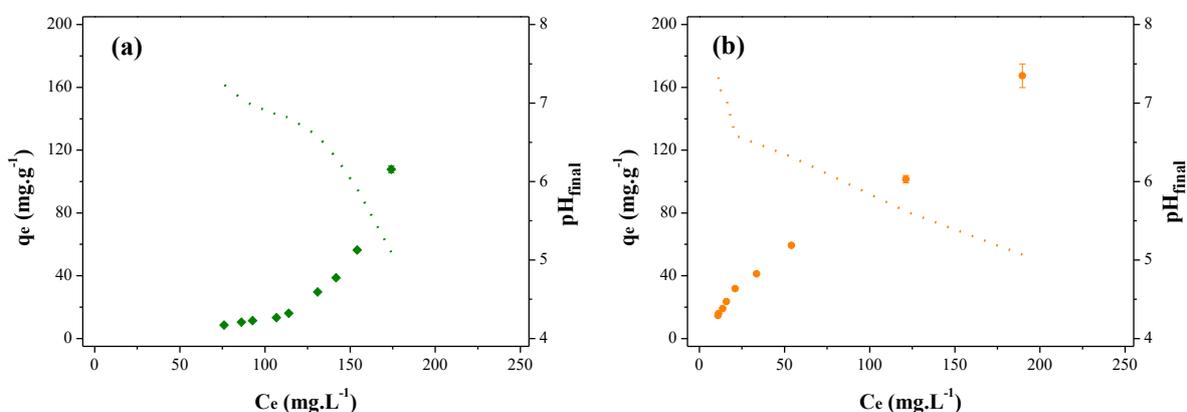
Fonte: Autora (2023).

Observa-se que em altas concentrações de adsorvente, a quantidade de ácido naftênico adsorvida é praticamente linear com a concentração de equilíbrio, independente do pH da solução. Provavelmente esse fato está relacionado a maior quantidade de sítios ativos disponíveis ou, ainda, ao aumento do pH final da solução, que dificulta a adsorção do contaminante. Já para concentrações mais baixas de adsorvente a quantidade adsorvida deixa de ser proporcional, possivelmente pela menor quantidade de sítios para adsorção, além de um pH mais favorável para a adsorção. Com isso, ocorre a formação de multicamadas, saturando gradualmente os poros do adsorvente.

Com o aumento do pH, nota-se um decréscimo na capacidade de adsorção do carvão ativado. Como estudado anteriormente, o pH é o fator determinante para obtenção de maiores remoções de ácido naftênico, quanto menor o pH maior será essa remoção. Entretanto, em uma instalação petrolífera, trabalhar com valores de pH muito ácidos geram, além de custos, problemas relacionados à corrosão e incrustações nas tubulações dos equipamentos utilizados (Veil *et al.*, 2004). Apesar da redução de 69,05% da capacidade de adsorção ($q_e = 114,77 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ em pH 4 para $q_e = 35,52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ em pH 5), a hipótese de trabalhar com pH mais neutro não pode ser descartada.

Analisando também o equilíbrio de adsorção dos outros modelos de AN em pH 4, obteve-se os resultados apresentados na Figura 5.8. A capacidade máxima de adsorção do ácido valérico (AN-2) e do ácido ciclohexanoacético (AN-3) foram 53,85 e 122,53 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Além disso, de forma análoga ao composto AN-1, observa-se similaridade dos resultados. Em concentrações mais altas de adsorvente a quantidade de AN-2 e AN-3 adsorvida mostra-se linear com a concentração da solução e o perfil de pH é mais alto, já em baixas concentrações de adsorvente o pH final encontra-se próximo ao inicial, o que favorece a saturação gradual dos poros em multicamadas.

Figura 5.8 – Equilíbrio de adsorção em carvão ativado de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de água produzida sintética monocomponente contendo (a) \blacklozenge ácido valérico (AN-2) e (b) \bullet ácido ciclohexanoacético (AN-3). Condições experimentais: pH 4, dose de adsorvente entre 0,1 e $40,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. \cdots perfil de pH.



Fonte: Autora (2023).

Verifica-se que os dados experimentais do AN-1 e do AN-3 apresentaram comportamento semelhante ao de uma isoterma do Tipo II, enquanto os dados do AN-2 apresentaram semelhanças com o de uma isoterma do Tipo III. Segundo Brunauer *et al.* (1940), esses comportamentos estão relacionados à adsorção em multicamadas do adsorbato na superfície do material adsorvente. Logo, para ser possível entender o processo de adsorção através das hipóteses adotadas nos modelos de isoterma, os dados obtidos experimentalmente foram ajustados de acordo com os modelos de Langmuir (Equação 2.7), Freundlich (Equação 2.9), Sips (Equação 2.10), Redlich-Peterson (Equação 2.11), BET (Equação 2.12) e BET n -camadas (Equação 2.13). Os valores dos parâmetros obtidos no ajuste matemático são apresentados na Tabela 5.5.

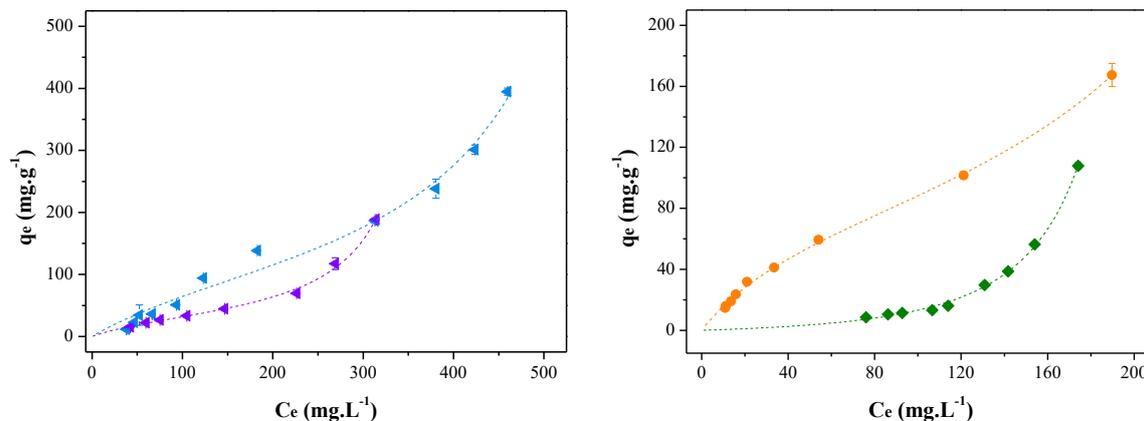
Tabela 5.5 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio obtidos para o carvão ativado selecionado.

| Modelos matemáticos | | AN-1 | | AN-2 | AN-3 |
|-------------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| | | pH 4 | pH 5 | pH 4 | pH 4 |
| <i>Langmuir</i> | $q_{\text{máx}}$ (mg·g ⁻¹) | 264,24 | 144,49 | 144,01 | 216,70 |
| | K_L (L·mg ⁻¹) | $2,72 \cdot 10^{-3}$ | $1,39 \cdot 10^{-5}$ | $2,15 \cdot 10^{-3}$ | $7,22 \cdot 10^{-3}$ |
| | R ² | 0,9576 | 0,9331 | 0,7017 | 0,9977 |
| <i>Freundlich</i> | K_F (L ^{1/n} ·mg ^{1-(1/n)} ·g ⁻¹) | 0,22 | 0,11 | $9,74 \cdot 10^{-8}$ | 3,11 |
| | n_F | 0,83 | 0,53 | 0,25 | 1,37 |
| | R ² | 0,9664 | 0,9424 | 0,9805 | 0,9951 |
| <i>Sips</i> | $q_{\text{máx}}$ (mg·g ⁻¹) | 480,70 | 389,60 | 321,09 | 490,94 |
| | K_{Sips} (L·mg ⁻¹) | $3,57 \cdot 10^{-5}$ | $1,81 \cdot 10^{-4}$ | $9,42 \cdot 10^{-4}$ | $3,44 \cdot 10^{-5}$ |
| | n_{Sips} | 0,8341 | 0,5289 | 0,2252 | 1,4349 |
| | R ² | 0,9962 | 0,9822 | 0,9954 | 0,9903 |
| <i>Redlich-Peterson</i> | K_{RP} (L·mg ⁻¹) | 8,42 | 5,27 | 3,57 | 1,72 |
| | a_{RP} (L·mg ⁻¹) | 10,69 | 10,62 | 10,51 | 0,02 |
| | β | $2,44 \cdot 10^{-13}$ | $5,77 \cdot 10^{-13}$ | $1,32 \cdot 10^{-12}$ | 0,80 |
| | R ² | 0,9577 | 0,8607 | 0,5018 | 0,9979 |
| BET | $q_{\text{máx}}$ (mg·g⁻¹) | 114,77 | 35,52 | 53,86 | 122,53 |
| | C_S (L·mg⁻¹) | 0,0075 | 0,0144 | 0,0006 | 0,0136 |
| | K_{BET} (L·mg⁻¹) | 0,0016 | 0,0026 | 0,0043 | 0,0012 |
| | R² | 0,9987 | 0,9963 | 0,9982 | 0,9981 |
| <i>BET n-camadas</i> | $q_{m,nBET}$ (mg·g ⁻¹) | 822,14 | 789,88 | 173,51 | 269,13 |
| | C_{nBET} (L·mg ⁻¹) | $1,00 \cdot 10^{-5}$ | $6,70 \cdot 10^{-10}$ | $9,92 \cdot 10^{-9}$ | $1,95 \cdot 10^{-4}$ |
| | C_s (L·mg ⁻¹) | 0,6178 | 0,2098 | 4,7034 | 0,0220 |
| | n_{BET} | 1,2348 | 2,0366 | 4,5591 | 0,9440 |
| | R ² | 0,9657 | 0,9368 | 0,9790 | 0,9979 |

Fonte: Autora (2023).

Observa-se que os valores de capacidade máxima de adsorção apresentados pelos modelos isotérmicos apresentam boa correlação com os dados experimentais. Contudo, conforme esperado, o modelo de BET foi o que melhor ajustou aos dados experimentais (Figura 5.9), apresentando os maiores coeficientes de determinação, sendo assim o mais adequado para representar os dados experimentais. Esse modelo descreve uma adsorção física em multicamadas, amplamente observada em adsorventes com larga distribuição de tamanho de poro (Brunauer *et al.*, 1940; Nascimento *et al.*, 2014b).

Figura 5.9 – Ajuste do modelo de BET aos dados de equilíbrio de adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1 ◀ pH 4 ou ▼ pH 5), ◆ ácido valérico (AN-2) e ● ácido ciclohexanoacético (AN-3) da água produzida sintética monocomponente por carvão ativado. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático.



Fonte: Autora (2023).

Além disso, ao avaliar os parâmetros obtidos na Tabela 5.5 com as propriedades de cada AN apresentadas na Tabela 4.1, observa-se que a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$ em pH 4) é favorecida com a diminuição da solubilidade e da polaridade, assim como pelo aumento da massa molar de cada ácido, seguindo a ordem AN-3 > AN-1 > AN-2. Segundo Mattson *et al.* (1969), compostos orgânicos são adsorvidos sobre o carvão ativado devido às propriedades hidrofóbicas e/ou à sua alta afinidade pelo adsorvente. Esse mecanismo de adsorção envolve grupos carboxílicos (da superfície do adsorvente), que agem como doadores de elétrons, e os anéis aromáticos do adsorbato, que agem como receptores de elétrons. Logo, a liberação de elétrons na superfície do carvão reduz sua eficiência de adsorção dos ácidos naftênicos.

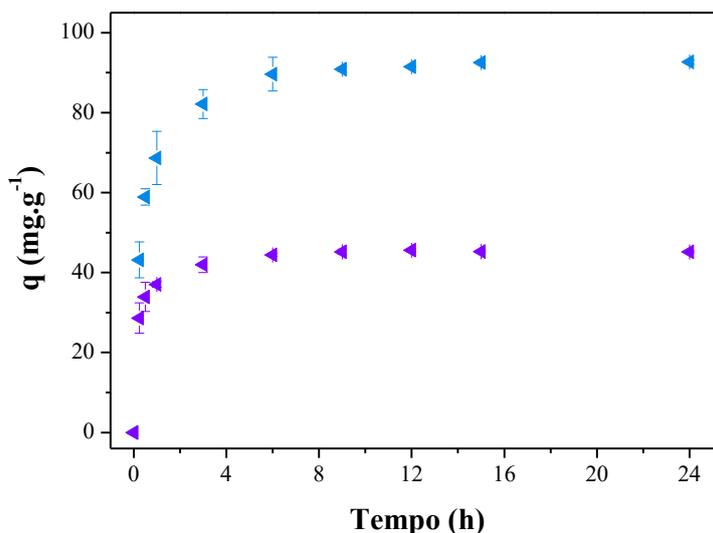
5.3.4.2. Cinética de adsorção

Para determinar o tempo necessário para o equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente, realizou-se testes cinéticos em batelada. Inicialmente, os ensaios foram realizados monocomponente, com 500 mg.L⁻¹ de AN-1 em pH 4 e posteriormente em pH 5, conforme reportado na Figura 5.10.

É possível observar, em pH 4, uma alta velocidade de adsorção inicial, que pode ser atribuída à difusão do composto na camada limite. Essa velocidade vai diminuindo devido à difusão interna, dentro dos poros e capilares do adsorvente, até que o equilíbrio seja atingido, em aproximadamente 6 h. Verifica-se, assim, que dois processos de difusão têm papel importante durante a adsorção. Além disso, uma vez atingido o equilíbrio, a capacidade de adsorção do AN-1 não mostrou nenhuma mudança apreciável com o

tempo, sugerindo que após o equilíbrio ser alcançado, o tratamento adicional não fornece mais remoção e torna-se inviável. Comportamentos similares também foram observados em outros processos de adsorção com diferentes compostos orgânicos (Aktas e Çeçen, 2007; Gamal El-Din *et al.*, 2011; Luz *et al.*, 2013a).

Figura 5.10 – Perfil cinético de adsorção do ácido naftênico ciclohexanocarboxílico ($[AN-1]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em carvão ativado com a variação do pH da água produzida sintética monocomponente. Condições experimentais: \blacktriangleleft pH 4 e \blacktriangleleft pH 5, $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h.



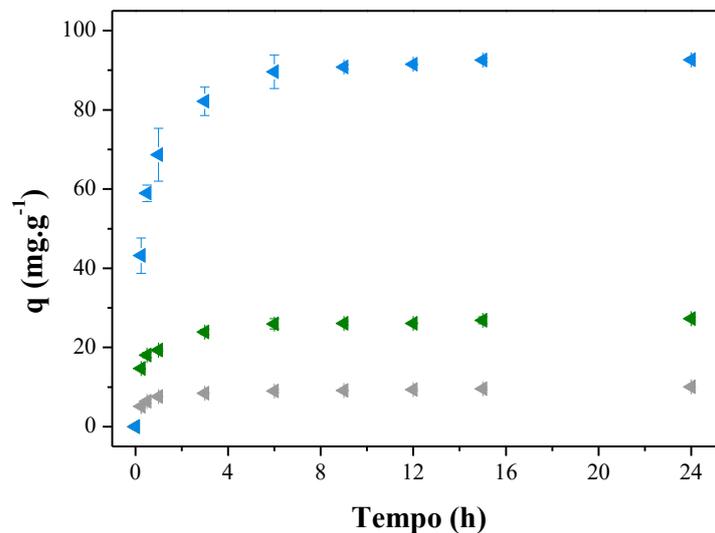
Fonte: Autora (2023).

Percebe-se ainda que cerca de 56% do composto foi adsorvido na primeira hora de contato com o adsorvente, que apresentou a capacidade máxima de adsorção de $93 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. No entanto, com o aumento do pH, foi observada uma redução de 60% na capacidade de sorção do adsorvente, possivelmente relacionada à baixa protonação do adsorbato, uma vez que o pH do meio é o fator limitante do processo adsorptivo. Além disso, observa-se que o equilíbrio no pH 5 foi atingido em apenas 3 h de contato, evidenciando que há um menor número de sítios ativos disponíveis para adsorção quando comparado ao pH 4. Vale ressaltar que o perfil de pH final se manteve constante e próximo ao valor do pH inicial, em ambas condições estudadas.

Considerando que uma determinada massa de adsorvente só pode adsorver uma quantidade limitada de contaminante, analisou-se o efeito da concentração inicial do ácido naftênico na velocidade de adsorção, como apresentado na Figura 5.11. Observa-se que em baixas concentrações os sítios ativos disponíveis adsorvem rapidamente as moléculas de ácido naftênico em solução. No entanto, com o aumento da concentração, essas moléculas precisam se difundir para os locais mais internos do adsorvente, acarretando em uma redução na sua velocidade de adsorção (Zafar *et al.*, 2007). Para

melhor compreensão desse processo e determinar o mecanismo de adsorção, todos os dados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos reportados na Tabela 2.5. Os resultados dos ajustes são apresentados na Tabela 5.6.

Figura 5.11 – Perfil cinético da adsorção de diferentes concentrações de ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) presente na água produzida sintética monocomponente. Condições experimentais: AN-1 (◄ 80 mg·L⁻¹, ◄ 200 mg·L⁻¹ ou ◄ 500 mg·L⁻¹), pH 4, 4 g·L⁻¹ de adsorvente, 150 ± 2 rpm, 50 °C, por 24 h.



Fonte: Autora (2023).

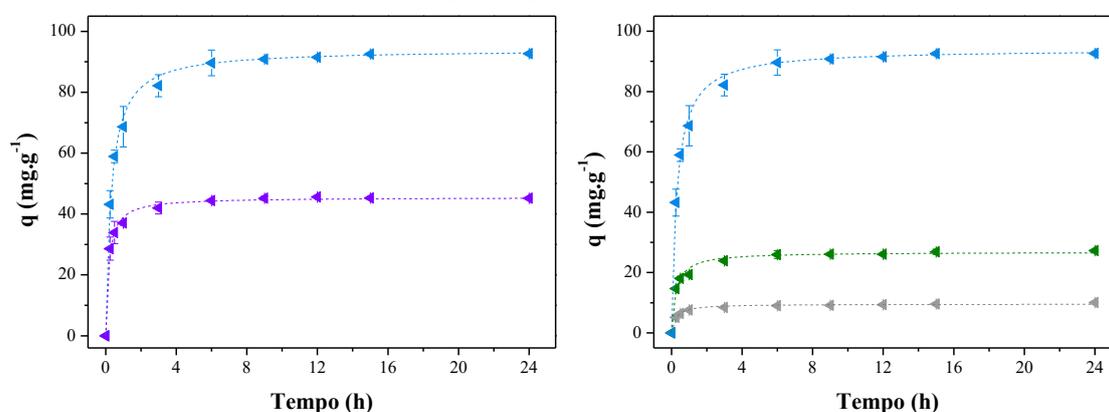
Tabela 5.6 – Parâmetros dos modelos cinéticos obtidos para o carvão ativado C-119.

| Modelos cinéticos | | AN-1 | | | | AN-2 | AN-3 |
|------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | 500 mg·L ⁻¹ pH 4 | 500 mg·L ⁻¹ pH 5 | 200 mg·L ⁻¹ pH 4 | 80 mg·L ⁻¹ pH 4 | 500 mg·L ⁻¹ pH 4 | 500 mg·L ⁻¹ pH 4 |
| Pseudo-primeira ordem | k_1 (min ⁻¹) | 2,099 | 3,434 | 2,502 | 2,586 | 2,596 | 1,548 |
| | q_e (mg·g ⁻¹) | 89,748 | 43,848 | 25,65 | 9,159 | 86,633 | 94,93 |
| | R ² | 0,9733 | 0,9683 | 0,9499 | 0,9645 | 0,9795 | 0,99 |
| Pseudo-segunda ordem | k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) | 0,035 | 0,133 | 0,15 | 0,436 | 0,045 | 0,022 |
| | q_e (mg·g ⁻¹) | 94,085 | 45,461 | 26,793 | 9,559 | 90,787 | 100,828 |
| | R ² | 0,9975 | 0,9957 | 0,9898 | 0,9913 | 0,9936 | 0,9985 |
| Elovich | ν_a (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹) | 4741,3 | 64870,45 | 3172,16 | 1225,02 | 13083,92 | 1486,11 |
| | B (g·mg ⁻¹) | 0,092 | 0,27 | 0,358 | 1,011 | 0,108 | 0,073 |
| | R ² | 0,9791 | 0,988 | 0,9885 | 0,9899 | 0,9632 | 0,9577 |
| Difusão Intrapartícula | k_{dif} (mg·g ⁻¹ ·h ^{-1/2}) | 38,862 | 22,95 | 11,806 | 4,22 | 41,197 | 36,049 |
| | C (mg·g ⁻¹) | 15,108 | 6,389 | 4,194 | 1,502 | 13,658 | 17,012 |
| | R ² | 0,6597 | 0,541 | 0,6454 | 0,6503 | 0,5707 | 0,6709 |

Fonte: Autora (2023).

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, conforme Figura 5.12. Este modelo está associado a ligações químicas, no qual forças de valência do compartilhamento de elétrons entre as moléculas do ácido naftênico e a superfície do adsorvente estão envolvidas (Hoppen *et al.*, 2019). Na pesquisa de Hendges *et al.* (2021), este modelo cinético também representou a adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico em resinas, enquanto na pesquisa de Niasar *et al.* (2016) representou a adsorção de outros ácidos naftênicos em carvões ativados, como o ácido difenilacético, ácido 2-naftóico e ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

Figura 5.12 – Ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais obtidos para adsorção monocomponente do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) em pH 4 (\blacktriangleleft $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, \blacktriangleleft $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ou \blacktriangleleft $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e pH 5 (\blacktriangleleft $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando carvão ativado. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático de pseudo-primeira ordem.

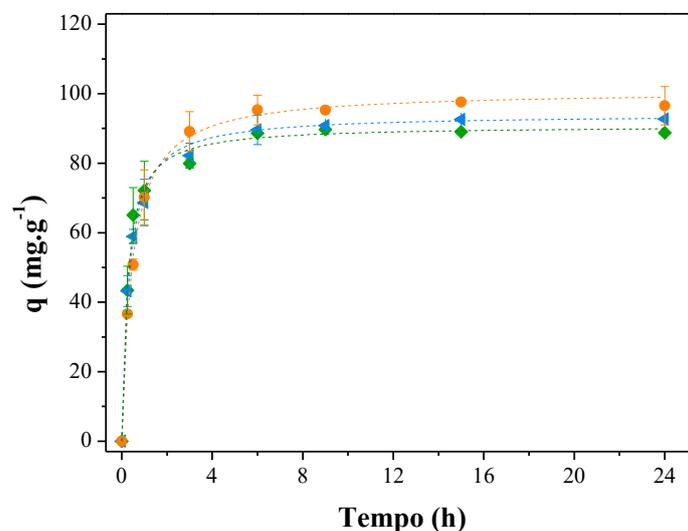


Fonte: Autora (2023).

Avaliou-se, ainda, a cinética de adsorção de outros modelos de ácido naftênico, nas melhores condições estudadas. Na Figura 5.13 observa-se similaridades nos resultados obtidos em comparação ao modelo padrão (AN-1). Todos os ácidos (individuais) apresentaram alta velocidade de adsorção inicial, atingindo o equilíbrio em, aproximadamente, 6 h de contato com o material adsorvente. A adsorção é favorável e pode ser explicada de acordo com a solubilidade e a massa molar dos compostos orgânicos (Luz, 2012).

Como para o AN-1, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o modelo que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais obtidos para o AN-2 e AN-3. Com isso, obteve-se a constante cinética do modelo para comparação e melhor compreensão da velocidade de adsorção dos AN no carvão ativado (Tabela 5.6).

Figura 5.13 – Dados experimentais das cinéticas de adsorção monocomponente utilizando água produzida sintética com $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de \blacktriangleleft ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), \blacklozenge ácido valérico (AN-2) ou \bullet ácido ciclohexanoacético (AN-3) no carvão ativado C-119. Condições experimentais: pH 4, $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático pseudo-primeira ordem.



Fonte: Autora (2023).

É possível observar que a velocidade de adsorção diminui com o aumento da massa molar do ácido naftênico. Sabe-se que a velocidade de adsorção está intimamente relacionada com o tamanho da molécula a ser adsorvida (Nascimento *et al.*, 2014b). O AN-2 é o ácido de estrutura química mais simples e que apresentou cinética de adsorção mais rápida, conforme Tabela 5.6. Ele é um ácido alifático saturado, de cadeia aberta, com massa molar de $102,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (SCIFINDER, 2020b). Já o AN-3, que apresentou a menor velocidade de adsorção, é um ácido alifático cíclico, com maior massa molar, $142,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (SCIFINDER, 2020a). Com isso, observa-se que, quanto maior a massa molar do ácido, maior a sua dificuldade de permear os poros mais profundos do adsorvente (Silva, 2007).

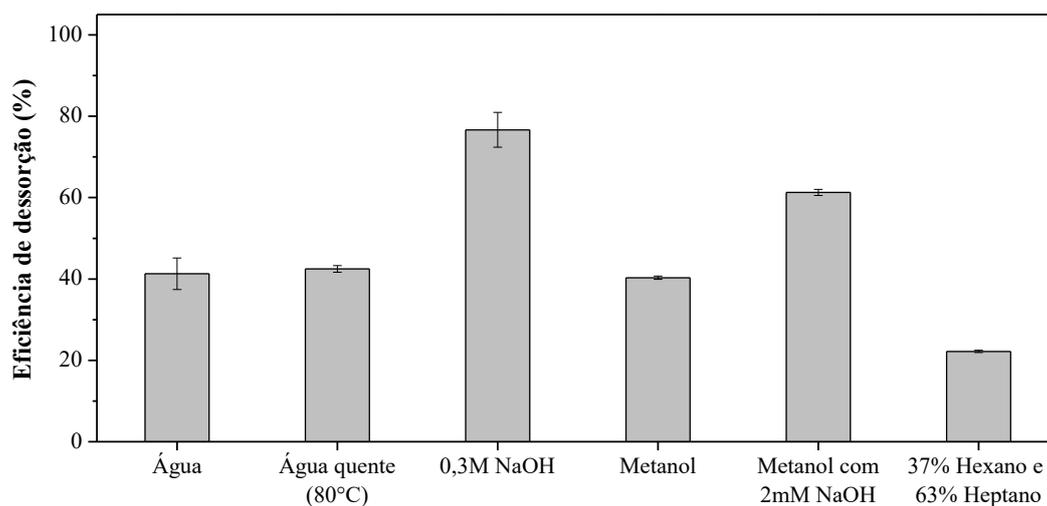
5.3.4.3. Ensaios de dessorção

A reversibilidade do processo de adsorção e a viabilidade do comportamento de adsorção e dessorção do carvão ativado para a remoção de ácido naftênico foram examinadas utilizando diferentes soluções eluentes. Eluentes inorgânicos, como o hidróxido de sódio, são eficazes para a regeneração de carvão ativado pois podem alterar a polaridade dos óxidos da superfície, pela desprotonação de grupos ácidos do adsorvente, reduzindo assim as forças de atração entre a molécula orgânica e o carvão ativado (Leng e Pinto, 1996). Em contrapartida, solventes orgânicos como o metanol, n-hexano e n-

heptano, também apresentam grande eficiência e são normalmente usados na dissolução ou extração de compostos orgânicos pela facilidade de penetração nos microporos do adsorvente para tracionar/deslocar as moléculas do adsorbato durante a regeneração (Leng e Pinto, 1996; Guo *et al.*, 2011; Das, 2017).

Entretanto, a seleção do solvente a ser utilizado deve atender algumas restrições, como a facilidade de ser removido do adsorvente, a solubilidade dos adsorbatos no solvente e se é ambientalmente amigável e rentável (Tamon *et al.*, 1990). Assim, experiências preliminares de dessorção foram conduzidas em sistema de batelada utilizando água em pH 7 (temperatura ambiente ou quente – 80 °C), hidróxido de sódio, metanol e uma mistura de hexano/heptano, para identificar o melhor eluente a ser utilizado. A Figura 5.14 apresenta os resultados obtidos neste ensaio.

Figura 5.14 – Dados experimentais da eficiência de dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) presente no carvão ativado utilizando diferentes eluentes. Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente saturado, 150 ± 2 rpm, 25 °C, por 4 h.



Fonte: Autora (2023).

Observa-se que a água (temperatura ambiente ou quente – 80 °C) é um eluente fraco, apresentando eficiência de dessorção média de 45%. Esse fato pode estar associado à baixa solubilidade de compostos orgânicos neste solvente (Leng e Pinto, 1996). Por outro lado, soluções alcalinas podem ser empregadas para melhorar a eficiência de regeneração desses adsorbatos em água pois, como as espécies orgânicas estão predominantemente na forma neutra, o caráter de carga negativa da superfície, em pH alto, impulsiona a sua dessorção (Leng e Pinto, 1996; Kow *et al.*, 2016; Mojoudi *et al.*, 2019). Logo, observa-se que a eficiência de remoção do composto naftênico utilizando uma solução alcalina com hidróxido de sódio, foi consideravelmente melhorada (eficiência de ~77%).

Esse desempenho regenerativo pode ser explicado pela formação do sal solúvel $C_7H_{12}O_2^- Na^+$, que facilita a dessorção do AN-1 do adsorvente, assim como observado em outros estudos (Mojoudi *et al.*, 2019; Hendges, 2020), ou ainda devido à hidrólise de algumas ligações químicas entre o grupo hidroxila ($-OH$) do ácido naftênico e grupos de oxigênio da superfície do adsorvente (Kow *et al.*, 2016). Ozkaya (2006) também relatou que mais de 60% de um composto orgânico (fenol) foi dessorvido do carvão ativado usando solução de NaOH 0,15 M, enquanto Mojoudi *et al.* (2019) regeneraram 70% desse mesmo composto com 0,1 M de NaOH e Kow *et al.* (2016) até 90% com NaOH 6 N. Já Hendges (2020) estudou a dessorção de AN-1 adsorvido em resina polimérica e obteve remoções próximas à 80% utilizando 1 M de NaOH.

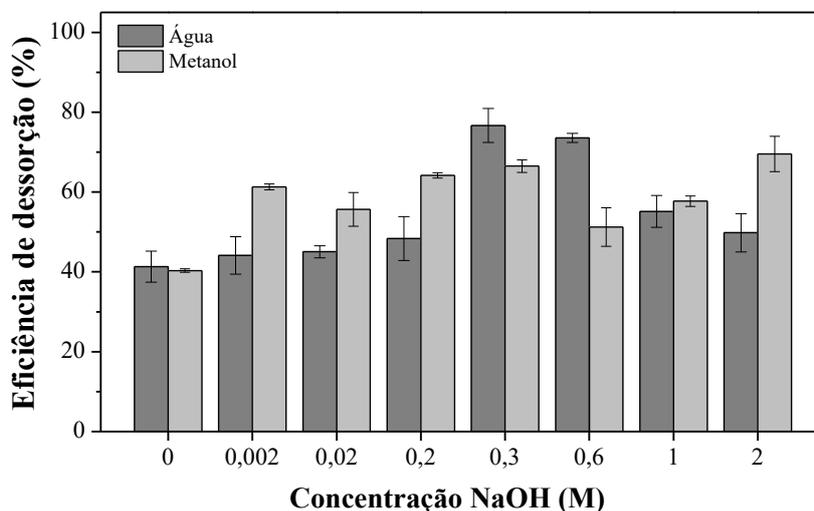
Avaliando outros eluentes, nota-se que, apesar dos ácidos naftênicos serem altamente solúveis em metanol (Das, 2017) e em hexano e heptano (Gruber *et al.*, 2012), para o modelo em estudo, esses solventes apresentaram baixa capacidade de dessorção (inferior a 40%). Entretanto, quando o metanol é associado ao hidróxido de sódio, a eficiência de remoção é melhorada para 62% com apenas 2 mM de NaOH. Resultados similares foram relatados por Das (2017), que obteve 60% de dessorção do ácido 2-naftanóico do carvão ativado após 5 h de contato (200 rpm) com solução de metanol em pH 11,7 ajustado com NaOH. Além disso, em seu estudo, Das (2017) verificou que a eficiência de dessorção pode ser melhorada aumentando não só o tempo de contato entre adsorvente/eluente, mas aumentando a transferência de massa pela agitação do sistema (7 h de contato, 300 rpm, eficiência de dessorção de 87%). Logo, o fato de não ter verificado dessorção completa do AN-1 com os eluentes estudados nesta pesquisa, pode estar diretamente relacionado às condições de contato do adsorvente/eluente ou, ainda, ao equilíbrio de adsorção ser de pseudo-segunda ordem (adsorção por quimissorção).

A partir dos resultados obtidos, ensaios foram realizados para avaliar a eficiência de eluição de soluções aquosas e de metanol variando a concentração de NaOH, buscando o eluente e a razão alcalina mais eficiente. A Figura 5.15 apresenta os resultados desses experimentos.

Os resultados sugerem que o aumento da concentração de base favorece o processo de eluição, uma vez que o adsorvente troca os compostos de ácidos naftênicos adsorvidos pelo hidróxido (OH^-) na solução, formando sais solúveis (V́ictor-Ortega *et al.*, 2017; Mojoudi *et al.*, 2019). Entretanto, em soluções básicas de concentração superior à 0,3 M observa-se um decréscimo na eficiência de dessorção, possivelmente associada à

quantidade de espécies OH^- que estabilizam a emulsão e prejudicam a recuperação do adsorbato (Li *et al.*, 2004; Kumar *et al.*, 2015).

Figura 5.15 – Dados experimentais da eficiência de dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) do carvão ativado utilizando soluções básicas de água e metanol com diferentes concentrações de NaOH. Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente saturado, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por 4 h.



Fonte: Autora (2023).

Para a eluição utilizando metanol observa-se que baixas concentrações de base são eficientes para melhorar a eficiência de dessorção do AN-1. Contudo, não foi possível observar um padrão em relação à concentração de base, fato que pode estar relacionado à forma de quantificação do composto dessorvido, comprometendo o resultado final (Das, 2017). Assim, a solução aquosa de NaOH 0,3 M foi escolhida para os testes subsequentes pois, além do metanol ser razoavelmente tóxico aos organismos vivos no meio ambiente (IPCS, 1997), não apresentou rendimentos que justifique os custos para a sua utilização.

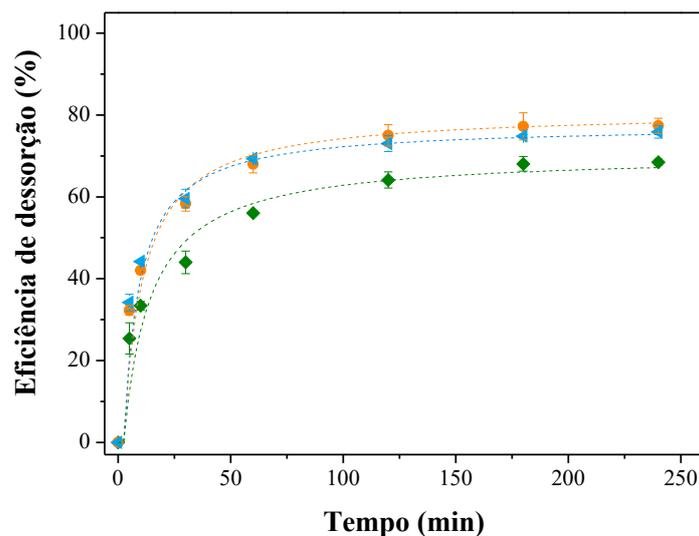
5.3.4.4. Cinética de dessorção

Conhecer a cinética de dessorção de um composto é tão importante quanto compreender os mecanismos de sua adsorção. Portanto, avaliou-se o processo nas melhores condições experimentais obtidas e o resultado é apresentado na Figura 5.16. Verifica-se que a capacidade de dessorção diminui com o aumento do tempo, demonstrando que as moléculas de ácido naftênico migram rapidamente da superfície do adsorvente para a fase líquida.

Observa-se que a maior dessorção obtida para cada ácido naftênico individual ocorreu após cerca de duas horas de contato com a solução eluente, indicando que sua adsorção na superfície do carvão ativado pode ser reversível. Segundo Jafari *et al.* (2011),

isso significa que a quantidade máxima de espécies adsorvidas não é termodinamicamente estável e apenas após longo período de contato podem deixar a superfície para atingir a condição mais estável.

Figura 5.16 – Cinética de dessorção do carvão ativado saturado (50 °C, pH 4 após 15 h de contato) com água produzida monocomponente contendo ácido ciclohexanocarboxílico (◀ AN-1), ácido valérico (◆ AN-2) ou ácido ciclohexanoacético (● AN-3) utilizando como eluente solução NaOH 0,3 M. Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente saturado, 150 ± 2 rpm, 25 °C, por 4 h. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo cinético.



Fonte: Autora (2023).

Para melhor compreender o mecanismo e quantificar as velocidades de dessorção, os dados cinéticos também foram ajustados utilizando os modelos de ordem zero (Equação 2.22), primeira ordem (Equação 2.23) e segunda ordem (Equação 2.24), descritos na Tabela 2.7. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Ajuste dos modelos cinéticos para determinar o mecanismo de dessorção dos ácidos naftênicos individuais adsorvidos no carvão ativado C-119.

| Modelo cinético | Parâmetros | AN-1 | AN-2 | AN-3 |
|-----------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Zero ordem | q_0 (mg·g ⁻¹) | 39,12 | 34,35 | 41,97 |
| | k_{d0} (g·g _{ads} ⁻¹ ·min ⁻¹) | 4,37·10 ⁻⁹ | 4,15·10 ⁻⁹ | 4,46·10 ⁻⁹ |
| | R ² | 0,5825 | 0,5247 | 0,6292 |
| Primeira ordem | q_0 (mg·g ⁻¹) | 53,40 | 48,73 | 55,82 |
| | k_{d1} (min ⁻¹) | 0,0824 | 0,0606 | 0,1006 |
| | R ² | 0,9690 | 0,9361 | 0,9712 |
| Segunda ordem | q_0 (mg·g ⁻¹) | 57,89 | 53,56 | 60,17 |
| | k_{d2} (g _{ads} ·g ⁻¹ ·min ⁻¹) | 0,0020 | 0,0016 | 0,0023 |
| | R ² | 0,9940 | 0,9811 | 0,9969 |

Fonte: Autora (2023).

Os resultados do ajuste indicam que o modelo de segunda ordem descreve a dessorção de cada ácido naftênico, apresentando o maior R². Nota-se, ainda, que a

velocidade de dessorção (Tabela 5.7) é muito menor que a velocidade de adsorção (Tabela 5.6 – $k_{2AN-1} = 0,035 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{2AN-2} = 0,045 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $k_{2AN-3} = 0,022 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), considerando os valores de k_2 obtidos nos respectivos estudos cinéticos. Isso significa que apenas as moléculas da superfície externa foram removidas do adsorvente (Park *et al.*, 2001). As moléculas adsorvidas nos microporos podem até mesmo não serem removidas, considerando que a adsorção química é o processo limitante, envolvendo forças de valência entre o adsorvente e o adsorbato (Ho *et al.*, 2000).

Comparando a velocidade de dessorção dos três modelos de ácido naftênico com suas respectivas velocidades de adsorção, observa-se que o tamanho da molécula apresenta influência significativa no processo. Possivelmente, quanto menor for a molécula, maior a sua velocidade de adsorção, o que permite que ela penetre mais profundamente nos poros do adsorvente (Pourhakkak *et al.*, 2021). No entanto, quando o adsorvente entra em contato com a solução eluente, a remoção dessa molécula é dificultada pela distância da superfície, o que pode resultar em uma adsorção irreversível (Gunther *et al.*, 2014). Por isso, a velocidade de dessorção aumenta proporcionalmente com o tamanho da molécula a ser removida.

5.3.4.5. Ensaios de reuso do adsorvente

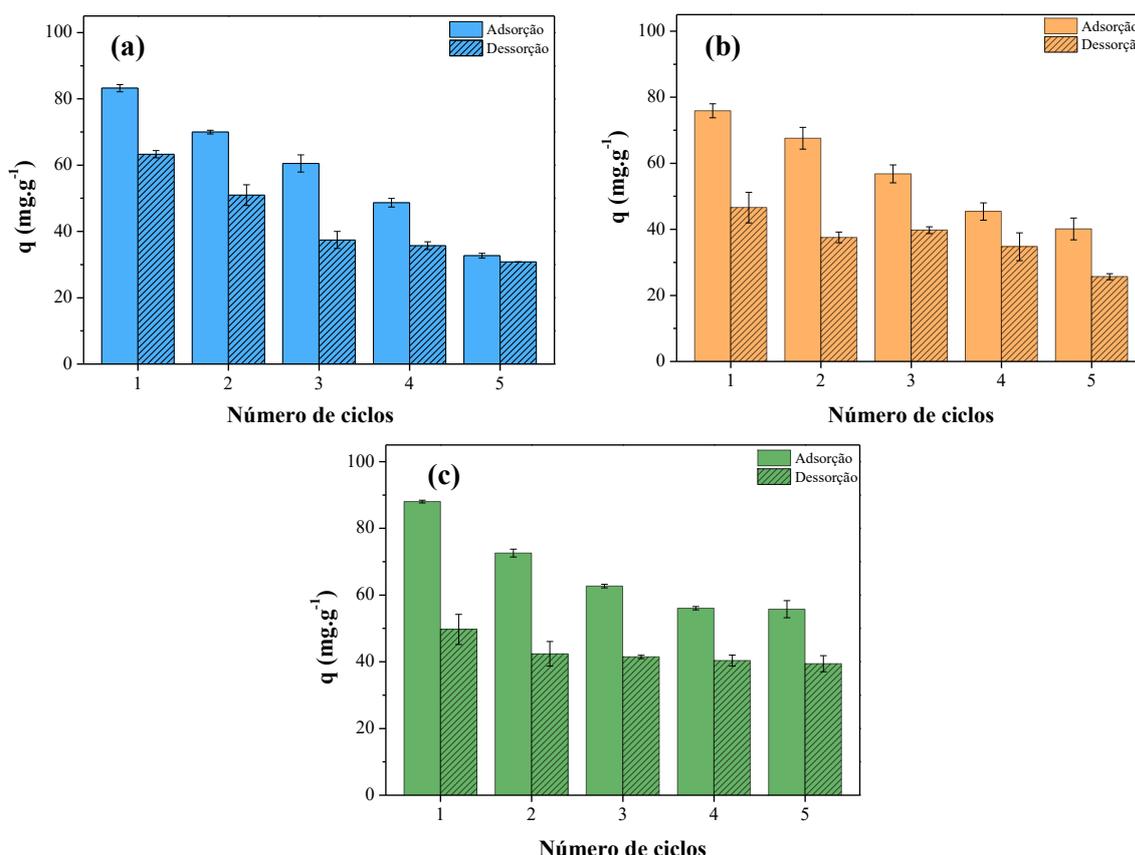
A estabilidade e a possibilidade de reutilizar os materiais adsorventes, em vários ciclos, são fatores importantes a serem considerados para a economia do processo (Das, 2017). Frente a isso, a Figura 5.17 ilustra a capacidade de adsorção e de dessorção em função do número de ciclos realizados.

Apesar do adsorvente poder ser regenerado repetidamente, observa-se que a capacidade de adsorção e a eficiência de regeneração decaem com o aumento no número de ciclos realizados. A diminuição da capacidade adsorptiva do carvão ativado pode ser resultado do acúmulo de adsorbato na superfície do adsorvente e bloqueio do sítio ativo, ocasionado por um processo de dessorção incompleto (Park *et al.*, 2001).

Após o segundo ciclo, as reduções na capacidade de adsorção para todas as soluções testadas foram menores do que a queda inicial entre o primeiro e o segundo ciclos. Além disso, após o primeiro ciclo, a regeneração do adsorvente foi consistente, provavelmente devido ao fato de que a maior parte da adsorção agora estava ocorrendo na superfície externa e os adsorbatos eram fáceis de desalojar. Considerando que o

processo de adsorção em estudo ocorre em multicamadas, é preciso alternativas para remover todas as camadas formadas pelo composto naftênico. Para isso, pode ser necessário aumentar o volume de solução eluente (Cooney *et al.*, 1983), aumentar a agitação e o tempo de regeneração (Das, 2017) ou, ainda, acrescentar mais uma etapa de dessorção, seja ela química ou térmica (Salvador *et al.*, 2015b; Salvador *et al.*, 2015a).

Figura 5.17 – Ciclos de adsorção (50 °C, pH 4 após 15 h de contato) e dessorção (25 °C, pH 13 após 2 h de contato) sobre o carvão ativado C-119 saturado com (a) ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), (b) ácido valérico (AN-2) e (c) ácido ciclohexanoacético (AN-3). Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente, 150 ± 2 rpm, eluente 0,3 M NaOH.

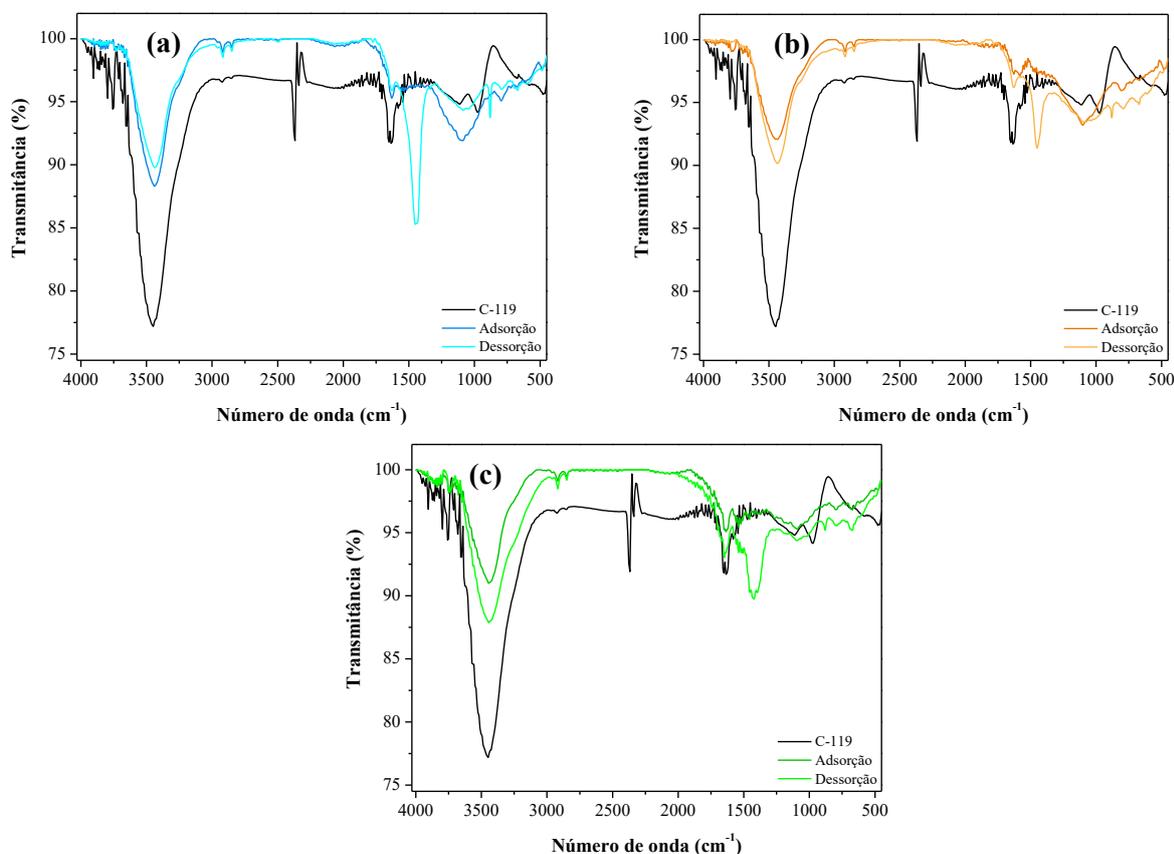


Fonte: Autora (2023).

Para verificar os grupos funcionais na superfície do carvão ativado saturado e regenerado, uma análise de FTIR foi conduzida. Os espectros de FTIR, apresentados na Figura 5.18, revelaram algumas mudanças significativas na natureza dos grupos funcionais após adsorção e regeneração na superfície do carvão ativado.

O pico em 3700 cm^{-1} é indicativo de grupos carboxila na superfície do carvão após a adsorção dos ácidos naftênicos (Niasar *et al.*, 2019). Após a dessorção verifica-se uma redução desse pico, principalmente para o AN-2, que está possivelmente relacionado a facilidade de remoção dessa molécula do poro do adsorvente, corroborando com resultados obtidos nos estudos de dessorção (Seção 5.3.4.4).

Figura 5.18 – Espectros de FTIR do carvão ativado natural e após adsorção (50 °C, pH 4 após 15 h de contato) e dessorção (25 °C, pH 13 após 2 h de contato com 0,3 M NaOH) do ácido (a) ciclohexanocarboxílico (AN-1), (b) valérico (AN-2) e (c) ciclohexanoacético (AN-3). Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente, 150 ± 2 rpm.



Fonte: Autora (2023).

O pico em 3450 cm⁻¹ caracteriza a vibração do grupo hidroxila (-OH) (Rocha, 2006), em 2910 cm⁻¹ está associado à ligação C-H e em 1630 cm⁻¹ corresponde ao estiramento do grupo C=C de grupos aromáticos (Silverstein *et al.*, 1994). Analisando esses três picos, verifica-se um aumento na intensidade durante a adsorção dos ácidos naftênicos. No entanto, a intensidade dos picos reduziu significativamente após o processo de regeneração, indicando que houve remoção desses compostos pelo eluente.

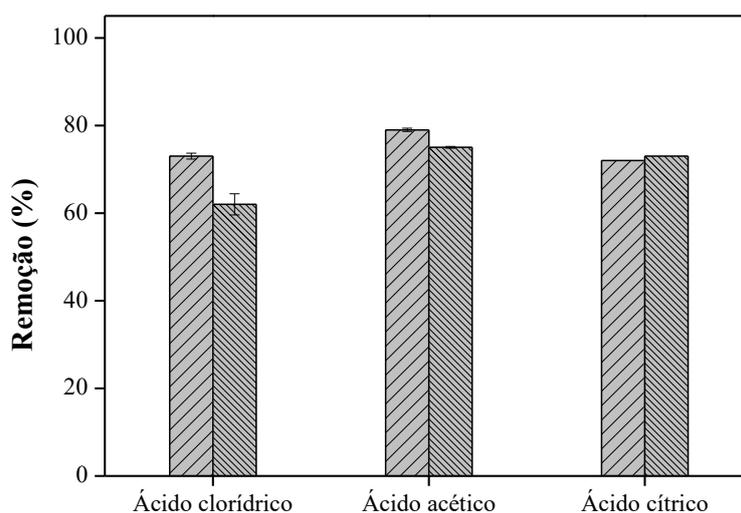
Além disso, verifica-se o aparecimento de um pico entre 1420 a 1500 cm⁻¹ após o processo de regeneração. Essa é uma região em que se encontra, principalmente, as absorções de grupamentos funcionais como hidroxila (-OH), deformações angulares simétricas no plano de -CH₂- e de C-O-H, além de alguns alongamentos de anéis aromáticos (-C=C-) (Stuart, 2004; Solomons *et al.*, 2018). A presença desses grupos após a eluição indica que há resquícios dos ácidos naftênicos e, possivelmente, de solução eluente (NaOH) na superfície do adsorvente. No entanto, embora os picos vistos nos espectros de FTIR sejam representativos de muitas classes diferentes de compostos

orgânicos, todos os ácidos naftênicos estudados apresentaram espectros semelhantes, indicando sua afinidade de remoção por adsorção e o potencial reuso do carvão ativado comercial.

5.3.4.6. Comparação do tipo de ácido para a correção do pH

Devido às dificuldades de armazenamento de ácido clorídrico (HCl) em ambiente *offshore* (OxyChem, 2013), buscou-se avaliar a influência do ácido acético glacial (CH_3COOH) e do ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) para a correção do pH da água produzida. Os ensaios foram realizados com a água produzida sintética monocomponente ($[\text{AN-1}]_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.19.

Figura 5.19 – Comparação da eficiência de remoção de ácido naftênico $[\text{AN-1}]_0 = 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ da água produzida sintética monocomponente utilizando carvão ativado C-119 com diferentes ácidos para a correção do pH. Condições experimentais:  pH 4 ou  pH 5, $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h.



Fonte: Autora (2023).

Sabe-se que a eficiência do processo de adsorção está sujeita ao pH do meio e às características ácido-base da superfície do adsorvente (Dabrowski *et al.*, 2005). Teoricamente, em pHs mais ácidos, o ácido naftênico está menos solúvel na fase aquosa, apresentando carga negativa (Quinlan e Tam, 2015), e o carvão ativado está com a sua superfície carregada positivamente, uma vez que o pH encontra-se menor que o pH_{pcz} (Babić *et al.*, 1999). Segundo Beker *et al.* (2010), carvões ativados que apresentam superfície carregada positivamente potencializam a adsorção de ânions, por isso há remoção significativa do composto em estudo.

Como a superfície do carvão ativado contém muitos grupos funcionais, a dependência do pH pode ser amplamente relacionada ao tipo e estado iônico desses

grupos e também à química dos compostos em solução (Beker *et al.*, 2010). Quando a solução é ajustada com HCl, é disponibilizada uma superfície mais ativa no carvão ativado. Entretanto, no decorrer da adsorção, as interações doador-receptor entre o composto orgânico e os grupos funcionais da superfície do carvão favorecem o aumento do pH da solução, diminuindo, por consequência, a sorção do ácido naftênico.

Quando a solução é ajustada utilizando ácido acético, observa-se um incremento na adsorção do composto orgânico. Esse fenômeno pode estar relacionado ao efeito tamponante do ácido acético (faixa de 3,8 a 5,8 – Petrucci *et al.* (2017)) que mantém o pH da solução estável, fazendo com que a superfície do carvão ativado permaneça positiva e o ácido naftênico menos solúvel na fase aquosa. Resultados similares são observados para o ajuste utilizando ácido cítrico (faixa tamponante de 2,5 a 7,0 – Petrucci *et al.* (2017)), independente do pH inicial da água produzida, confirmando o favorecimento da sorção devido ao efeito tamponante dos ácidos de ajuste. Dessa forma, as amostras para os ensaios utilizando a água produzida real terão o pH ajustado com ácido acético glacial, quando necessário.

5.3.5. Procedimentos experimentais em sistema contínuo

Após analisar o desempenho do carvão ativado C-119 no processo de adsorção dos modelos de ácido naftênico monocomponente em batelada, avaliou-se também o seu desempenho em fluxo contínuo, utilizando uma coluna de leito fixo. A dinâmica de um processo de adsorção contínuo pode ser determinada pela curva de ruptura. Ela fornece informações relevantes sobre os parâmetros-chave para o projeto, operação e otimização do processo de adsorção contínua (Rojas-Mayorga *et al.*, 2015).

As curvas de ruptura do AN-1 foram obtidas em diferentes alturas de leito ($L = 18$ e 20 cm) e vazão de alimentação ($Q = 2,5; 5; 7,5, 10$ e 18 mL·min⁻¹). O adsorvente saturado foi eluído utilizando NaOH (0,3 M) a diferentes vazões de alimentação ($Q = 2,5; 5; 10$ e 15 mL·min⁻¹), em fluxo descendente. A Tabela 5.8 apresenta as variáveis de operação utilizadas em cada experimento e os resultados obtidos.

Tabela 5.8 – Resultados obtidos das curvas de ruptura em diferentes condições operacionais para remoção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) da água produzida monocomponente.

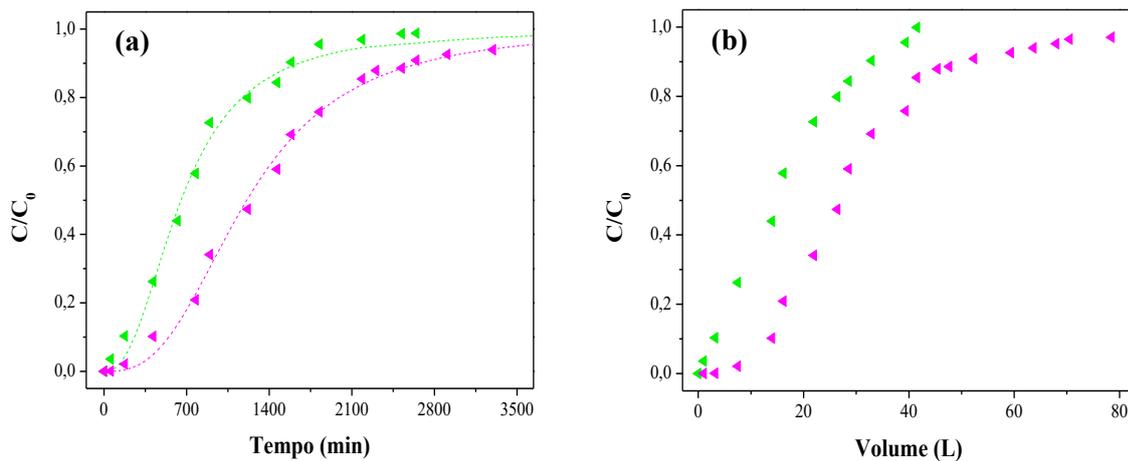
| Parâmetros | Comprimento do leito (L) | | Vazão de alimentação (Q) | | | | Vazão de eluição | | | |
|---|------------------------------|------------|------------------------------|------------|------------|------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| | 18,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| L (cm) | 18,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| Fluxo | ascendente | ascendente | ascendente | ascendente | ascendente | ascendente | descendente | descendente | descendente | descendente |
| L/D | 7,5 | 8,3 | 8,3 | 8,3 | 8,3 | 8,3 | 8,3 | 8,3 | 8,3 | 8,3 |
| D/d _p | 17,8 | 17,8 | 17,8 | 17,8 | 17,8 | 17,8 | 17,8 | 17,8 | 17,8 | 17,8 |
| m (g) | 42,3 | 46,0 | 46,0 | 46,0 | 46,0 | 46,0 | 46,0 | 46,0 | 46,0 | 46,0 |
| ε | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Q (mL·min ⁻¹) | 18,0 | 18,0 | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10,0 | 2,5 | 5,0 | 10,0 | 15,0 |
| u (cm·min ⁻¹) | 4,0 | 4,0 | 0,6 | 1,1 | 1,7 | 2,2 | 0,6 | 1,1 | 2,2 | 3,3 |
| τ (min) | 2,4 | 2,4 | 17,4 | 8,7 | 5,8 | 4,3 | 17,4 | 8,7 | 4,3 | 2,9 |
| t_{rup} (min) | 96,6 | 286,8 | 4243,1 | 2629,9 | 419,0 | 223,8 | - | - | - | - |
| t_e (min) | 2647,0 | 4360,0 | 14720,0 | 9675,0 | 6590,0 | 5760,0 | - | - | - | - |
| V_{rup} (L) | 1,7 | 5,2 | 10,6 | 13,1 | 3,1 | 2,2 | - | - | - | - |
| V_i (L) | 47,6 | 78,5 | 36,8 | 48,4 | 49,4 | 57,6 | - | - | - | - |
| q_{rup} (mg·g ⁻¹) | 96,7 | 113,6 | 92,0 | 86,9 | 54,9 | 36,8 | - | - | - | - |
| q_e (mg·g ⁻¹) | 104,8 | 166,4 | 119,6 | 108,7 | 82,4 | 73,6 | - | - | - | - |
| $q_{m\acute{a}x}$ (mg·g ⁻¹) | 161,2 | 256,1 | 184,0 | 217,3 | 183,1 | 183,9 | - | - | - | - |
| f_{LUB} (%) | 72,2 | 81,8 | 49,1 | 42,5 | 61,6 | 75,9 | - | - | - | - |
| L_{ZTM} (cm) | 26,0 | 32,7 | 19,6 | 17,0 | 24,6 | 30,3 | - | - | - | - |
| Dessorção (%) | - | - | - | - | - | - | 76,2 | 75,4 | 98,4 | 100,0 |

Fonte: Autora (2023).

5.3.5.1. Efeito do comprimento do leito (L)

O comprimento do leito influencia diretamente na exaustão da coluna e quanto maior o seu tamanho maior a área para adsorção, maior o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato e maior a possibilidade do desenvolvimento total do comprimento da zona de transferência de massa (L_{ZTM}) (Naja e Volesky, 2006; Mazur, 2017). A Figura 5.20 apresenta as curvas de ruptura obtidas para a água produzida sintética monocomponente contendo o ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), em dois comprimentos de leito ($L = 18$ cm com 42,3 g de adsorvente e $L = 20$ cm com 46,0 g de adsorvente; $D = 2,4$ cm), mantendo o mesmo *bulk density* ($0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), utilizando carvão ativado.

Figura 5.20 – Curva de ruptura obtida para a remoção de ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) da água produzida sintética monocomponente utilizando carvão ativado C-119 no comprimento do leito de ◀ 18 cm ($L/D = 7,5$) e ▶ 20 cm ($L/D = 8,3$) em função do (a) tempo e (b) volume tratado. Condições operacionais: $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; fluxo ascendente; $D/d_p = 17,8$; $Q = 18 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $u = 4,0 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$; $\varepsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático de Yan.



Fonte: Autora (2023).

A operação das colunas com as alturas de leito de 18 e 20 cm resultaram em uma capacidade de adsorção de 161,2 e 256,1 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Logo, constata-se um aumento na capacidade operacional do adsorvente com o aumento do comprimento do leito, assim como observado por Cruz-Olivares *et al.* (2013) e Mazur *et al.* (2016). O comprimento da zona de transferência de massa (L_{ZTM}) foi de 26,0 cm e 33,1 cm, para o leito de 18 e 20 cm, respectivamente. Dessa forma, para ambos comprimentos de leito, não foi possível obter uma zona de transferência de massa completamente desenvolvida, possivelmente devido à alta vazão de trabalho, que reflete em uma elevada fração de leito não utilizado (f_{LUB} de 72,2% e 83,8%, respectivamente).

Além disso, as curvas de ruptura foram ajustadas aos modelos matemáticos descritos na Tabela 2.8, para previsão do processo. Verifica-se na Tabela 5.9 que apenas o modelo de Yan apresenta boa correlação com os dados experimentais, podendo ser utilizado para a otimização do processo de adsorção contínuo dos ácidos naftênicos sobre o carvão ativado C-119.

Tabela 5.9 – Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados por Bohart-Adams, Thomas e Yan para predizer a curva de ruptura do AN-1 no carvão ativado C-119 variando o comprimento do leito.

| Modelos | Parâmetros | Comprimento leito | |
|--------------|---|-------------------|---------------|
| | | 18 cm | 20 cm |
| Bohart-Adams | q (mg·g ⁻¹) | 429,68 | 1229,56 |
| | k_{BA} (L·min ⁻¹ ·mg ⁻¹) | 0,001 | 0,001 |
| | N_0 (mg·L ⁻¹) | 0,617 | 3,909 |
| | v (cm·min ⁻¹) | 0,630 | 3,990 |
| | R^2 | 0,978 | 0,989 |
| Thomas | q (mg·g ⁻¹) | 229,28 | 420,41 |
| | k_{TH} (L·min ⁻¹ ·mg ⁻¹) | 0,001 | 0,001 |
| | R^2 | 0,980 | 0,988 |
| Yan | q (mg·g ⁻¹) | 140,60 | 236,82 |
| | b (L ⁻¹) | 11,77 | 21,79 |
| | a | 2,440 | 2,770 |
| | R^2 | 0,991 | 0,997 |

Fonte: Autora (2023).

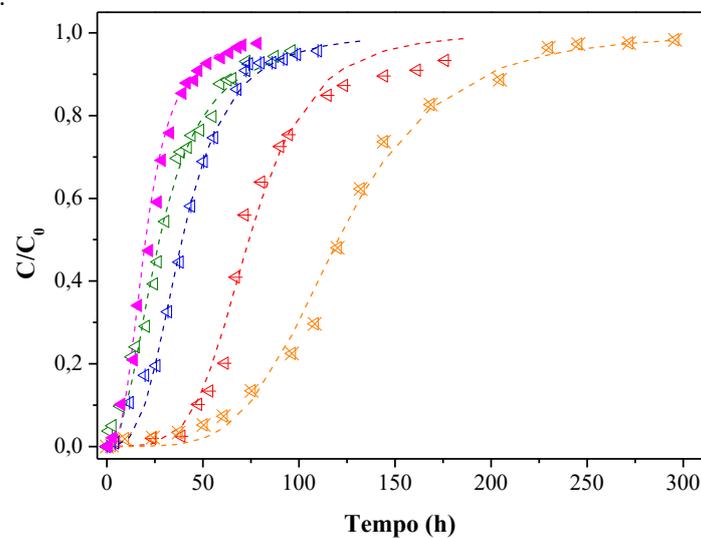
Verifica-se ainda, pela Figura 5.20(b), que foi possível tratar um maior volume de afluente com o aumento do leito, considerando uma vazão linear de 4,0 cm·min⁻¹. Logo, utilizando-se a altura de leito de 20 cm, propôs-se avaliar o efeito da vazão na saturação do leito adsorvente.

5.3.5.2. Efeito da vazão na saturação do leito

Frente ao observado, manteve-se constante a altura do leito em 20 cm e variou a vazão de alimentação. A Figura 5.21 apresenta o comportamento da curva de ruptura, experimental e previsto pelo modelo de Yan, com a variação da vazão de alimentação. O comprimento da zona de transferência de massa (L_{ZTM}) foi de 16,9; 17,0; 24,6; 30,3 e 33,1 cm para as vazões de 2,5; 5; 7,5; 10 e 18 mL·min⁻¹, respectivamente. Como a altura

do leito foi mantida constante e igual a 20 cm, verifica-se que em vazões mais baixas a zona de transferência de massa foi completamente desenvolvida dentro da coluna, mas ultrapassou o comprimento do leito nas vazões acima de $7,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Quando o L_{ZTM} é maior que o comprimento do leito significa que a região de troca não está totalmente desenvolvida dentro da coluna e, conseqüentemente, as moléculas de AN-1 deixam a coluna antes do equilíbrio ser atingido (Mazur, 2017; Patel, 2019).

Figura 5.21 – Curva de ruptura obtida para a remoção de ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) da água produzida sintética monocomponente utilizando carvão ativado C-119 variando as vazões de alimentação de \times 2,5; \triangleleft 5; \triangleleft 7,5; \triangleleft 10 e \blacktriangleleft 18 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Condições operacionais: $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; fluxo ascendente; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático de Yan.



Fonte: Autora (2023).

Pode-se observar que a capacidade de operação da coluna diminui com o aumento da vazão, o que é atribuído a um tempo de contato insuficiente entre as moléculas de AN-1 e o adsorvente, diminuindo a difusão do soluto nos poros do material. Além disso, em vazões mais baixas, a distribuição hidráulica no leito pode ser defasada, enquanto que em vazões mais altas, os efeitos cinéticos podem afetar o processo de adsorção resultando, em ambos os casos, em diminuição da qualidade da água tratada (Mazur *et al.*, 2017).

Por isso, visando manter um bom aproveitamento do processo de saturação, a vazão de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi selecionada para os ensaios subsequentes, por apresentar bom desempenho operacional. Além disso, observa-se na Tabela 5.10 que o modelo de Yan foi capaz de prever as curvas de ruptura nas diferentes vazões iniciais, com boa correlação aos dados experimentais, podendo ser utilizado como uma ferramenta adequada para a previsão do processo de adsorção contínuo.

Tabela 5.10 – Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados por Yan, Thomas e Bohart-Adams para prever a curva de ruptura do AN-1 no carvão ativado C-119 variando a vazão de alimentação.

| Modelo | Parâmetros | Vazão de alimentação (mL·min ⁻¹) | | | | |
|--------------|---|--|--------|--------|--------|---------|
| | | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10,0 | 18,0 |
| Yan | q (mg·g ⁻¹) | 193,12 | 202,13 | 191,57 | 173,28 | 140,60 |
| | b (L ⁻¹) | 18,28 | 22,18 | 17,60 | 16,40 | 11,77 |
| | a | 4,86 | 4,63 | 3,21 | 2,26 | 2,40 |
| | R^2 | 0,9950 | 0,9945 | 0,9930 | 0,9907 | 0,9913 |
| Thomas | q (mg·g ⁻¹) | 330,71 | 401,46 | 331,38 | 322,87 | 229,28 |
| | k_{TH} (L·min ⁻¹ ·mg ⁻¹) | 0,0014 | 0,0011 | 0,0008 | 0,0007 | 0,00099 |
| | R^2 | 0,8501 | 0,8718 | 0,7994 | 0,7813 | 0,9802 |
| Bohart-Adams | q (mg·g ⁻¹) | 112,48 | 248,29 | 348,05 | 438,21 | 429,68 |
| | k_{BA} (L·min ⁻¹ ·mg ⁻¹) | 0,0008 | 0,0004 | 0,0005 | 0,0004 | 0,001 |
| | N_0 (mg·L ⁻¹) | 0,11 | 0,24 | 0,34 | 0,43 | 0,6165 |
| | v (cm·min ⁻¹) | 0,90 | 0,73 | 0,30 | 0,36 | 0,63 |
| | R^2 | 0,9588 | 0,9667 | 0,8625 | 0,8500 | 0,9782 |

Fonte: Autora (2023).

5.3.5.3. Efeito da vazão na eluição do leito

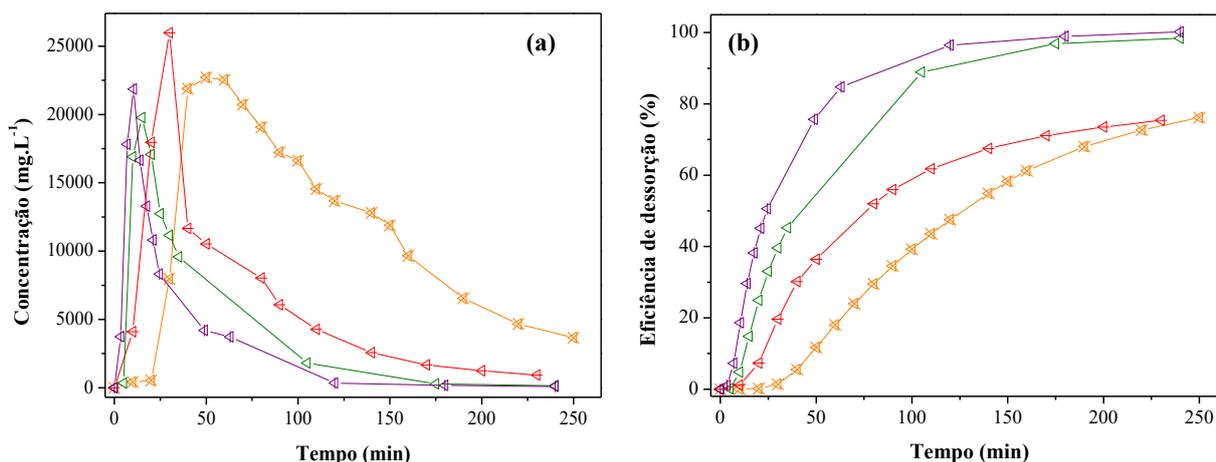
Após finalizado cada ciclo de saturação, procedeu-se a eluição do leito, visando avaliar o comportamento da coluna para utilização em vários ciclos. As curvas de eluição foram obtidas em diferentes vazões (2,5 a 15 mL·min⁻¹), a fim de reduzir a quantidade de eluente e o tempo necessário para essa etapa. Utilizou-se as colunas saturadas, eluindo-as na mesma vazão de saturação, com exceção da curva de eluição de 15 mL·min⁻¹, que foi obtida para a coluna saturada com a vazão de 7,5 mL·min⁻¹.

A eluição foi realizada no contrafluxo, visando utilizar um menor volume de eluente, uma vez que as camadas que estão menos saturadas serão as primeiras a serem eluídas, evitando assim que as moléculas da ácido adsorvidas no início da coluna sejam empurradas através de todo o leito (DARDEL e ARDEN, 2005). A Figura 5.22 mostra as curvas de eluição obtidas.

O perfil da curva de eluição apresenta um pico de concentração, observado na fase inicial de operação, seguido por uma cauda prolongada. Quanto maior a vazão de eluente, mais rápido esse pico é observado. Além disso, verifica-se que o aumento da

eficiência de eluição é diretamente proporcional ao aumento da vazão, sendo possível regenerar completamente o leito em, aproximadamente, 200 min utilizando 10 ou 15 mL·min⁻¹.

Figura 5.22 – Curva de eluição da coluna empacotada com carvão ativado C-119 (previamente saturada com água produzida monocomponente [AN-1] = 500 mg·L⁻¹) em diferentes vazões de operação analisando (a) concentração de ácido naftênico e (b) eficiência de dessorção. Condições operacionais: fluxo descendente; eluente = 0,3 M de NaOH; $L = 20$ cm; $m = 46$ g; $\varepsilon = 0,48$. \otimes 2,5 mL·min⁻¹; \triangleleft 5 mL·min⁻¹; \triangleleft 10 mL·min⁻¹; \triangleleft 15 mL·min⁻¹.



Fonte: Autora (2023).

Devido à proximidade da eficiência de dessorção obtida para as vazões de 10 e 15 mL·min⁻¹, selecionou-se para os ensaios subsequentes a vazão de 10 mL·min⁻¹, uma vez que haverá menor gasto de solução eluente, no mesmo tempo de operação.

5.3.6. Procedimentos numéricos

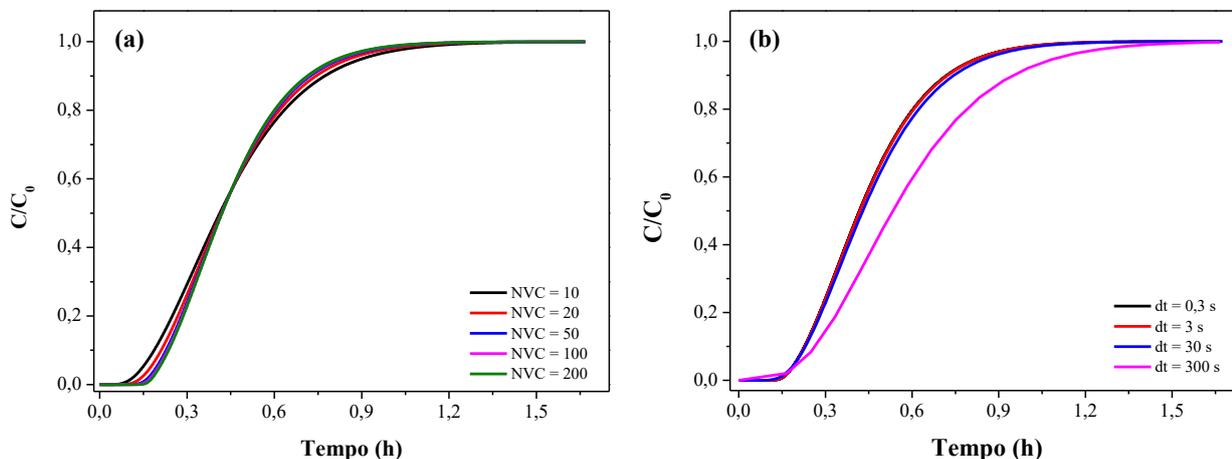
O algoritmo proposto no Capítulo 3 foi utilizado para simular o processo de adsorção em uma coluna de leito fixo empacotada com carvão ativado. Cabe ressaltar que o código foi implementado com a isoterma de Sips, uma vez observada inconsistência numérica com a isoterma de BET durante as simulações. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

5.3.6.1. Teste de malha computacional e passo de tempo

A simulação numérica tem por finalidade determinar o perfil de concentração do contaminante independente do intervalo de tempo, posição ao longo da altura da coluna ou do raio da partícula. Por isso, é viável avaliar a influência da malha computacional e

do passo de tempo estabelecidos para tal. A Figura 5.23 apresenta as curvas obtidas para o composto glicose, utilizando os parâmetros reportados por Zhou *et al.* (2013).

Figura 5.23 – Curva de ruptura da glicose ao longo da altura da coluna, para uma vazão de alimentação de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ avaliando-se (a) diferentes números de volumes de controle (NVC) na malha computacional e (b) diferentes passos de tempo (dt).



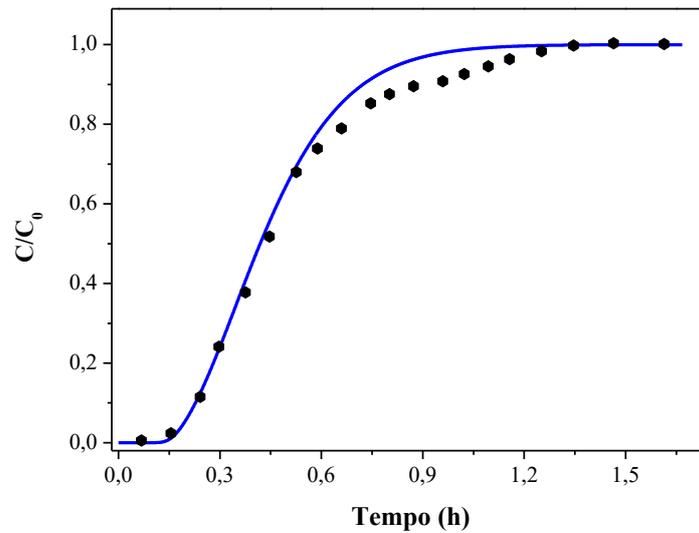
Fonte: Autora (2023).

Verifica-se na Figura 5.23(a) que, à medida que aumenta o número de volumes de controle (NVC), a malha computacional torna-se mais refinada e independe da quantidade de volumes de controle utilizados. Com essa avaliação, definiu-se a malha com 50 volumes para representar o sistema, visto que há menor esforço computacional para obtenção dos resultados da curva de ruptura. Quanto ao passo de tempo (dt), observa-se na Figura 5.23(b) que, para dt menores que 3 s, a curva de ruptura não é influenciada significativamente pelo passo de tempo. Entretanto, para passos de tempo maiores, há alteração no comportamento da curva de ruptura e instabilidade numérica. Dessa forma, adotou-se o passo de tempo de 3 s para garantir estabilidade na solução numérica proposta.

5.3.6.2. Validação e Resultados

Para validar o modelo matemático e o algoritmo numérico propostos no Capítulo 3, resolveu-se as equações para descreverem o processo de adsorção de glicose em uma coluna de leito fixo, conforme dados da literatura. A Tabela 4.9 apresenta os parâmetros experimentais necessários para a simulação, reportados por Zhou *et al.* (2013). Para a solução utilizou-se uma malha com 50 volumes de controle e passo de tempo de 3 s. A Figura 5.24 apresenta o resultado obtido.

Figura 5.24 – Curva de ruptura da glicose obtida pelos dados experimentais de Zhou *et al.* (2013) (símbolos) e por simulação numérica (linha).



Fonte: Autora (2023).

Pode-se observar que o resultado da simulação numérica apresenta boa concordância com os resultados experimentais obtidos pelos autores, indicando que o modelo matemático utilizado e a simulação numérica empregada representam adequadamente o real processo de adsorção da glicose. O erro obtido em relação aos resultados experimentais foi de 11,80%. Tal resultado permite que outros cenários sejam simulados, com maior agilidade e confiabilidade, utilizando a isoterma de Sips.

Após validação do modelo matemático, aplicou-se a análise numérica aos dados experimentais obtidos para a adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), em diferentes vazões. A Tabela 5.11 apresenta as condições e os parâmetros utilizados para a previsão das curvas de ruptura, utilizando os parâmetros cinéticos e de equilíbrio determinados experimentalmente neste trabalho. A isoterma de Sips foi utilizada para descrever os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente.

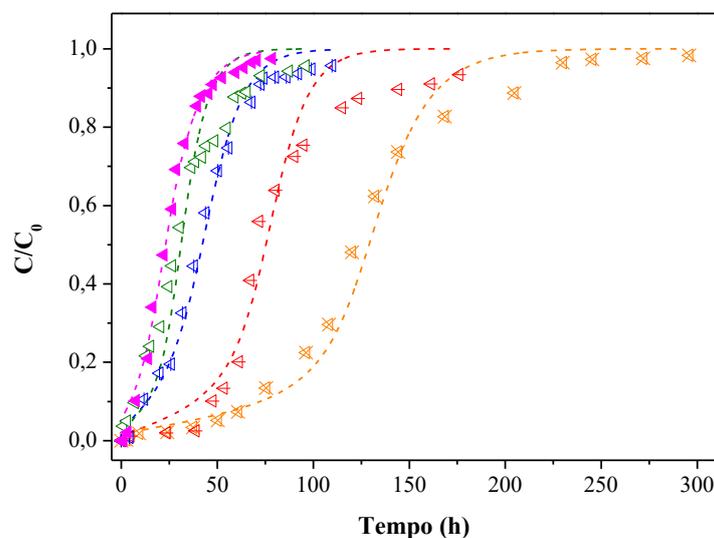
Tabela 5.11 – Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura do AN-1.

| Parâmetros | | | Parâmetros | | |
|-----------------|-------------------------|---------|------------|--|----------------------|
| Parâmetros | | Valores | Parâmetros | | Valores |
| C_{in} | (mg·L ⁻¹) | 500 | k | (adimensional) | $6,10 \cdot 10^{-5}$ |
| Q | (mL·min ⁻¹) | 5 | $q_{máx}$ | (mg·g ⁻¹) | 184 |
| L | (cm) | 20 | D_L | (m ² ·s ⁻¹) | $1,35 \cdot 10^{-6}$ |
| m | (g) | 46 | k_f | (m·s ⁻¹) | $7,62 \cdot 10^{-5}$ |
| d_c | (cm) | 2,5 | α_1 | (mg·g ⁻¹)·(mg·L ⁻¹) ^{-β_1} | 120,03 |
| d_p | (mm) | 1,295 | α_2 | (mg·L ⁻¹) ^{-β_2} | 0,306 |
| ρ_s | (g·cm ⁻³) | 0,98 | β_1 | (adimensional) | 0,5675 |
| ε_L | (adimensional) | 0,48 | β_2 | (adimensional) | 0,5955 |

Fonte: Autora (2023).

Assim como observado na validação com os dados da literatura, o resultado da simulação obtido na Figura 5.25 apresenta conformidade com os resultados experimentais da remoção do AN-1 na coluna de leito fixo em todas as vazões, com erro máximo de 17,04% para a vazão de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 5.25 – Curva de ruptura experimental e numérica do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) da água produzida sintética monocomponente utilizando carvão ativado C-119, em diferentes vazões de alimentação: \times 2,5; \triangleleft 5; \triangleleft 7,5; \triangleleft 10 e \blacktriangleleft 18 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Condições experimentais: $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; fluxo ascendente; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linha pontilhada – simulação numérica.



Fonte: Autora (2023).

Dessa forma, torna-se possível realizar simulações para maior agilidade do processo, em diferentes condições, utilizando a isoterma de Sips.

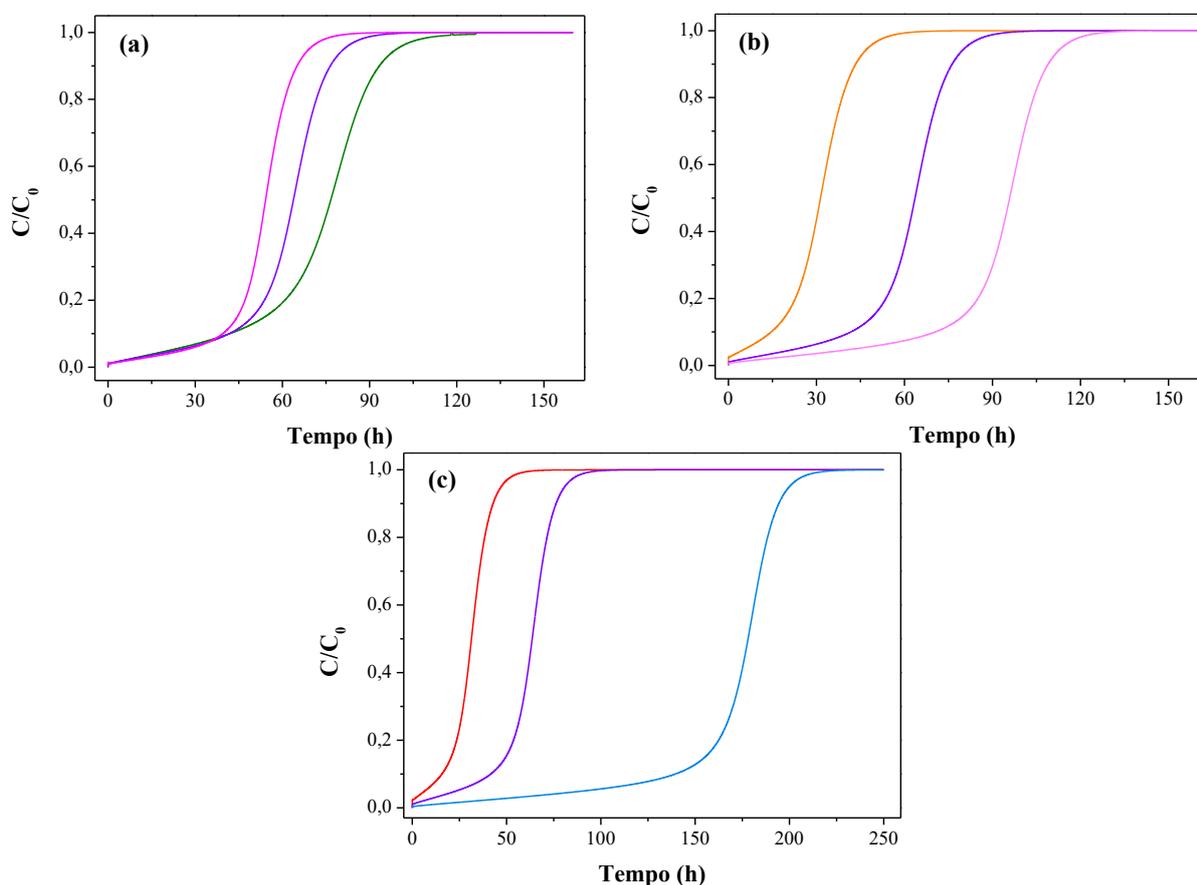
5.3.6.3. Curvas de rupturas numéricas

Para verificar a sensibilidade das variáveis do processo na capacidade de adsorção do AN-1, realizou-se algumas simulações com modificações nas condições operacionais (conforme Tabela 4.10), obtendo-se novas curvas de ruptura. A Figura 5.26 apresenta os resultados obtidos para o efeito da concentração de alimentação na coluna de adsorção, a influência de diferentes alturas do leito e a influência do diâmetro da coluna no processo de adsorção do AN-1.

Pode-se observar na Figura 5.26(a) que, quanto maior a concentração de AN-1 na alimentação, ocorre um deslocamento da curva de ruptura para a esquerda, demonstrando que a saturação do leito é mais rápida. Tal fato deve-se a maior quantidade

de moléculas de AN-1 presentes na corrente de alimentação, que ocupa os sítios ativos disponíveis no adsorvente mais rapidamente quando comparado à situação de menor concentração de alimentação, diminuindo o tempo de ruptura (Díaz-Blancas *et al.*, 2020). Além disso, observa-se na Tabela 5.12 que, em todos os casos, o L_{ZTM} foi menor que o comprimento do leito, indicando que a zona de troca foi totalmente desenvolvida e que houve um melhor aproveitamento do adsorvente. O f_{LUB} foi de 61,1%, 43,3% e 42,0% para as concentrações de 400, 500 e 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 5.26 – Simulação das curvas de ruptura do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1) sobre o carvão ativado C-119, em diferentes (a) concentrações iniciais de alimentação (— 400 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; — 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; — 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3$ s; $Q = 5$ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $L = 20$ cm; $D = 2,4$ cm; $m = 46$ g; $\varepsilon = 0,48$; (b) altura do leito (— 10 cm; — 20 cm; — 30 cm). Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3$ s; $Q = 5$ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 500$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $D = 2,4$ cm; $\varepsilon = 0,48$; e (c) diâmetro do leito (— 1,7 cm; — 2,4 cm; — 4,0 cm). Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3$ s; $Q = 5$ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 500$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $L = 20$ cm; $\varepsilon = 0,48$.



Fonte: Autora (2023).

Em adição, tem-se que quanto menor a concentração de entrada, maior o volume de efluente tratado. Considerando estes resultados, verifica-se o quão robusto é este processo para tratar diferentes concentrações iniciais de efluente e, dependendo a estratégia de tratamento adotada, como combinação de processos, pode-se obter um

efluente com menor quantidade de poluente, aumentando o tempo de ruptura e o volume de solução tratada.

Tabela 5.12 – Resultados obtidos nas simulações numéricas das curvas de ruptura do AN-1 em diferentes condições operacionais, calculados até o ponto de ruptura de $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Condições utilizadas: $NVC = 50$; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $\varepsilon = 0,48$.

| AN-1 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | L (cm) | D (cm) | m (g) | L/D | L/d_p | D/d_p | t_{rup} (h) | V_{rup} (L) | q_{rup} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | f_{LUB} (%) | L_{ZTM} (cm) |
|---|----------|----------|---------|-------|---------|---------|---------------|------------------|--|------------------|-------------------|
| 400 | 20 | 2,4 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 17,8 | 29,8 | 8,9 | 72,0 | 61,1 | 15,6 |
| 500 | 20 | 2,4 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 17,8 | 27,3 | 8,2 | 83,8 | 43,6 | 17,4 |
| 600 | 20 | 2,4 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 17,8 | 24,9 | 7,5 | 92,8 | 42,0 | 18,4 |
| 500 | 10 | 2,4 | 23,0 | 5,2 | 74,1 | 17,8 | 7,2 | 2,2 | 44,2 | 77,1 | 15,4 |
| 500 | 20 | 2,4 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 17,8 | 27,3 | 8,2 | 83,8 | 43,6 | 17,4 |
| 500 | 30 | 2,4 | 69,0 | 12,5 | 222,2 | 17,8 | 49,8 | 14,9 | 101,9 | 48,1 | 28,8 |
| 500 | 20 | 1,7 | 44,5 | 11,8 | 148,1 | 12,6 | 8,3 | 2,5 | 26,2 | 73,8 | 29,5 |
| 500 | 20 | 2,4 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 17,8 | 27,3 | 8,2 | 83,8 | 43,6 | 17,4 |
| 500 | 20 | 4,0 | 246,3 | 5,0 | 148,1 | 29,6 | 103,2 | 31,0 | 59,2 | 42,0 | 16,8 |

Fonte: Autora (2023).

Além da concentração do soluto ser um parâmetro imprescindível para o desempenho do processo de adsorção, a altura do leito e o diâmetro da coluna são fundamentais, pois estão relacionados a quantidade de carvão ativado que preenche a coluna de adsorção (Luz, 2012). Dessa forma, mantendo-se a concentração inicial de AN-1 em $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e variando a altura do leito, no mesmo *bulk density* ($0,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), observa-se, na Figura 5.26(b), que quanto maior for a altura do leito utilizada, maior é o tempo para saturação do adsorvente e um maior volume de efluente pode ser tratado (Tabela 5.12), devido a maior quantidade de sítios ativos disponíveis, relacionada a maior massa de adsorvente, e ao aumento do tempo de residência, que possibilita o desenvolvimento completo da zona de transferência de massa (Mazur *et al.*, 2016).

Para a altura do leito de 10 cm, observa-se que o comprimento da coluna é insuficiente para desenvolver completamente a L_{ZTM} , resultando em um f_{LUB} de 77,1% e indicando que o efluente sai da coluna antes que o equilíbrio seja alcançado (Mazur *et al.*, 2017). No entanto, para a altura de 20 cm ou 30 cm, a coluna apresenta condições adequadas de operação, com L_{ZTM} menor que o comprimento do leito e f_{LUB} menor que 49%.

Mantendo-se a altura do leito em 20 cm observa-se que quando há variação no diâmetro da coluna, conforme mostra a Figura 5.26(c), ocorre um deslocamento da curva

para a direita, resultando no aumento do tempo de saturação da coluna com o aumento do diâmetro. Isso ocorre porque a coluna comportará uma maior quantidade de adsorvente no mesmo *bulk density* ($0,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), disponibilizando assim mais sítios ativos para ocupação e um maior tempo de residência para a solução de AN-1, o que resulta em maiores volumes de efluente tratado, conforme apresentado na Tabela 5.12. Observa-se ainda que o L_{ZTM} é maior que o comprimento do leito apenas para o diâmetro de 1,7 cm, demonstrando que o tratamento nestas condições é inviável, visto que o efluente deixa a coluna antes de alcançar o equilíbrio.

Dentre os resultados de simulação obtidos, a condição que permite tratar o maior volume de efluente (31 L) até o ponto de ruptura ($29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e possibilita um melhor desempenho do processo ($f_{LUB} = 42\%$ e $L_{ZTM} = 16,8 \text{ cm}$) apresenta comprimento de leito de 20 cm e diâmetro de leito de 4,0 cm para o tratamento de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AN-1 em até 103,2 h.

A partir desses testes numéricos, nota-se que é possível determinar as melhores condições e dimensões para a coluna de adsorção, apenas com a utilização dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos experimentalmente, evitando a condução de longos e onerosos procedimentos para sua ampliação de escala (*scale-up*). Além disso, verifica-se na Tabela 5.12 que em todas as condições simuladas e apresentadas, manteve-se os parâmetros geométricos ($L/D \geq 5$, $D/dp \geq 12-30$, $L/dp \geq 50-150$) dentro da faixa recomendada pela literatura, o que minimiza os efeitos de dispersão, mantém um bom comportamento hidrodinâmico e evita a distribuição incorreta do fluxo durante a ampliação de escala (Fogler, 2016).

5.4. CONCLUSÃO

Os carvões ativados estudados atuaram como bons adsorventes para a remoção de ácido naftênico da água produzida sintética, destacando-se o carvão ativado M-2238 e o C-119. Contudo, apesar de apresentarem capacidade de adsorção muito similar, observou-se que o carvão ativado C-119 apresentou maior porcentagem de adsorção do AN-1 com a variação do pH, independentemente da temperatura de operação avaliada. Os grupos funcionais presentes na superfície desse adsorvente, como grupos nitrogenados e ácidos carboxílicos, podem ser os responsáveis pelo desempenho obtido.

O pH do meio apresenta forte influência na eficiência de adsorção, sendo inversamente proporcional à remoção do ácido naftênico. Em contrapartida, a variação

da temperatura não é significativa na faixa avaliada, o que permite maior flexibilidade e menos gasto energético no processo. Além disso, verificou-se que a concentração inicial do contaminante também altera a velocidade de adsorção. Em baixas concentrações os sítios ativos disponíveis adsorvem rapidamente as moléculas, mas, com o aumento da concentração, essas moléculas precisam se difundir para os locais mais internos do adsorvente, acarretando em uma redução na sua velocidade de adsorção.

Avaliando os três modelos de ácidos naftênicos estudados, verificou-se que a capacidade máxima de adsorção (em pH 4) é favorecida com a diminuição da solubilidade e da polaridade, assim como pelo aumento da massa molar de cada ácido, seguindo a ordem AN-3 > AN-1 > AN-2. Além disso, a isoterma de BET, que considera a adsorção em multicamadas, foi capaz de descrever o equilíbrio do sistema para todos os modelos de ácido naftênico, sendo a cinética de adsorção governada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, em que uma molécula de ácido naftênico ocupa o sítio ativo do adsorvente através de uma ligação química (primeira camada de adsorção). O tempo mínimo de contato para o equilíbrio foi de 6 h, com a velocidade de adsorção inversamente relacionada ao diâmetro médio das moléculas.

No processo de eluição, o equilíbrio foi alcançado após 2 h de contato com a solução aquosa de 0,3 M NaOH, desorvendo aproximadamente 75% do AN-1, 65% do AN-2 e do 76% do AN-3, ambos seguindo o modelo cinético de segunda ordem. Analogamente ao processo de adsorção, observa-se que quanto maior a molécula de ácido naftênico, menor a velocidade com que ela é removida dos poros do adsorvente, devido à sua penetração profunda nos poros. Já avaliando o reuso do material, observou-se que a capacidade de adsorção diminui, aproximadamente, 26% entre o primeiro e o terceiro ciclo de reuso para todos os ácidos naftênicos. Este fato pode ser resultado do acúmulo de adsorbato na superfície do adsorvente que, devido à quimissorção das moléculas, não foi removido completamente na regeneração do carvão ativado.

Os ensaios em coluna de leito fixo foram importantes para a compreensão do processo de adsorção em sistema contínuo e para a identificação de parâmetros que influenciam na adsorção contínua do AN-1. A capacidade operacional do sistema aumenta com o aumento do comprimento do leito e com o decréscimo da vazão, devido ao tempo de contato suficiente entre as moléculas de AN-1 e o adsorvente. A vazão de 5 mL·min⁻¹ permitiu bom desempenho operacional, com zona de transferência de massa totalmente desenvolvida dentro da coluna e boa qualidade da água tratada durante longo período. Observou-se ainda que o modelo matemático de Yan pode ser utilizado como

uma ferramenta adequada para a representação do processo de adsorção em coluna de leito fixo.

Avaliando a dessorção de cada coluna, em diferentes vazões, verificou-se que quanto maior a vazão do eluente maior é a eficiência de eluição. Dessa forma, foi possível regenerar completamente o leito com a vazão de $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em, aproximadamente, 200 min. Entretanto, devido à proximidade da eficiência de dessorção obtida com a vazão $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, essa última foi selecionada pois permite menor gasto de solução eluente no mesmo tempo de operação.

Quanto a análise numérica, os resultados obtidos foram validados por meio da comparação de resultados experimentais obtidos na literatura para adsorção de glicose, apresentando erro máximo de 11,8%. Esses resultados demonstram a boa precisão da modelagem proposta para prever o perfil de concentração do composto removido por adsorção em leito fixo. Após validação do algoritmo numérico, comparou-se os resultados numéricos aos dados experimentais da remoção do AN-1 na coluna de leito fixo. Obteve-se boa concordância entre os resultados numéricos e experimentais, com erro máximo de 17,04%. Dessa forma, torna-se possível realizar simulações para maior agilidade do processo, em diferentes condições.

Por fim, avaliando-se a sensibilidade dos parâmetros operacionais por meio da simulação numérica, verifica-se que a concentração de alimentação, a altura do leito e o diâmetro da coluna apresentam grande influência no tempo de ruptura da curva. Dessa forma, pode-se afirmar que quanto menor for a concentração de soluto, maior a altura do leito e/ou maior o diâmetro da coluna, uma maior quantidade de soluto será adsorvida e maior será o tempo de ruptura, implicando em um maior volume de efluente tratado. Das simulações realizadas, a condição que permite tratar o maior volume de efluente (31 L) até o ponto de ruptura ($29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e possibilita um melhor desempenho do processo ($f_{LUB} = 42\%$ e $L_{ZTM} = 16,8 \text{ cm}$), apresenta comprimento de leito de 20 cm e diâmetro de leito de $4,0 \text{ cm}$, tratando $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AN-1 em $103,2 \text{ h}$, com a capacidade de adsorção até este ponto de $59,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Portanto, o adsorvente utilizado neste trabalho mostrou-se eficiente na adsorção dos ácidos naftênicos, em batelada e em contínuo, principalmente do AN-1 que representa os compostos do teor de óleos e graxas (TOG) da água produzida. Além disso, destaca-se a relevância deste estudo, principalmente com as simulações numéricas, que podem auxiliar no avanço da TRL e demonstram-se extremamente relevantes para a indústria petrolífera.

6. APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DA CASCA DE COCO PARA REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS PRESENTES EM MATRIZ SINTÉTICA DE ÁGUA PRODUZIDA MULTICOMPONENTE EM SISTEMA BATELADA E CONTÍNUO

6.1. INTRODUÇÃO

O carvão ativado tem sido amplamente utilizado como adsorvente para a separação e recuperação dos mais diversos tipos de adsorbatos, pois é considerado como uma alternativa promissora e de baixo custo para o tratamento de efluentes (Bansal e Goyal, 2005; Nahil e Williams, 2010; Çeçen e Aktaş, 2012; Ledesma *et al.*, 2014). Contudo, a grande maioria dos trabalhos avalia sua capacidade para a remoção de um composto em particular (como uma solução pura de apenas um contaminante), desconsiderando os efeitos sinérgicos ou competitivos ocasionados pela presença simultânea de diferentes adsorbatos nos sistemas reais (Yousef *et al.*, 2020). Logo, estudar os sistemas multicomponentes é fundamental para compreender os sistemas reais (Nascimento *et al.*, 2014b).

Em um sistema multicomponente, inúmeras substâncias estão presentes na fase fluída competindo pelos sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente (Worch, 2012; Nascimento *et al.*, 2014a). Neste caso, a descrição do equilíbrio de adsorção se torna complexa, sendo necessário o uso de modelos matemáticos capazes de analisar as diferentes interações entre os componentes da matriz e as características físicas e químicas do adsorvente, bem como as dos adsorbatos de interesse (Luz *et al.*, 2013a). Apenas um trabalho foi encontrado na literatura avaliando a adsorção de três diferentes modelos de ácido naftênico sobre carvão ativado granulado (Martinez-Iglesias *et al.*, 2015). O estudo avaliou a interação dos ácidos em um sistema ternário, em batelada, apenas para o processo de adsorção. No entanto, para permitir a aplicação do processo em escala industrial, é importante obter informações dos sistemas multicomponentes, no processo de adsorção e dessorção, utilizando o processo contínuo.

O processo contínuo, operado em colunas de leito fixo, é o sistema de adsorção mais empregado nas indústrias de tratamento de efluentes para processos de separação e purificação de poluentes (de Franco *et al.*, 2018). Consiste em um sistema dinâmico, no qual o tempo de contato necessário para adsorção varia com a velocidade do fluido e a altura do leito. Nesta situação, o equilíbrio dinâmico é reestabelecido continuamente

conforme o contato do adsorvente com a solução de alimentação (Rajagopal e Kapoor, 2001). É através das curvas de ruptura que se obtém informações sobre as dimensões da coluna, massa de adsorvente e os efeitos da vazão de entrada (Radhika *et al.*, 2018), sendo então utilizadas como parâmetro inicial para avaliar as condições operacionais adequadas na remoção dos contaminantes.

No entanto, apesar de ser uma técnica amplamente estudada e que apresenta resultados promissores, praticamente nenhuma aplicação industrial vem sendo realizada em plataformas, uma vez que inúmeras questões técnicas devem ser abordadas antes de uma nova tecnologia atingir níveis satisfatórios de maturidade tecnológica (TRL). Um recurso extremamente útil e necessário para realizar a ampliação de escala desse processo é a modelagem e simulação numérica (Treybal, 1980) com modelos fenomenológicos que auxiliam na compreensão e previsão de respostas em sistemas altamente complexos de *scale-up*.

Com base nessas considerações, o objetivo principal deste capítulo foi investigar, experimental e numericamente, a adsorção e dessorção multicomponente (binária e ternária) de ácidos naftênicos presentes na água produzida sintética utilizando carvão ativado da casca de coco. A capacidade máxima de adsorção foi avaliada em sistema batelada e também em coluna de leito fixo, para obter a capacidade de operação, razão de eluição e dados de regeneração, importantes para realização das simulações numéricas em diferentes condições de operação.

6.2. MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais, métodos analíticos e procedimentos experimentais utilizados nesta seção foram relatados anteriormente no Capítulo 4. O preparo da água produzida sintética multicomponente foi descrito em detalhes na Seção 4.2. A Seção 4.5 apresenta em detalhes as condições operacionais adotadas e a Seção 4.6 apresenta as condições numéricas utilizadas.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

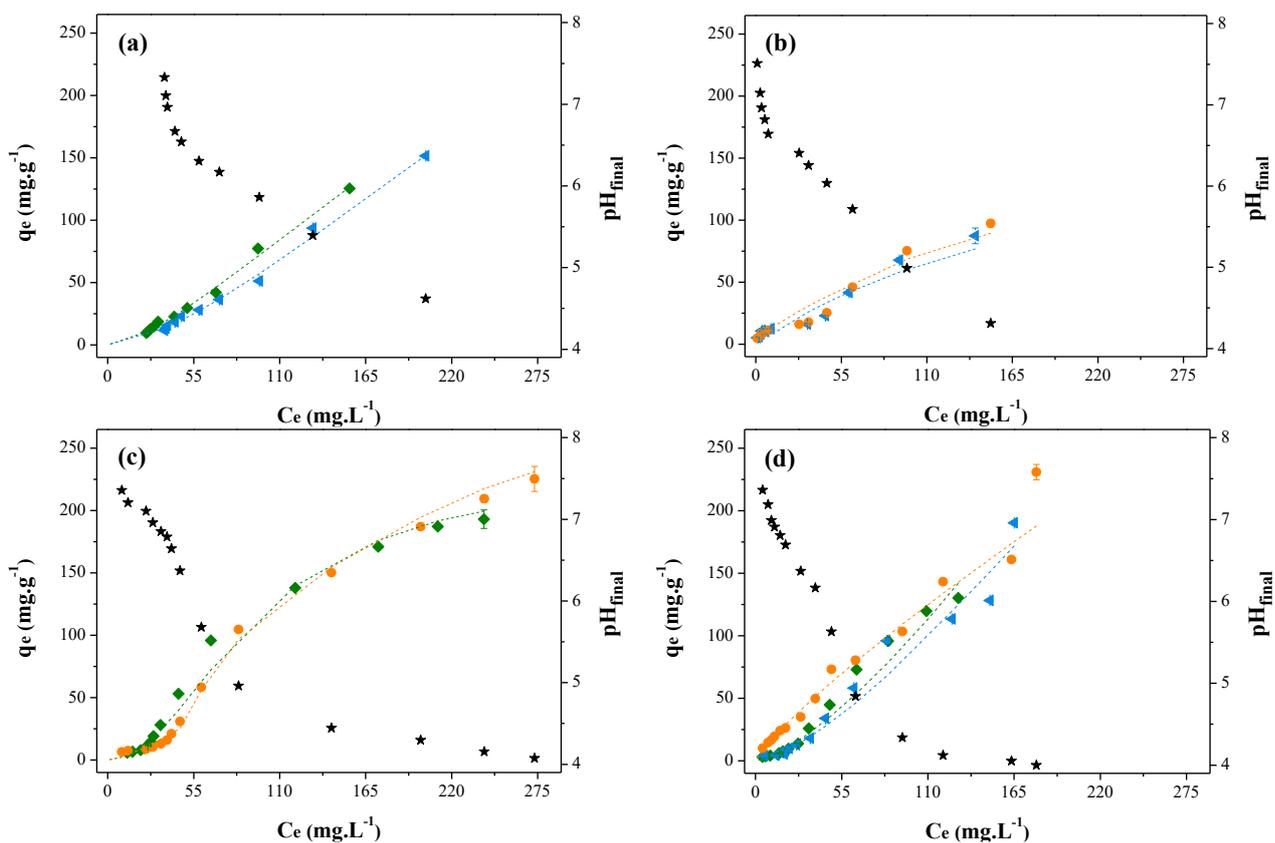
6.3.1. Procedimentos experimentais em sistema batelada

6.3.1.1. Equilíbrio de adsorção

Estudar o comportamento de adsorção de um material, em um sistema com mais de um composto na solução, torna-se útil para avaliar o seu comportamento quando for

submetido ao tratamento utilizando um efluente real. As isotermas de adsorção são geralmente usadas para investigar a relação entre a capacidade de adsorção do adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorbato, o que pode fornecer informações eficazes para a investigação do mecanismo de adsorção (You *et al.*, 2022). A Figura 6.1 apresenta os resultados obtidos para todas as combinações do sistema multicomponente (binárias e ternária), analogamente ao realizado para os sistemas monocomponentes. Em todos os ensaios manteve-se constante a razão molar dos ácidos, para garantir o mesmo número de moléculas de cada composto no sistema em estudo e acompanhou-se o pH final.

Figura 6.1 – Isotermas de adsorção em carvão ativado C-119 da mistura de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos modelos de ácido naftênico **(a)** AN-1/AN-2 ($C_i = 2,17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), **(b)** AN-1/AN-3 ($C_i = 1,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), **(c)** AN-2/AN-3 ($C_i = 2,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante) e **(d)** AN-1/AN-2/AN-3 ($C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante). Condições experimentais: concentração de adsorvente entre $2,0$ e $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h . \blacktriangleleft ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); \blacklozenge ácido valérico (AN-2); \bullet ácido ciclohexanoacético (AN-3). Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático. \star perfil de pH.



Fonte: Autora (2023).

Observa-se que o pH final da mistura segue a mesma tendência observada no sistema monocomponente e que o comportamento da adsorção se apresenta bem diversificado, dependendo do modelo de ácido naftênico presente na mistura. Em geral, em sistemas que ocorre a adsorção multicomponente podem ser exibidos três tipos de

efeitos como (i) sinergismo, quando o efeito do componente na mistura é superior ao seu efeito individual ($q_m/q_i > 1$); (ii) antagonismo, quando o efeito do componente misturado é inferior ao seu efeito individual ($q_m/q_i < 1$); e (iii) não interativo, quando o efeito do componente na mistura mantém-se similar ao seu efeito individual ($q_m/q_i = 1$) (Sulaymon e Ahmed, 2008; Agarwal *et al.*, 2013; Girish, 2017). Para verificar e identificar o efeito predominante em cada sistema, ajustou-se cada isoterma de adsorção aos modelos apresentados na Tabela 2.6. Os parâmetros obtidos são reportados na Tabela 6.1.

Nota-se que os modelos aplicados podem, em geral, ser utilizados para a estimativa do comportamento de adsorção nas misturas de ácido naftênico. O modelo de Sips estendido, sobretudo, fornece boa concordância aos dados experimentais e indica que o processo de adsorção é caracterizado pela heterogeneidade da superfície adsorvente. No entanto, no sistema binário AN-1/AN-3, este modelo não conseguiu descrever adequadamente a adsorção desses compostos, sendo o melhor ajuste observado no modelo de Langmuir estendido modificado. Esse resultado pode ser associado à distribuição homogênea dos sítios de ligação na superfície do adsorvente (para esse sistema) e ao fato de que não há interação ou competição entre as moléculas adsorvidas, uma vez observado que a razão entre a capacidade da mistura e a capacidade individual (q_m/q_i) do AN-1 e AN-3 é igual a 1 neste sistema.

No sistema binário AN-1/AN-2, o composto AN-1 apresenta maior afinidade pela fase sólida e, por isso, maior quantidade adsorvida no carvão ativado. Além disso, nota-se um efeito sinérgico entre os componentes desse sistema, evidenciado pelo aumento significativo da capacidade de adsorção do AN-2. Especificamente, as capacidades máximas de adsorção de AN-1 e AN-2 no sistema monocomponente são, respectivamente, $114,77 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $53,86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto no sistema multicomponente são $179,07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $96,12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 6.1). Dessa forma, tem-se a razão entre a capacidade da mistura e a capacidade individual (q_m/q_i) para o AN-1 e AN-2 de 1,56 e 1,78, respectivamente, evidenciando o efeito sinérgico do sistema.

No sistema binário AN-2/AN-3, observa-se uma maior capacidade de adsorção do composto AN-3 ($189,81 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) frente ao AN-2 ($59,88 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), devido a sua alta afinidade pela fase sólida. Contudo, quando se compara as capacidades de adsorção de cada ácido individual ao sistema binário ($\text{AN-2} = 53,86 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $\text{AN-3} = 122,53 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), observa-se interação positiva na adsorção do AN-2 e AN-3, com q_m/q_i igual a 1,11 e 1,55 respectivamente, demonstrando que há um efeito sinérgico ($q_m/q_i > 1$) na adsorção desses compostos combinados.

Tabela 6.1 – Parâmetros dos modelos de equilíbrios para o carvão ativado C-119 na água produzida sintética multicomponente com ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), ácido valérico (AN-2) e ácido ciclohexanoacético (AN-3).

| Modelos matemáticos | | Sistema | | | | | | | | |
|--|---|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | AN-1/AN-2 | | AN-1/AN-3 | | AN-2/AN-3 | | AN-1/AN-2/AN-3 | | |
| | | AN-1 | AN-2 | AN-1 | AN-3 | AN-2 | AN-3 | AN-1 | AN-2 | AN-3 |
| <i>Isoterma estendida de Langmuir modificada</i> | η_i | 0,923 | 0,497 | 0,819 | 0,998 | 0,278 | 0,975 | 0,947 | 0,539 | 0,998 |
| | R ² | 0,9565 | 0,9411 | 0,9532 | 0,9666 | 0,9496 | 0,9651 | 0,9426 | 0,9431 | 0,9698 |
| <i>Isoterma estendida de Freundlich</i> | x_i | 111,569 | 8,771 | 89,180 | 93,790 | 114,24 | 2,164 | 133,998 | 59,880 | 2,391 |
| | y_i | 1,82.10 ⁻⁵ | 8,495 | 5,51.10 ⁻⁹ | 0,328 | 329,463 | 113,250 | 34,846 | 15,437 | 41,364 |
| | z_i | 118,249 | 1,998 | 58,764 | 0,208 | 95,973 | 1,00.10 ⁻⁵ | 0,733 | 8,399 | 1,00.10 ⁻⁵ |
| | R ² | 0,9891 | 0,7399 | 0,9217 | 0,7976 | 0,6997 | 0,8049 | 0,7693 | 0,5643 | 0,9311 |
| <i>Isoterma estendida de Sips</i> | a_s (L·mg ⁻¹) ^{ns} | 0,081 | 0,1825 | 9,744 | 8,133 | 0,043 | 0,244 | 0,226 | 0,496 | 0,506 |
| | b_s (L·mg ⁻¹) ^{ns} | 1,96.10⁻⁴ | 2,19.10⁻⁴ | 1,31.10 ⁻¹¹ | 6,64.10 ⁻¹² | 2,69.10⁻⁵ | 4,85.10⁻⁵ | 2,08.10⁻⁵ | 1,42.10⁻⁸ | 5,46.10⁻⁷ |
| | n_s | 0,655 | 0,662 | 2,157 | 1,975 | 0,464 | 0,714 | 0,684 | 0,718 | 1,194 |
| | R ² | 0,9945 | 0,9947 | 0,7458 | 0,7364 | 0,9879 | 0,9731 | 0,9658 | 0,9634 | 0,9623 |
| <i>Isoterma competitiva de Redlich–Peterson modificada</i> | η_i | 1,003 | 0,018 | 0,851 | 0,010 | 0,296 | 0,196 | 0,692 | 0,014 | 0,005 |
| | R ² | 0,9429 | 0,9574 | 0,9498 | 0,9652 | 0,9003 | 0,8738 | 0,8728 | 0,8660 | 0,9500 |

Fonte: Autora (2023).

Dessa forma, quando há presença simultânea de diferentes componentes na solução, aquele que possui maior afinidade com a fase sólida será preferencialmente adsorvido nos sítios ativos disponíveis (Pigatto, 2018). Caso haja componentes que apresentem afinidades semelhantes, poderá ser observada influência negativa em um dos compostos, devido à maior competição pelos sítios de adsorção. Tal fato pode ser visualizado no sistema ternário, que apresenta maior capacidade de adsorção do AN-3 ($191,30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), seguido pelo AN-1 ($147,13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e AN-2 ($72,25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). A adsorção favorável, nesta ordem, pode ser explicada pela diminuição da solubilidade e da polaridade, com o aumento da massa molar dos compostos orgânicos (Luz *et al.*, 2013b). Além disso, constata-se o efeito de sinergismo do sistema, com $q_m/q_i > 1$ na adsorção de cada um dos compostos quando combinados.

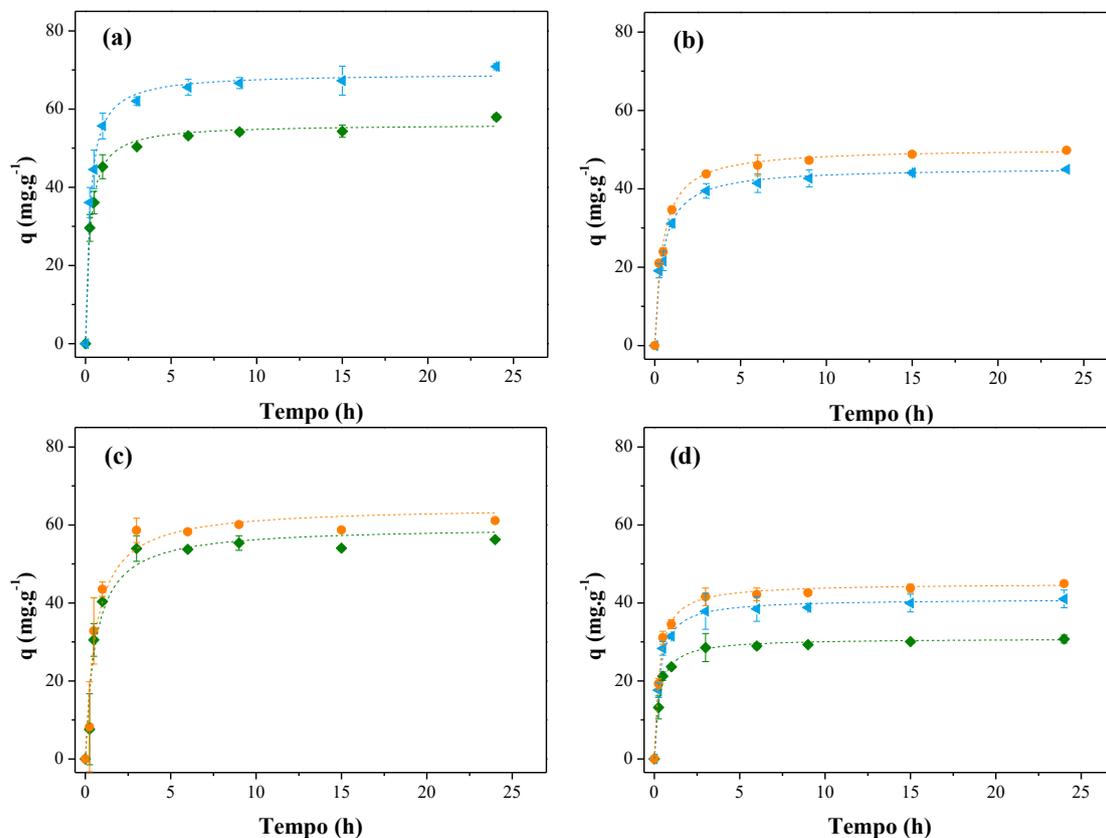
6.3.1.2. Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos multicomponentes foram realizados para verificar o tempo mínimo necessário para se alcançar o equilíbrio da adsorção e avaliar uma possível competitividade pelos sítios ativos de adsorção. A Figura 6.2 apresenta as cinéticas de adsorção para a combinação (binária e ternária), de concentrações iguais de cada um dos ácidos naftênicos presentes na mistura.

Assim como para o sistema monocomponente, o tempo mínimo necessário para a obtenção do equilíbrio foi de 6 h em todas as combinações realizadas. Verifica-se ainda que dois processos de difusão regem a adsorção em cada sistema. O primeiro ocorre rapidamente, onde há difusão dos compostos na camada limite, seguido de uma etapa mais lenta, atrelada à difusão do soluto no interior dos poros e capilares do carvão. Esse comportamento também foi observado em outros processos de adsorção com diferentes compostos orgânicos (Luz *et al.*, 2013b; Dervanoski *et al.*, 2020).

Comparando estes resultados com os obtidos no sistema monocomponente, percebe-se uma melhora na eficiência de remoção dos ácidos naftênicos quando estão combinados. Tal observação sugere que há interação entre os adsorbatos, isto é, uma possível competição pelos sítios ativos de adsorção (Silva, 2015). Para avaliar melhor esse mecanismo de adsorção, os dados cinéticos multicomponentes foram ajustados aos mesmos modelos do sistema monocomponente. Os parâmetros cinéticos foram obtidos pelo ajuste não linear dos dados no programa *Matlab*[®] e são apresentados na Tabela 6.2.

Figura 6.2 – Cinéticas de adsorção em carvão ativado C-119 da mistura de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos modelos de ácido naftênico (a) AN-1/AN-2 ($C_i = 2,17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), (b) AN-1/AN-3 ($C_i = 1,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), (c) AN-2/AN-3 ($C_i = 2,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante) e (d) AN-1/AN-2/AN-3 ($C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante). Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, pH 4, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, por 24 h. \blacktriangleleft ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); \blacklozenge ácido valérico (AN-2); \bullet ácido ciclohexanoacético (AN-3). Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 6.2 – Parâmetros dos ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula: ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), ácido valérico (AN-2) e ácido ciclohexanoacético (AN-3).

| Modelo | | AN-1 | AN-2 | AN-1 | AN-3 | AN-2 | AN-3 | AN-1 | AN-2 | AN-3 |
|------------------------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Pseudo-primeira ordem | k_1 (min^{-1}) | 2,502 | 2,513 | 1,551 | 1,554 | 1,280 | 1,265 | 2,302 | 2,281 | 2,303 |
| | q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 66,064 | 53,645 | 42,732 | 47,375 | 55,380 | 60,122 | 39,089 | 29,427 | 42,879 |
| | R^2 | 0,9752 | 0,9733 | 0,9707 | 0,9722 | 0,9789 | 0,9796 | 0,9841 | 0,9850 | 0,9845 |
| Pseudo-segunda ordem | k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) | 0,058 | 0,072 | 0,049 | 0,045 | 0,028 | 0,026 | 0,087 | 0,115 | 0,080 |
| | q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 69,149 | 56,143 | 45,416 | 50,350 | 59,565 | 64,698 | 41,035 | 30,892 | 45,009 |
| | R^2 | 0,9962 | 0,9950 | 0,9920 | 0,9927 | 0,9960 | 0,9961 | 0,9935 | 0,9939 | 0,9935 |
| Elovich | v_a ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) | 8507,17 | 7040,97 | 679,86 | 754,44 | 350,98 | 370,64 | 2991,58 | 2192,85 | 3311,49 |
| | B ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$) | 0,139 | 0,172 | 0,163 | 0,147 | 0,107 | 0,098 | 0,221 | 0,293 | 0,202 |
| | R^2 | 0,9809 | 0,9813 | 0,9752 | 0,9746 | 0,8869 | 0,8883 | 0,9580 | 0,9570 | 0,9573 |
| Difusão Intrapartícula | k_{dif} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$) | 30,752 | 24,978 | 16,020 | 17,776 | 18,019 | 19,413 | 17,661 | 13,277 | 19,393 |
| | C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 10,679 | 8,682 | 7,819 | 8,662 | 10,568 | 11,510 | 6,388 | 4,804 | 6,997 |
| | R^2 | 0,6078 | 0,6095 | 0,7098 | 0,7083 | 0,6387 | 0,6419 | 0,5992 | 0,5975 | 0,5974 |

Fonte: Autora (2023).

Verifica-se que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se a todos os dados experimentais multicomponentes, apresentando maior coeficiente de correlação e demonstrando que o processo de adsorção química é, de fato, predominante na formação da monocamada (Hoppen *et al.*, 2019). Além disso, quando comparado à previsão dos parâmetros no sistema monocomponente (Tabela 6.3), nota-se que houve um aumento nos valores das constantes cinéticas em cada combinação estudada, com exceção da combinação AN-1/AN-3, em que a constante de AN-1 multicomponente é menor que o previsto no sistema monocomponente. Neste sistema, o AN-1 possui afinidade adsorptiva semelhante ao AN-3, o que resulta em uma maior competição pelos sítios de adsorção, mas por apresentar a menor massa molar, observa-se uma influência negativa em sua adsorção.

Tabela 6.3 – Previsão dos parâmetros de ajustes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem monocomponente considerando a respectiva concentração de cada ácido naftênico estudado no sistema multicomponente.

| Sistema | Concentração (mg·L ⁻¹) | k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) | q_e (mg·g ⁻¹) | R ² | |
|----------------|------------------------------------|--|-----------------------------|----------------|-------|
| AN-1/AN-2 | AN-1 | 278,3 | 0,0120 | 44,35 | 0,997 |
| | AN-2 | 221,7 | 0,0200 | 40,26 | 0,994 |
| AN-1/AN-3 | AN-1 | 237,0 | 0,1358 | 35,10 | 0,996 |
| | AN-3 | 263,0 | 0,0116 | 53,03 | 0,998 |
| AN-2/AN-3 | AN-2 | 209,0 | 0,0188 | 37,95 | 0,993 |
| | AN-3 | 291,0 | 0,0128 | 58,68 | 0,998 |
| AN-1/AN-2/AN-3 | AN-1 | 172,0 | 0,0661 | 22,78 | 0,997 |
| | AN-2 | 137,1 | 0,1123 | 24,89 | 0,994 |
| | AN-3 | 190,9 | 0,0084 | 38,49 | 0,998 |

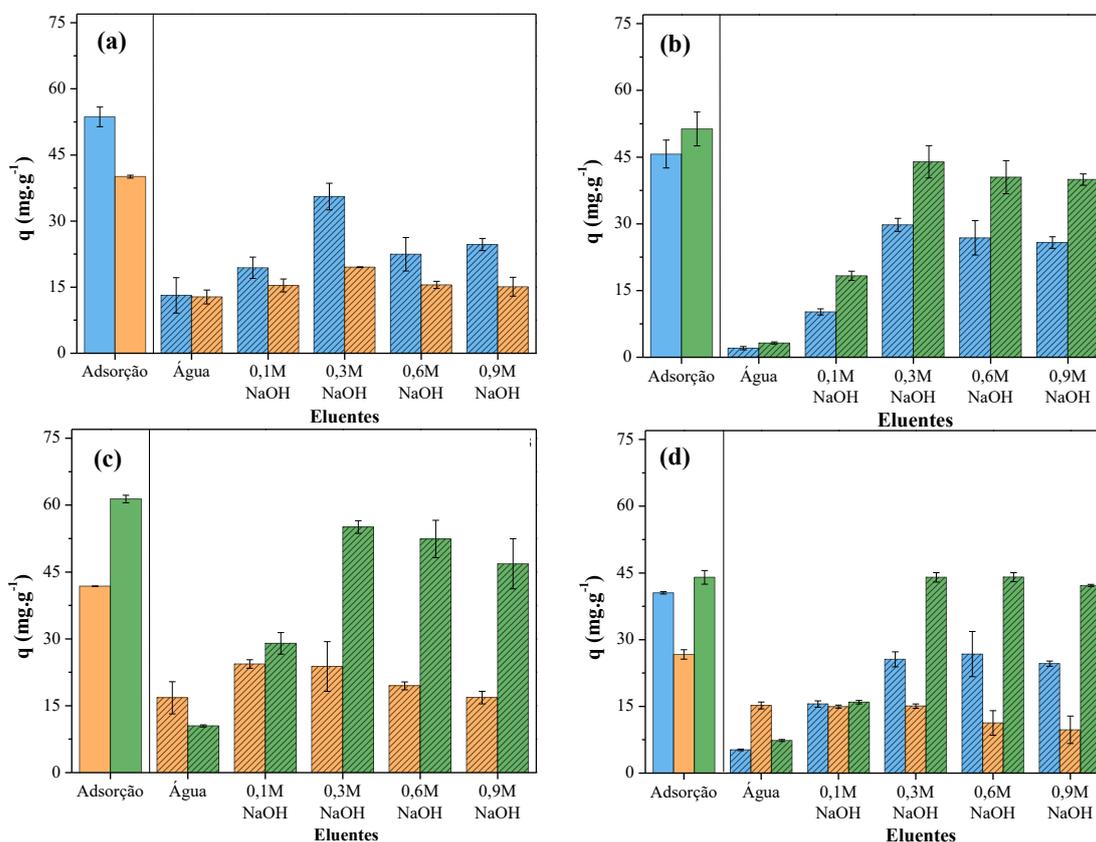
Fonte: Autora (2023).

Avaliando-se também a capacidade de adsorção de cada composto nos respectivos sistemas e comparando-as ao previsto no sistema monocomponente (Tabela 6.3), nota-se um aumento da quantidade adsorvida no sistema multicomponente, demonstrando o sinergismo dos compostos em solução. Contudo, no sistema AN-1/AN-3 há uma redução na capacidade de adsorção do AN-3, evidenciando a ocorrência de competição pelo mesmo sítio ativo durante o processo de adsorção neste sistema (Sulaymon e Ahmed, 2008).

6.3.1.3. Ensaios de dessorção

Os ensaios de dessorção monocomponente permitiram identificar o eluente mais eficiente na remoção dos modelos de ácido naftênico do carvão ativado C-119, bem como a sua concentração ótima. Considerando a interação das moléculas em uma matriz multicomponente, avaliou-se se a concentração determinada para o sistema monocomponente aplica-se ao novo sistema. A Figura 6.3 apresenta os resultados obtidos.

Figura 6.3 – Dados experimentais utilizando diferentes eluentes para a regeneração do carvão ativado C-119 saturado com água produzida sintética multicomponente contendo $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ da mistura de **(a)** AN-1/AN-2 ($C_i = 2,17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), **(b)** AN-1/AN-3 ($C_i = 1,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante), **(c)** AN-2/AN-3 ($C_i = 2,05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante) e **(d)** AN-1/AN-2/AN-3 ($C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada contaminante). Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente saturado, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por 6 h. ■ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); ■ ácido valérico (AN-2); ■ ácido ciclohexanoacético (AN-3). Barra lisa – Adsorção; Barra hachurada – Dessorção.



Fonte: Autora (2023).

Observa-se que, assim como no sistema monocomponente, a eficiência de dessorção está diretamente relacionada à concentração da solução eluente (NaOH), até certo limite, conforme apresenta a Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Eficiência de dessorção de diferentes eluentes para a regeneração do carvão ativado C-119 saturado com água produzida sintética multicomponente.

| Sistema | | Eficiência de dessorção (%) | | | | | |
|----------------|------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | Adsorção | Água | NaOH | | | |
| | | | | 0,1 M | 0,3 M | 0,6 M | 0,9 M |
| AN-1/AN-2 | AN-1 | 74,23 | 24,49 | 36,17 | 66,28 | 45,88 | 41,95 |
| | AN-2 | 70,19 | 31,86 | 38,40 | 48,72 | 38,71 | 37,63 |
| AN-2/AN-3 | AN-2 | 74,70 | 20,19 | 56,93 | 58,28 | 46,57 | 40,27 |
| | AN-3 | 84,46 | 17,08 | 47,26 | 89,73 | 85,38 | 76,31 |
| AN-1/AN-3 | AN-1 | 76,90 | 4,47 | 22,31 | 96,22 | 88,61 | 87,43 |
| | AN-3 | 87,79 | 6,25 | 35,70 | 57,97 | 52,29 | 50,26 |
| AN-1/AN-2/AN-3 | AN-1 | 75,26 | 16,70 | 29,43 | 93,31 | 92,11 | 90,84 |
| | AN-2 | 72,97 | 17,03 | 56,03 | 56,46 | 42,29 | 36,49 |
| | AN-3 | 81,71 | 12,89 | 38,33 | 66,05 | 63,13 | 60,75 |

Fonte: Autora (2023).

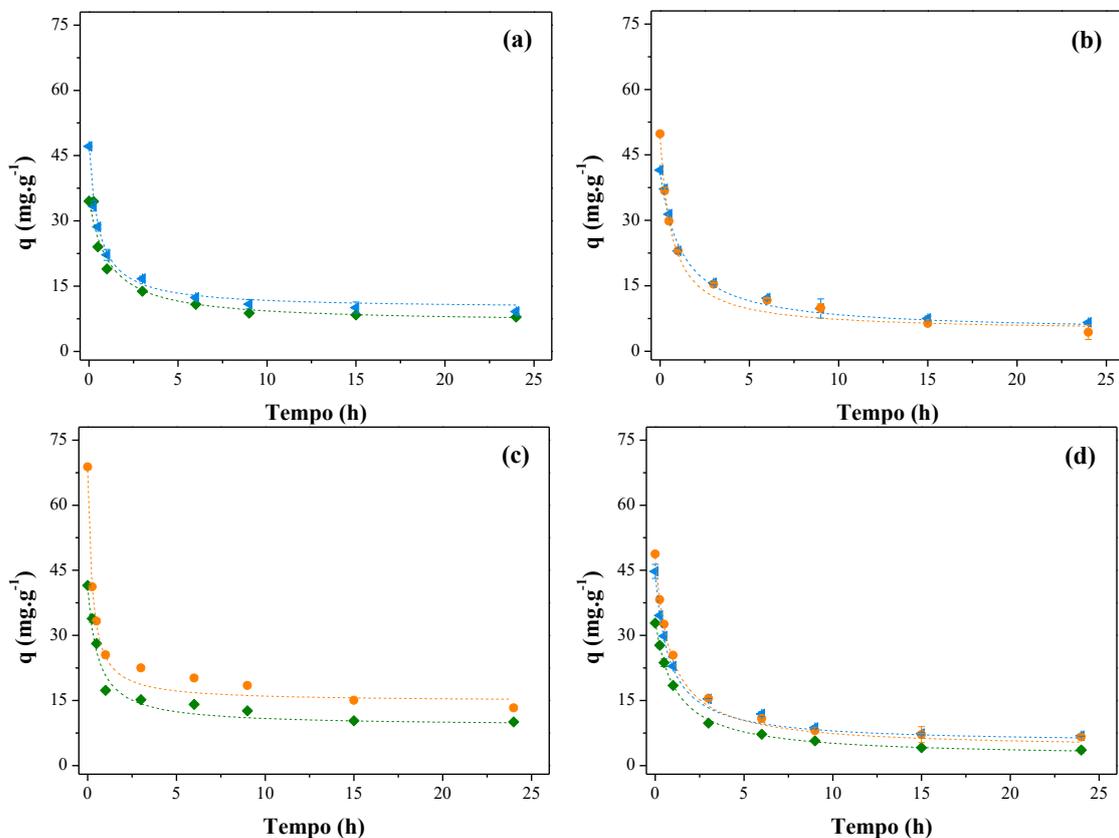
Os resultados obtidos mostram que o hidróxido de sódio 0,3 M apresentou maior capacidade de dessorção para os ácidos naftênicos presentes em todos os sistemas estudados. Para concentrações de base acima de 0,3 M, independente do sistema analisado, ocorreu a formação de uma emulsão estável, possivelmente relacionada à grande quantidade de íons hidróxido (OH⁻), que reduziu a eficiência de remoção do adsorbato (Li *et al.*, 2004; Kumar *et al.*, 2015). Dessa forma, manteve-se a mesma concentração de eluente (NaOH 0,3 M) também para o sistema multicomponente nos ensaios subsequentes.

6.3.1.4. Cinética de dessorção

A cinética de dessorção foi realizada nas melhores condições experimentais obtidas nas etapas anteriores. Observa-se, na Figura 6.4, que há uma alta velocidade de dessorção nas primeiras três horas de contato, recuperando, em média, 70% dos contaminantes nos diferentes sistemas. Dessa forma, adotou-se o tempo de dessorção de 4 h para os ensaios subsequentes. Verifica-se ainda que, assim como na adsorção, a interação entre as moléculas de ácido naftênico também favorece o processo de dessorção, permitindo maior recuperação das moléculas quando comparado ao sistema monocomponente.

Para determinar o mecanismo de dessorção, os dados cinéticos foram ajustados utilizando os modelos de ordem zero (Equação 2.22), primeira ordem (Equação 2.23) e segunda ordem (Equação 2.24), descritos na Tabela 2.7. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 6.5.

Figura 6.4 – Cinéticas de dessorção para carvão ativado C-119 saturado (50 °C, pH 4 após 15 h de contato) com uma mistura de 500 mg·L⁻¹ dos modelos de ácido naftênico (a) AN-1/AN-2 ($C_i = 2,17$ mmol·L⁻¹ de cada contaminante), (b) AN-1/AN-3 ($C_i = 1,85$ mmol·L⁻¹ de cada contaminante), (c) AN-2/AN-3 ($C_i = 2,05$ mmol·L⁻¹ de cada contaminante) e (d) AN-1/AN-2/AN-3 ($C_i = 1,34$ mmol·L⁻¹ de cada contaminante). Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente saturado, 150 ± 2 rpm, 25 °C, por 24 h. ◀ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); ◆ ácido valérico (AN-2); ● ácido ciclohexanoacético (AN-3). Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 6.5 – Ajuste dos modelos cinéticos para determinar o mecanismo de dessorção dos adsorventes saturados com uma mistura de 500 mg·L⁻¹ dos modelos de ácido naftênico (a) AN-1/AN-2 (2,17 mmol·L⁻¹), (b) AN-1/AN-3 (1,85 mmol·L⁻¹), (c) AN-2/AN-3 (2,05 mmol·L⁻¹) e (d) AN-1/AN-2/AN-3 (1,34 mmol·L⁻¹).

| Sistema | | Zero ordem | | | Primeira ordem | | | Segunda ordem | | |
|--------------------|------|--------------------------------|--|--------|--------------------------------|----------------------------------|--------|--------------------------------|--|---------------|
| | | q_0 (mg·g ⁻¹) | k_{d0} (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) | R^2 | q_0 (mg·g ⁻¹) | k_{d1} (min ⁻¹) | R^2 | q_0 (mg·g ⁻¹) | k_{d2} (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹) | R^2 |
| AN-1/AN-2 | AN-1 | 26,13 | $3,063 \cdot 10^{-12}$ | 0,6384 | 35,56 | 0,0239 | 0,9681 | 38,15 | 0,0009 | 0,9953 |
| | AN-2 | 16,70 | $4,442 \cdot 10^{-14}$ | 0,9243 | 25,53 | 0,0131 | 0,9599 | 28,45 | 0,0005 | 0,9728 |
| AN-1/AN-3 | AN-1 | 21,10 | $1,3227 \cdot 10^{-9}$ | 0,7315 | 32,61 | 0,6922 | 0,9798 | 36,60 | 0,0225 | 0,9953 |
| | AN-3 | 28,99 | $2,22 \cdot 10^{-14}$ | 0,7056 | 40,86 | 1,2045 | 0,9601 | 44,44 | 0,0345 | 0,9912 |
| AN-2/AN-3 | AN-2 | 21,29 | $2,216 \cdot 10^{-9}$ | 0,7535 | 29,51 | 1,371 | 0,974 | 31,90 | 0,0545 | 0,9943 |
| | AN-3 | 28,11 | $3,527 \cdot 10^{-14}$ | 0,5603 | 50,77 | 2,6305 | 0,9649 | 53,25 | 0,0782 | 0,9878 |
| AN-1/AN-2/ AN-3 | AN-1 | 24,37 | $2,22 \cdot 10^{-4}$ | 0,5626 | 35,50 | 0,9945 | 0,9711 | 38,88 | 0,0324 | 0,9963 |
| | AN-2 | 18,19 | $1,302 \cdot 10^{-9}$ | 0,7940 | 27,87 | 0,7071 | 0,9899 | 30,05 | 0,0281 | 0,9992 |
| | AN-3 | 27,52 | $1,482 \cdot 10^{-13}$ | 0,6349 | 40,23 | 0,9049 | 0,9798 | 44,12 | 0,0463 | 0,9988 |

Fonte: Autora (2023).

Verifica-se que o modelo de segunda ordem apresentou maior coeficiente de determinação (R^2), podendo descrever assim a dessorção de cada ácido naftênico nos sistemas estudados. Analisando-se as constantes cinéticas obtidas no processo de adsorção (Tabela 6.2) e dessorção (Tabela 6.5) multicomponente, observa-se que a velocidade de dessorção é muito menor que a velocidade de adsorção, indicando que apenas as moléculas que se encontram na superfície externa do adsorvente foram removidas (Park *et al.*, 2001). Entretanto, no sistema AN-2/AN-3, observa-se uma velocidade de dessorção superior à de adsorção, o que significa que a cada ciclo de adsorção-dessorção pode-se estabelecer um valor diferente para a constante de equilíbrio (Park *et al.*, 2001).

Além disso, observa-se ainda que a velocidade de dessorção aumenta proporcionalmente com o tamanho da molécula que está sendo removida, assim como no sistema monocomponente. Esse fato pode estar relacionado à dificuldade que as moléculas apresentam de sair dos poros do adsorvente, uma vez que penetraram mais profundamente nesses poros (Pourhakkak *et al.*, 2021). Mas, se considerar que a adsorção química limita o processo adsorptivo, as moléculas de adsorbato permaneceriam ligadas ao adsorvente por forças de valência, dificultando sua remoção pela solução eluente e resultando na adsorção irreversível (Ho *et al.*, 2000). Para verificar a interferência da dessorção incompleta, avaliou-se o reuso do adsorvente como apresentado a seguir.

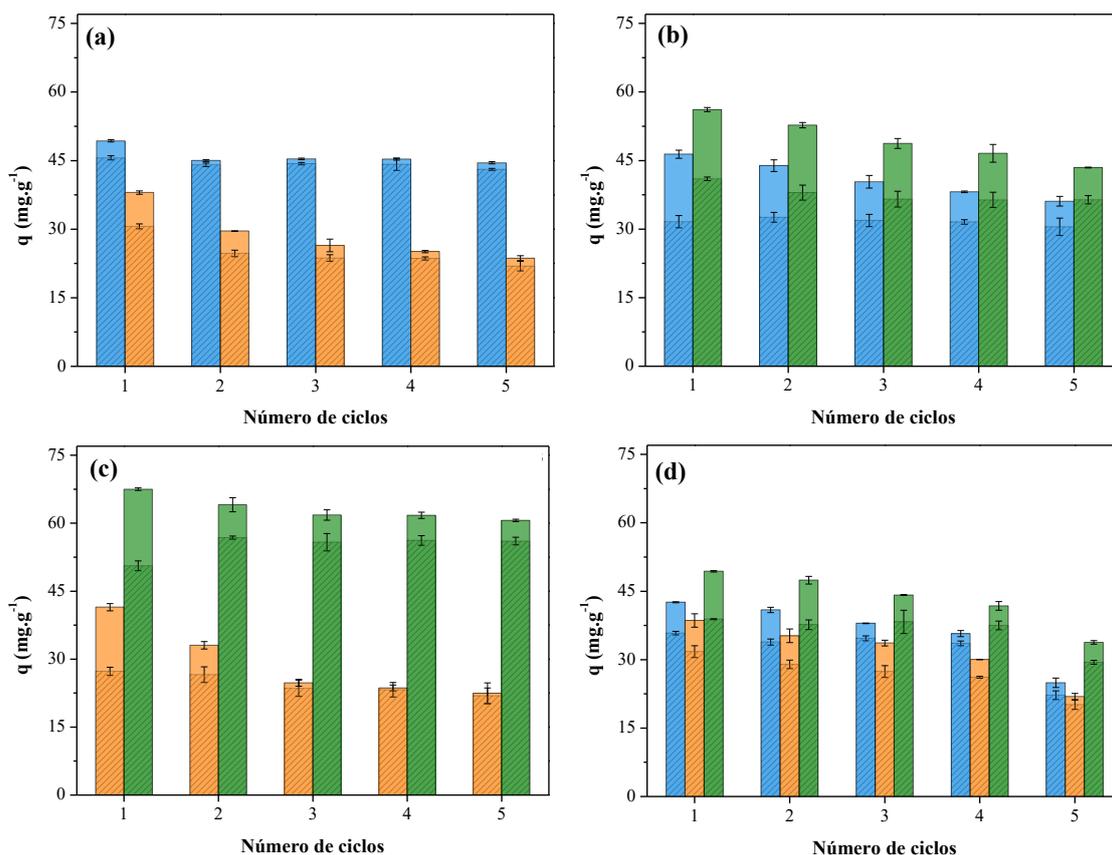
6.3.1.5. Ensaios de reuso do adsorvente

O processo de recuperação do material adsorvente é fundamental para viabilizar o seu uso, uma vez que diminui custos com sua troca a cada ciclo de adsorção. Dessa forma, avaliou-se a reutilização do carvão ativado após vários ciclos de adsorção-dessorção com cada solução multicomponente. A Figura 6.5 apresenta os resultados da capacidade de adsorção e de eluição em função do número de ciclos realizados.

Observa-se que ao longo de cinco ciclos de adsorção/dessorção o adsorvente mostrou-se eficiente, com pouca variação na capacidade de adsorção e na eficiência de dessorção entre os ciclos avaliados, diferentemente do observado no sistema monocomponente. Isso indica que há um sinergismo entre os compostos presentes da matriz, o que pode favorecer o desempenho do processo utilizando a água real. O ligeiro decréscimo na capacidade de adsorção e na eficiência de dessorção que é observado entre

um ciclo e outro pode ser devido à adsorção irreversível, que reduz a quantidade de sítios ativos disponíveis para nova adsorção (Park *et al.*, 2001; Niasar *et al.*, 2016).

Figura 6.5 – Ciclos de adsorção (50 °C, pH 4, após 15 h de contato) e dessorção (25 °C, pH 13 após, 4 h de contato) sobre carvão ativado C-119 da mistura de 500 mg·L⁻¹ de ácido naftênico (a) AN-1/AN-2 (2,17 mmol·L⁻¹), (b) AN-1/AN-3 (1,85 mmol·L⁻¹), (c) AN-2/AN-3 (2,05 mmol·L⁻¹) e (d) AN-1/AN-2/AN-3 (1,34 mmol·L⁻¹). Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente, 150 ± 2 rpm, eluente 0,3 M NaOH. ■ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); ■ ácido valérico (AN-2); ■ ácido ciclohexanoacético (AN-3). Barra lisa – Adsorção; Barra hachurada – Dessorção.

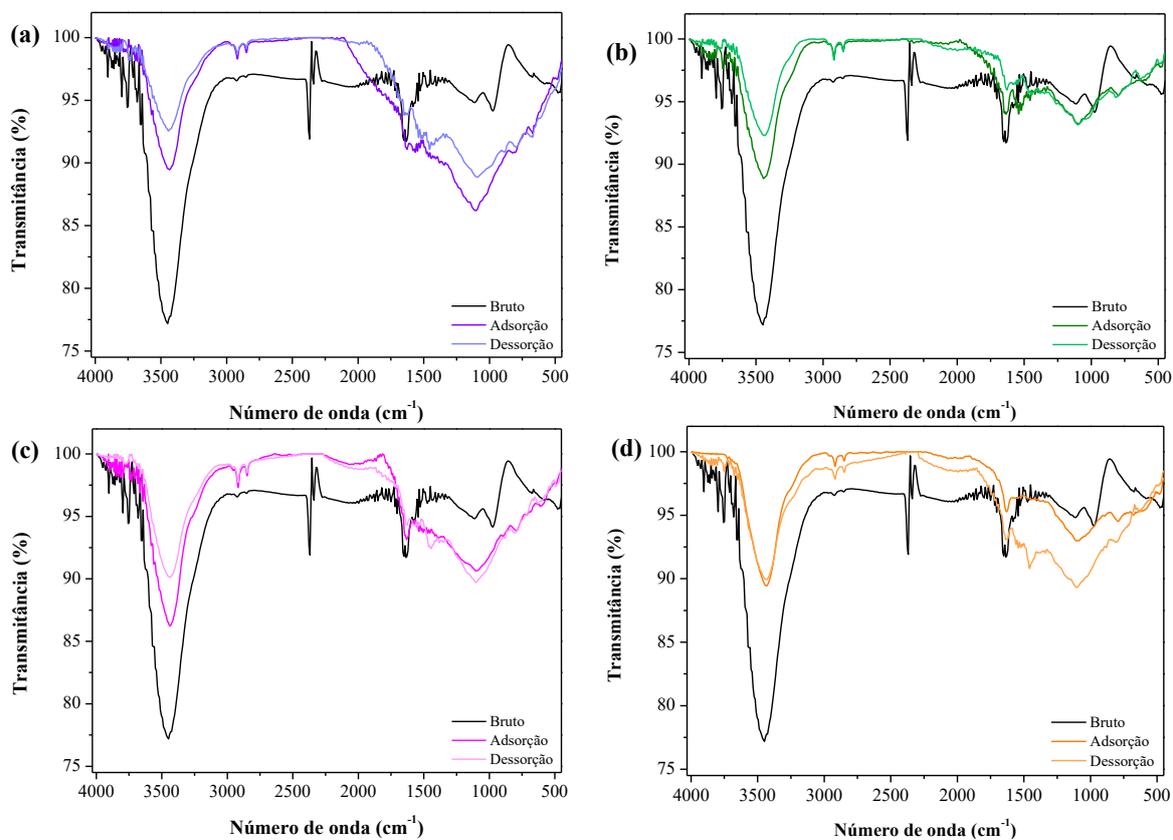


Fonte: Autora (2023).

Avaliando o sistema AN-1/AN-2 nota-se que, para o AN-1, a capacidade de dessorção iguala-se à capacidade de adsorção a partir do segundo ciclo de reuso, já para AN-2 esse fato é observado a partir do terceiro ciclo. Como a molécula de AN-2 é menor nesse sistema, adsorve-se mais profundamente nos poros do adsorvente e, ao ser submetida ao processo de dessorção, apenas as moléculas que se encontram mais superficialmente são removidas. Por AN-1 ser maior, acredita-se que a maioria das moléculas é adsorvida mais superficialmente nos poros do adsorvente, o que explica sua capacidade de dessorção igualar à de adsorção já no segundo ciclo de reuso. Essa situação pode ser observada em outras pesquisas que avaliam diferentes adsorbatos (Park *et al.*, 2001; Pigatto, 2018; Memlak, 2019).

Fato similar ocorre no sistema AN-2/AN-3, principalmente com o AN-2 a partir do terceiro ciclo. Nos demais sistemas tal situação não é observada possivelmente devido ao maior sinergismo entre os compostos presentes e/ou menores alterações na superfície do adsorvente. Para verificar os grupos funcionais na superfície do carvão ativado saturado e regenerado após um ciclo, uma análise de FTIR foi conduzida e os resultados são apresentados na Figura 6.6.

Figura 6.6 – Espectros de FTIR do carvão ativado natural e após adsorção (50 °C, pH 4 após 15 h de contato) e dessorção (25 °C, pH 13 após 4 h de contato com 0,3 M NaOH) de uma mistura de 500 mg·L⁻¹ dos ácidos (a) AN-1/AN-2 (2,17 mmol·L⁻¹), (b) AN-1/AN-3 (1,85 mmol·L⁻¹), (c) AN-2/AN-3 (2,05 mmol·L⁻¹) e (d) AN-1/AN-2/AN-3 (1,34 mmol·L⁻¹).



Fonte: Autora (2023).

Assim como no sistema monocomponente, observa-se nos espectros mudanças significativas dos grupos funcionais após processo de adsorção e dessorção em cada sistema multicomponente estudado. Verifica-se um incremento na intensidade de adsorção dos ácidos naftênicos, observado no pico em 3450 cm⁻¹, que identifica a vibração do grupo hidroxila (-OH) (Rocha, 2006), e no pico 2910 cm⁻¹, que corresponde à ligação C-H (Silverstein *et al.*, 1994). Além disso, ao avaliar o mesmo pico após o processo de dessorção, verifica-se uma redução da intensidade do pico, que é um indicativo da remoção desses compostos pela solução eluente. Dessa forma, torna-se

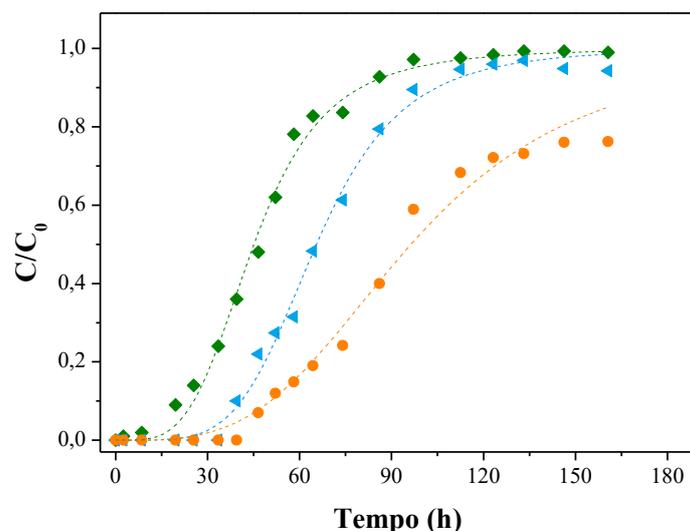
viável a aplicação do carvão ativado após vários ciclos de adsorção-dessorção multicomponente.

6.3.2. Procedimentos experimentais em sistema contínuo

6.3.2.1. Saturação e eluição da coluna de leito fixo

Definidos os parâmetros de operação no processo de adsorção contínuo monocomponente e conhecendo o desempenho do processo de adsorção multicomponente em batelada, obteve-se a curva de ruptura da água produzida sintética multicomponente (AN-1/AN-2/AN-3). Os dados experimentais foram analisados por GC/MS e o ajuste matemático foi realizado pelo modelo de Yan (Yan *et al.*, 2001) para obtenção das curvas de ruptura, conforme Figura 6.7.

Figura 6.7 – Curva de ruptura obtida para a remoção da mistura multicomponente de ácidos naftênicos (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado C-119. Condições operacionais: fluxo ascendente; $D/d_p = 17,8$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $u = 1,11 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\epsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático de Yan. ◀ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); ◆ ácido valérico (AN-2); ● ácido ciclohexanoacético (AN-3).



Fonte: Autora (2023).

Observa-se que, para um mesmo intervalo de tempo, a concentração de AN-2 é superior à de AN-1 na saída do leito, a qual por sua vez é superior à do AN-3, que apresenta curva mais alongada. Dessa forma, observa-se uma maior afinidade do adsorvente pelo AN-3, seguida pelo AN-1 e, por fim, AN-2. Esse resultado está em conformidade com as constantes de afinidade obtidas nos ensaios em batelada.

Nos estudos em batelada verificou-se que a afinidade do composto está associada à sua massa molar, favorecendo a adsorção por meio da diminuição da solubilidade, relacionada a apolaridade da cadeia carbônica (Luz *et al.*, 2013b). A capacidade de

adsorção da coluna foi de 130,20 mg·g⁻¹ do AN-3, seguido de 78,20 mg·g⁻¹ de AN-1 e de 48,25 mg·g⁻¹ do AN-2. Após 97 h de adsorção, a coluna encontra-se saturada com AN-2 e em 100 h saturada com AN-1, entretanto para AN-3 não foi possível obter o tempo experimental de saturação durante a operação da coluna. Contudo, prevê-se que a saturação do leito com esse composto ocorreria em 150 h.

O comprimento da zona de transferência de massa (L_{ZTM}) na coluna foi de 18,2 cm para AN-1, 29,4 cm para AN-2 e 19,0 cm para AN-3, enquanto a altura do leito foi de 20 cm, evidenciando que houve o completo desenvolvimento do leito até sua saturação apenas para AN-1 e AN-3. Como o L_{ZTM} do AN-2 foi superior à altura do leito, conclui-se que não houve desenvolvimento completo da zona de transferência dentro da coluna e as espécies de AN-2 deixaram a coluna antes do equilíbrio ser atingido, fato evidenciado pela saída precoce desse composto da coluna de leito fixo (Mazur *et al.*, 2017).

Além disso, as curvas de ruptura foram ajustadas pelo modelo de Yan (mesmo modelo aplicado ao sistema monocomponente). O resultado é apresentado na Figura 6.7 e os parâmetros obtidos apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Parâmetros de ajuste do modelo matemático de Yan.

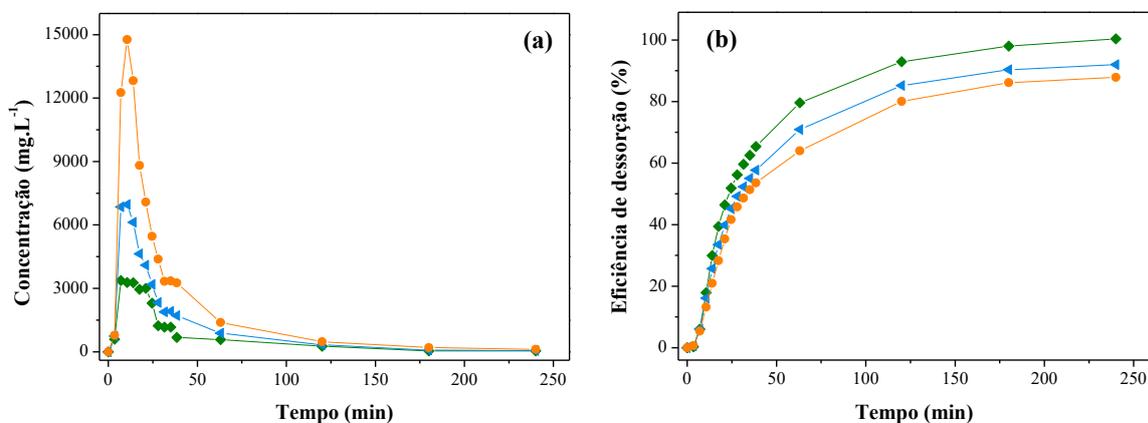
| Parâmetros | AN-1 | AN-2 | AN-3 |
|---------------------------|--------|--------|--------|
| a | 4,68 | 3,84 | 3,40 |
| b (L ⁻¹) | 19,66 | 13,54 | 28,91 |
| q (mg·g ⁻¹) | 76,27 | 44,15 | 123,87 |
| R ² | 0,9959 | 0,9955 | 0,9853 |

Fonte: Autora (2023).

Apesar de desenvolvido para sistemas monocomponentes, observa-se que o modelo matemático de Yan conseguiu prever de forma adequada o comportamento da adsorção multicomponente do sistema estudado, apresentando coeficientes de determinação satisfatórios. Dessa forma, torna-se possível empregá-lo para previsão do comportamento deste sistema.

Após finalizado o ciclo de saturação, realizou-se a eluição do leito no modo contrafluxo. Da mesma forma que para a saturação, utilizou-se na vazão selecionada anteriormente no sistema monocomponente (10 mL·min⁻¹). Verifica-se, na Figura 6.8, que após 10,5 min de eluição há uma elevada concentração dos ácidos naftênicos na fase fluida ($C_{AN-1} = 6,96$ g·L⁻¹, $C_{AN-2} = 3,28$ g·L⁻¹ e $C_{AN-3} = 14,77$ g·L⁻¹), devido à alta eficiência do hidróxido de sódio como eluente.

Figura 6.8 – Curva de eluição da coluna empacotada com carvão ativado C-119 (previamente saturada com água produzida multicomponente) analisando (a) concentração dos ácidos naftênicos e (b) eficiência de dessorção. Condições operacionais: fluxo descendente; eluente = 0,3 M de NaOH; $L = 20$ cm; $m = 46$ g; $\varepsilon = 0,48$; $Q = 10$ mL·min⁻¹. ◀ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); ◆ ácido valérico (AN-2); ● ácido ciclohexanoacético (AN-3).



Fonte: Autora (2023).

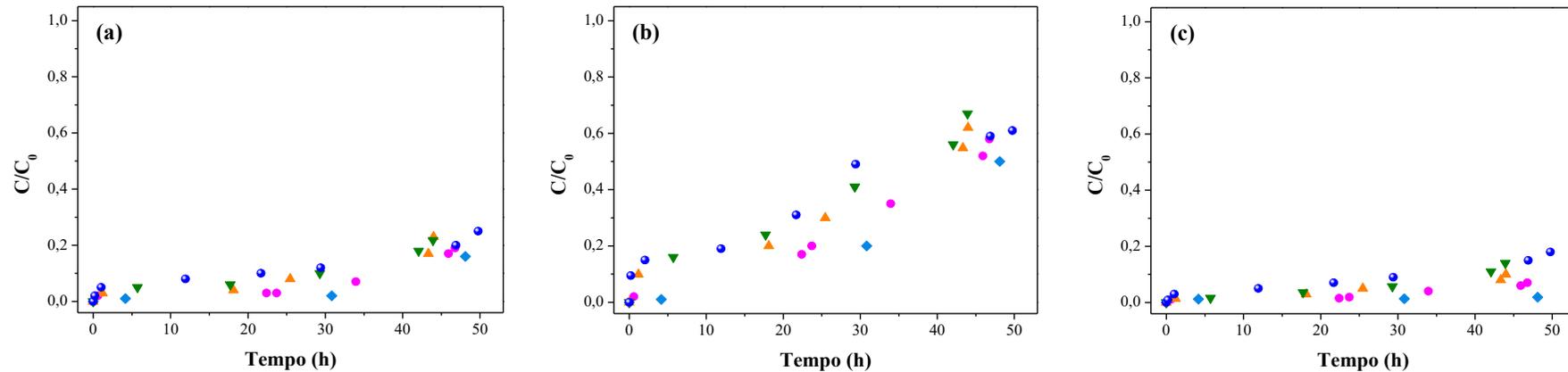
A concentração eluída vai diminuindo gradativamente durante o experimento, chegando a $C_{AN-1} = 52,07$ mg·L⁻¹, $C_{AN-2} = 14,49$ mg·L⁻¹ e $C_{AN-3} = 116,25$ mg·L⁻¹ após 4 h de contato com a solução eluente. Seguindo mesma tendência de eficiência de dessorção observada nos ensaios multicomponentes em batelada, a Figura 6.8(b) mostra que as moléculas de AN-2 foram completamente dessorvidas do carvão ativado, seguido pela AN-1 (92,0%) e AN-3 (87,9%).

Uma possível explicação para tal fato está relacionada à competição das moléculas pelos sítios ativos de adsorção. AN-3 é a maior molécula e ocupa sítios de adsorção diferentes que os demais ácidos, podendo penetrar mais profundamente no adsorvente. Por serem moléculas menores, AN-2 e AN-1 competem pelos mesmos sítios ativos, onde o AN-2 apresenta afinidade ligeiramente menor que AN-1, o que dificulta sua adsorção e penetração profunda nos poros. Por isso, ao iniciar o processo de eluição, por estarem mais na superfície, as moléculas de AN-2 deixam facilmente e completamente o adsorvente.

6.3.2.2. Reuso da coluna de leito fixo

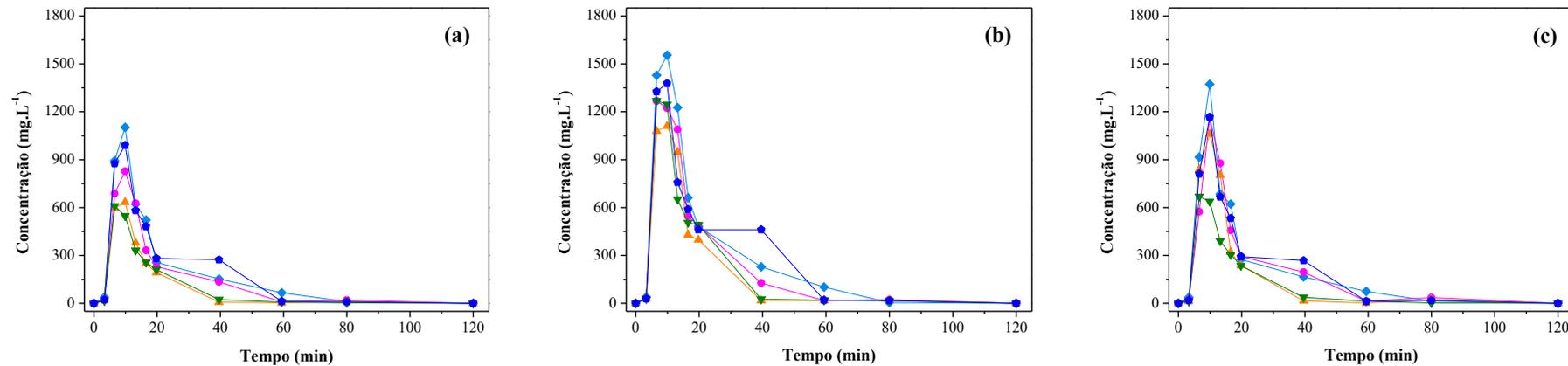
Além compreensão do processo de saturação completo da coluna, estudou-se o seu reuso em cinco ciclos consecutivos até o ponto de ruptura (29 mg·L⁻¹). A Figura 6.9 apresenta os resultados obtidos da saturação e a Figura 6.10 os resultados da eluição de cada ciclo. Verifica-se que cada ácido apresenta um comportamento singular, mas com a mesma tendência observada nos estudos anteriores.

Figura 6.9 – Curva de ruptura obtida para a remoção da mistura multicomponente de ácidos naftênicos (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado. Condições operacionais: fluxo ascendente; $D/d_p = 17,8$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $u = 1,11 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. (a) ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), (b) ácido valérico (AN-2) e (c) ácido ciclohexanoacético (AN-3). ◆ 1° ciclo; ● 2° ciclo; ▲ 3° ciclo; ▼ 4° ciclo; ● 5° ciclo.



Fonte: Autora (2023).

Figura 6.10 – Curva de eluição da coluna empacotada com carvão ativado C-119 (previamente saturada com água produzida multicomponente) analisando a concentração do (a) ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), (b) ácido valérico (AN-2) e (c) ácido ciclohexanoacético (AN-3). Condições operacionais: fluxo descendente; eluente = 0,3M de NaOH; $L = 20 \text{ cm}$; $m_{\text{adsorvente}} = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$; $Q = 10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. ◆ 1° ciclo; ● 2° ciclo; ▲ 3° ciclo; ▼ 4° ciclo; ● 5° ciclo.



Fonte: Autora (2023).

No primeiro ciclo de adsorção (Figura 6.9), observa-se uma capacidade máxima de adsorção de $q_{AN-1} = 6,79 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $q_{AN-2} = 3,95 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $q_{AN-3} = 8,28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, mas para o segundo ciclo observa-se que essa capacidade diminui cerca de 16% para AN-1, 25% para AN-2 e 13% para AN-3. As perdas de desempenho observada a cada ciclo de adsorção/dessorção devem-se, provavelmente, ao processo de dessorção incompleta dos poros do adsorvente.

Já em relação à eluição (Figura 6.10), observa-se que no primeiro ciclo foi possível dessorver 98,6% do AN-1, 99,7% do AN-2 e 95,4% de AN-3, obtendo-se as capacidades de dessorção apresentadas na Tabela 6.7. No entanto, nos próximos ciclos, essa capacidade também diminui, o que pode ser explicado pela maior difusão dos contaminantes ao longo dos ciclos de exaustão realizados. Além disso, pesquisas relatam que os grupos funcionais oxigenados existentes na superfície do adsorvente e/ou a presença de oxigênio molecular dissolvido na solução também podem influenciar na irreversibilidade da adsorção/dessorção de compostos orgânicos em carvão ativado, pois participam de reações químicas com o adsorbato (Grant e King, 2002; Luz *et al.*, 2013b).

Tabela 6.7 – Capacidade de adsorção e dessorção de cada ácidos naftênicos presente na água produzida sintética multicomponente ternária (AN-1, AN-2 e AN-3) nos ciclos de reuso contínuo.

| | Ácido naftênico | Ciclo 1 | Ciclo 2 | Ciclo 3 | Ciclo 4 | Ciclo 5 |
|--------------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $q_a \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | AN-1 | 6,79 | 5,71 | 4,34 | 3,78 | 2,53 |
| | AN-2 | 3,95 | 2,89 | 2,39 | 2,36 | 2,42 |
| | AN-3 | 8,28 | 7,22 | 5,89 | 5,48 | 3,97 |
| $q_d \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | AN-1 | 6,70 | 5,51 | 4,02 | 3,56 | 2,38 |
| | AN-2 | 3,94 | 2,87 | 2,34 | 2,34 | 2,37 |
| | AN-3 | 7,90 | 6,74 | 5,41 | 4,98 | 3,57 |

Fonte: Autora (2023).

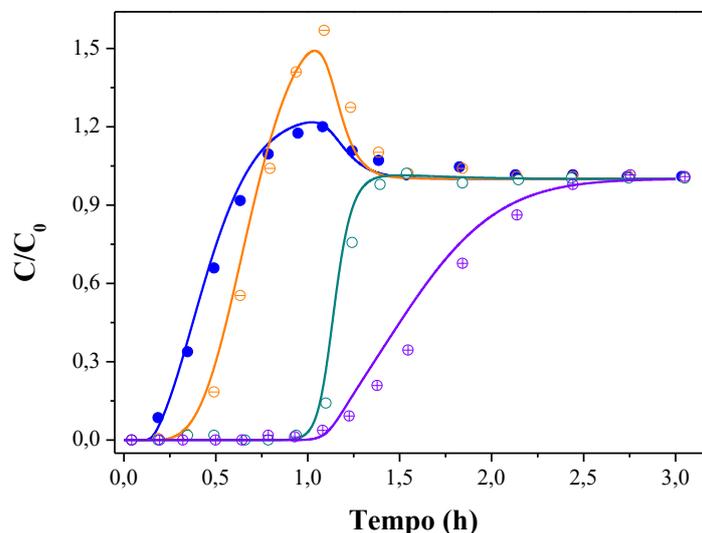
A partir dos resultados obtidos, o reuso de uma coluna de leito fixo até seu ponto de ruptura é viável e permite tratar, aproximadamente, 15 L de água produzida sintética a cada ciclo, com 50 h de operação contínua e 46 g de carvão ativado.

6.3.3. Procedimentos numéricos

No procedimento numérico realizado para o sistema monocomponente (Seção 5.3.6), definiu-se o número de volumes de controle ($NCV = 50$) e o passo de tempo ($dt = 3 \text{ s}$) que visam o menor esforço computacional e a maior estabilidade na solução numérica proposta, respectivamente. Partindo dessa definição e aumentando a complexidade de implementação do algoritmo, realizou-se a validação do código para a

adsorção multicomponente utilizando dados da literatura. A Figura 6.11 apresenta os resultados obtidos com a simulação e os dados experimentais de Zhou *et al.* (2013).

Figura 6.11 – Curva de ruptura multicomponente obtida pelos dados experimentais de Zhou *et al.* (2013) (símbolos) e por simulação numérica (linhas). ● glicose; ○ glicerol; ○ etanol; ⊕ ácido acético.

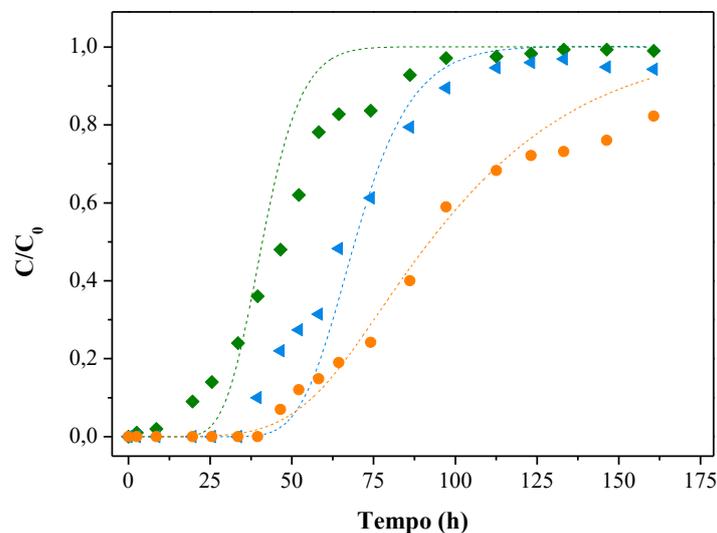


Fonte: Autora (2023).

Analisando os resultados, verifica-se que o código computacional implementado e a metodologia numérica empregada são adequados para a simulação de processos de adsorção multicomponente, utilizando a isoterma estendida de Sips. O erro obtido em relação aos resultados experimentais foi de 3,18%, sendo possível simular outros cenários com maior confiabilidade e agilidade na resposta. Além disso, nota-se que o modelo é capaz de prever com eficácia quando os compostos podem ser parcialmente dessorvidos durante o processo de adsorção, demonstrando um aumento de sua concentração na fase fluida ($C/C_0 > 1$).

Dessa forma, realizou-se simulações para a adsorção multicomponente dos ácidos naftênicos AN-1/AN-2/AN-3 (sistema ternário) sobre o carvão ativado. Pode-se observar na Figura 6.12 que, assim como no sistema monocomponente, a simulação numérica apresenta conformidade com os resultados experimentais multicomponente em uma coluna de leito fixo, representando o efeito competitivo entre os três contaminantes, com erro máximo de 26,2% para o AN-3, 15,6% para o AN-1 e 8,34% para o AN-2. Demonstra-se, ainda, que nas condições avaliadas os ácidos naftênicos não são parcialmente dessorvidos ($C/C_0 \leq 1$), o que pode ser relacionado a alta afinidade pela fase sólida observada nos ensaios anteriores.

Figura 6.12 – Curva de ruptura experimental e numérica da remoção de ácidos naftênicos da água produzida sintética multicomponente (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado C-119. Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. ◀ ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); ◆ ácido valérico (AN-2); ● ácido ciclohexanoacético (AN-3). Símbolos – dados experimentais. Linha pontilhada – simulação numérica.

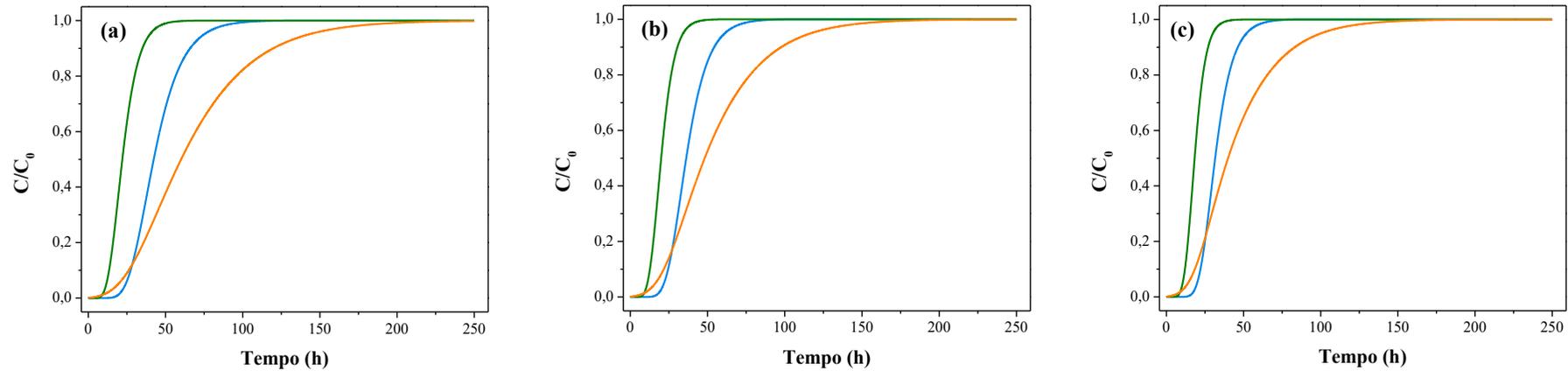


Fonte: Autora (2023).

Dessa forma, simulações podem ser utilizadas como ferramenta numérica para a otimização do processo de adsorção em sistema multicomponente, visando maior agilidade para avaliar diferentes condições operacionais. Logo, a análise de sensibilidade paramétrica foi realizada variando os parâmetros descritos na Tabela 4.11, para prever as curvas de rupturas da mistura ternária. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 6.13 para variação da concentração de alimentação (C_0), na Figura 6.14 para a variação da altura do leito (L) e na Figura 6.15 para a variação da vazão de alimentação (Q). Além disso, a Tabela 6.8 apresenta os dados de simulações em cada condição realizada.

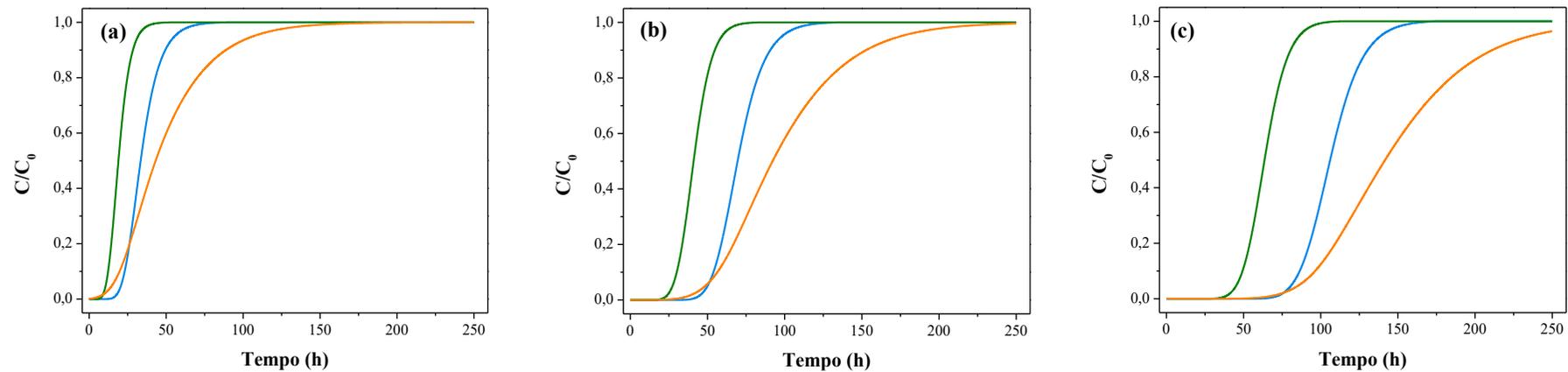
Com a variação da concentração de alimentação (Figura 6.14), nota-se que há pequenas variações no perfil das curvas de ruptura, principalmente para o AN-2. Com o aumento da concentração, a curva é deslocada para a esquerda e, por consequência, aumenta-se o comprimento da zona de transferência de massa (L_{ZTM}) e a fração de leito não utilizado (f_{LUB}), indicando que o comprimento do leito torna-se insuficiente para o tratamento do efluente, fazendo com que este deixe a coluna antes que o equilíbrio seja alcançado (Mazur *et al.*, 2017). Além disso, observa-se na Tabela 6.8 que o comprimento do leito utilizado é inviável para o desenvolvimento completo da curva do AN-3 a partir da maior concentração avaliada ($600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Figura 6.13 – Simulação das curvas de ruptura dos ácidos naftênicos da água produzida sintética multicomponente (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado C-119, em diferentes concentrações iniciais de alimentação: **(a)** $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; **(b)** $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; **(c)** $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Condições utilizadas: $NVC = 50$; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $L = 20 \text{ cm}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. — ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); — ácido valérico (AN-2); — ácido ciclohexanoacético (AN-3).



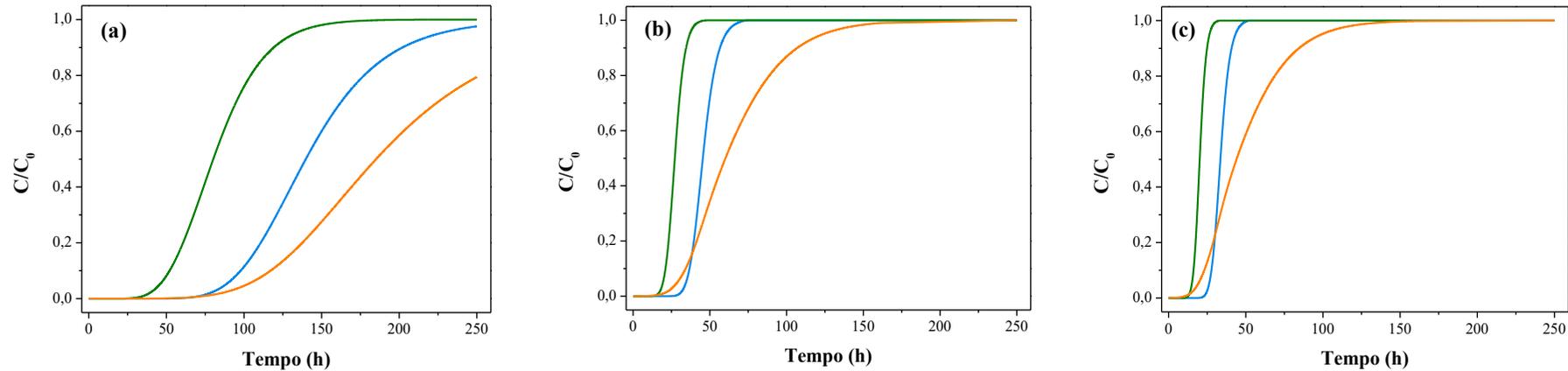
Fonte: Autora (2023).

Figura 6.14 – Simulação das curvas de ruptura dos ácidos naftênicos da água produzida sintética multicomponente (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado C-119, em diferentes alturas do leito: **(a)** 10 cm; **(b)** 20 cm; **(c)** 30 cm. Condições utilizadas: $NVC = 50$; $dt = 3 \text{ s}$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $D = 2,4 \text{ cm}$; $\varepsilon = 0,48$. — ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); — ácido valérico (AN-2); — ácido ciclohexanoacético (AN-3).



Fonte: Autora (2023).

Figura 6.15 – Simulação das curvas de ruptura dos ácidos naftênicos da água produzida sintética multicomponente (AN-1/AN-2/AN-3 – $C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante) utilizando carvão ativado C-119, em diferentes vazões de alimentação: **(a)** $2,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; **(b)** $7,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; **(c)** $10,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; fluxo ascendente; $C_0 \approx 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. — ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1); — ácido valérico (AN-2); — ácido ciclohexanoacético (AN-3).



Fonte: Autora (2023).

Tabela 6.8 – Resultados obtidos nas simulações numéricas das curvas de ruptura multicomponentes em diferentes condições operacionais, calculados até o ponto de ruptura de $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para cada ácido da matriz AN-1/AN-2/AN-3 ($C_i = 1,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada contaminante). Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3 \text{ s}$; fluxo ascendente; $\varepsilon = 0,48$.

| C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | L (cm) | Q ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) | m (g) | L/D | L/d_p | AN-1 | | | | | AN-2 | | | | | AN-3 | | | | |
|--|-------------|--|------------|-------|---------|------------------|------------------|--|------------------|----------------|------------------|------------------|--|------------------|----------------|------------------|------------------|--|------------------|----------------|
| | | | | | | t_{rup} (h) | V_{rup} (L) | q_{rup} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | f_{LUB} (%) | $LZTM$ (cm) | t_{rup} (h) | V_{rup} (L) | q_{rup} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | f_{LUB} (%) | $LZTM$ (cm) | t_{rup} (h) | V_{rup} (L) | q_{rup} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | f_{LUB} (%) | $LZTM$ (cm) |
| 300 | 20 | 5,0 | 46 | 8,3 | 148,1 | 27,2 | 8,1 | 48,0 | 20,1 | 8,0 | 13,3 | 4,0 | 23,5 | 23,4 | 9,4 | 25,8 | 7,7 | 45,5 | 27,9 | 11,2 |
| 450 | 20 | 5,0 | 46 | 8,3 | 148,1 | 22,8 | 6,8 | 62,5 | 25,1 | 10,1 | 11,6 | 3,5 | 31,8 | 29,7 | 11,9 | 18,2 | 5,4 | 49,8 | 35,2 | 14,1 |
| 600 | 20 | 5,0 | 46 | 8,3 | 148,1 | 19,8 | 5,9 | 73,7 | 37,3 | 14,9 | 10,5 | 3,2 | 39,1 | 42,5 | 17,0 | 13,9 | 4,2 | 51,6 | 65,3 | 26,1 |
| 500 | 10 | 5,0 | 23 | 4,2 | 74,1 | 21,2 | 6,4 | 130,2 | 36,6 | 14,6 | 10,8 | 3,2 | 66,3 | 43,2 | 26,0 | 15,1 | 4,5 | 92,5 | 65,1 | 26,0 |
| 500 | 20 | 5,0 | 46 | 8,3 | 148,1 | 50,8 | 15,2 | 155,9 | 27,0 | 10,8 | 27,9 | 8,4 | 85,7 | 32,0 | 12,8 | 50,0 | 15,0 | 153,6 | 45,7 | 18,3 |
| 500 | 30 | 5,0 | 69 | 12,5 | 222,2 | 82,2 | 24,7 | 168,3 | 22,5 | 9,0 | 46,3 | 13,9 | 94,7 | 27,2 | 10,9 | 88,2 | 26,5 | 180,6 | 37,8 | 15,1 |
| 500 | 20 | 2,5 | 46 | 8,3 | 148,1 | 90,0 | 13,5 | 138,2 | 35,6 | 14,2 | 46,9 | 7,0 | 72,0 | 41,5 | 16,6 | 104,7 | 15,7 | 160,7 | 43,5 | 17,4 |
| 500 | 20 | 7,5 | 46 | 8,3 | 148,1 | 34,9 | 15,7 | 161,0 | 23,1 | 9,2 | 19,8 | 8,9 | 91,3 | 27,2 | 10,9 | 29,9 | 13,4 | 137,6 | 50,4 | 20,1 |
| 500 | 20 | 10,0 | 46 | 8,3 | 148,1 | 26,5 | 15,9 | 163,0 | 20,9 | 8,4 | 15,3 | 9,2 | 93,8 | 24,2 | 9,7 | 19,8 | 11,9 | 121,7 | 55,0 | 22,0 |

Fonte: Autora (2023).

Por isso, a altura do leito foi variada (Figura 6.14) mantendo-se a concentração inicial máxima em $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Assim como observado no sistema monocomponente, a altura de 10 cm apresenta valores de L_{ZTM} superior à altura do leito, com f_{LUB} de 36,6%, 43,2% e 65,1% para o AN-1, AN-2 e AN-3, respectivamente. Dessa forma, a altura mínima necessária para que haja o desenvolvimento completo da zona de transferência de massa é de 20 cm. Tal comprimento permite o bom aproveitamento do leito para todos os ácidos da mistura, demonstrando que se utiliza uma quantidade adequada de adsorvente para o tratamento.

Na sequência, avaliando a variação da vazão (Figura 6.15), verifica-se que o seu aumento reduz a eficiência de remoção de cada ácido, visto que o tempo de contato entre as moléculas e o adsorvente é reduzido, assim como o tempo de ruptura, conforme apresentado na Tabela 6.8. É possível identificar ainda que, quanto maior a vazão, maior é o deslocamento da curva de ruptura para a esquerda e maior o L_{ZTM} para o AN-3. Dessa forma, apesar de diminuir satisfatoriamente a concentração de AN-1 e AN-2 do efluente, o AN-3 não possui tempo suficiente para que possa ser adsorvido pelo carvão ativado à medida que ocorre o incremento da vazão. Logo, o ideal é manter a vazão de entrada em, no máximo $5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, visto que essa condição permite a remoção de todos os contaminantes da matriz até o ponto de ruptura (Figura 6.14(b)).

Dessa forma, para obtenção da melhor condição de tratamento, deve-se considerar como estratégia adequada a elevação do comprimento do leito e a diminuição da vazão e da concentração de alimentação. A partir das simulações realizadas, sugere-se a operação da coluna utilizando uma água produzida multicomponente com concentração máxima de $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos ácidos naftênicos, altura do leito de 20 cm e vazão de alimentação de até $5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

6.4. CONCLUSÃO

O carvão ativado estudado apresentou bom desempenho na remoção dos ácidos naftênicos em sistema binário e ternário. A isoterma multicomponente de Sips estendida foi capaz de descrever adequadamente o equilíbrio de adsorção, o que indica que o processo de adsorção é caracterizado pela heterogeneidade da superfície adsorvente. Apenas no sistema binário AN-1/AN-3, este modelo não apresentou boa concordância aos dados experimentais, sendo o melhor ajuste observado no modelo de Langmuir estendido modificado, o que indica que não há interação ou competição entre as moléculas adsorvidas.

Na cinética de adsorção, o tempo mínimo para contato permaneceu de 6 h para todos os sistemas, podendo ser representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Além disso, quando comparada às velocidades individuais de adsorção, a velocidade de adsorção de cada modelo de ácido naftênico aumentou, exceto na combinação AN-1/AN-2 e AN-1/AN-3 em que se observa menor velocidade de AN-1 no sistema multicomponente. Quanto à competitividade por sítios ativos de adsorção, o composto de maior massa molar (de cada sistema avaliado) apresentou maior afinidade com a fase sólida. Esse fato também pode estar relacionado à polaridade do composto. Como o carvão é apolar, terá mais afinidade por adsorver compostos apolares.

Na dessorção, observou-se que a concentração da solução eluente está diretamente relacionada com a eficiência de dessorção até certo limite, sendo a solução 0,3 M de NaOH a que apresentou melhores resultados, assim como no sistema monocomponente. Avaliando a cinética de dessorção, verifica-se que as moléculas de maior massa molar tendem a dessorver mais rapidamente, e em maior quantidade, do adsorvente. O modelo de segunda ordem é o mais adequado para representar o processo de dessorção em todos os sistemas estudados, com velocidade de dessorção muito menor que a velocidade de adsorção. Tal fato indica que apenas as moléculas que se encontram na superfície externa do adsorvente foram removidas, o que pode dificultar o reuso. Avaliando o reuso do adsorvente, verificou-se maior estabilidade entre os ciclos de adsorção-dessorção. O ligeiro decréscimo que é observado pode ser devido à adsorção irreversível, que reduz a quantidade de sítios ativos disponíveis para nova adsorção, entre um ciclo e outro.

Nos ensaios de adsorção multicomponente em coluna de leito fixo com solução ternária, observou-se uma maior seletividade do adsorvente pelo AN-3, seguida pelo AN-1 e, por fim, AN-2. Essa seletividade está associada ao aumento da massa molar dos compostos orgânicos, que favorece a adsorção, conforme verificado no sistema batelada. Já, na eluição, observou-se que o AN-2 é o único composto eluído completamente da coluna pois, devido à competição pelos sítios ativos, adsorve mais superficialmente e, no processo de dessorção, apresenta maior facilidade para deixar a superfície adsorvente.

No reuso do leito fixo, observa-se perdas de desempenho a cada ciclo de adsorção/dessorção que, provavelmente, estão associadas ao processo de dessorção incompleta dos poros do adsorvente. Contudo, a partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, o reuso de uma coluna de leito fixo saturada com solução multicomponente até

seu ponto de ruptura é viável e permite tratar, aproximadamente, 15 L de água produzida sintética a cada ciclo com 50 h de operação contínua.

Na análise numérica, o algoritmo desenvolvido representou adequadamente os resultados experimentais obtidos na literatura e nesta pesquisa, o que oferece maior agilidade e confiabilidade para definir diferentes condições de operação do processo adsorptivo, evitando a condução de longos e onerosos procedimentos para sua implementação em escala industrial. A concentração de alimentação, altura do leito e vazão são parâmetros fundamentais para obter um bom desempenho do processo, pois afetam significativamente a eficiência de remoção dos ácidos naftênicos e o volume de efluente tratado. Logo, quanto menor for a vazão e a concentração de alimentação, com altura do leito superior a 20 cm, maior será a eficiência de adsorção dos contaminantes utilizando o carvão ativado da casca de coco.

7. ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SOLÚVEIS PRESENTES EM MATRIZ REAL DE ÁGUA PRODUZIDA DE CAMPOS PETROLÍFEROS: ANÁLISE EXPERIMENTAL E NUMÉRICA EM UMA COLUNA DE LEITO FIXO

7.1. INTRODUÇÃO

A água produzida em campos petrolíferos refere-se a toda a água gerada durante a extração de petróleo, incluindo água de formação, naturalmente presente em reservatórios, e água previamente injetada em formações rochosas (Ahmadun *et al.*, 2009; Motta *et al.*, 2013; Yu Liang, 2018; Al-Ghouti *et al.*, 2019). Representando cerca de 80% do efluente produzido durante a extração do petróleo, sua gestão é um desafio para as empresas petrolíferas tanto pelo grande volume gerado, quanto por possuir uma composição química complexa e variável (IFC, 2015; Nasiri e Jafari, 2017; Al-Ghouti *et al.*, 2019). Em sua composição é comum a presença de metais pesados, sólidos em suspensão, compostos inorgânicos, resíduos de produtos químicos de produção, óleos e graxas e compostos orgânicos solúveis em água (Clemente e Fedorak, 2005; Bader, 2007; Neff *et al.*, 2011).

Para o seu descarte no mar, o teor de óleos e graxas (TOG) é utilizado como padrão de lançamento. Esse parâmetro é influenciado pela quantidade de óleo/gorduras e, principalmente, de compostos orgânicos solúveis presentes no efluente, que incluem os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos (OGP, 2002; Clemente e Fedorak, 2005; Neff *et al.*, 2011; Motta *et al.*, 2013; Zheng *et al.*, 2016; Bagheri *et al.*, 2018). Dessa forma, a remoção desses compostos é essencial para adequar o efluente às restrições impostas pela legislação ambiental, criando possibilidades de gerenciamento e reaproveitamento da água produzida (OGP, 2002; Neff *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2016).

Em escala industrial, diferentes tecnologias para o tratamento de água produzida têm sido utilizadas e mostraram bom desempenho na remoção dos compostos orgânicos solúveis, com destaque para a adsorção em sistema contínuo. O processo de adsorção consiste basicamente em concentrar determinado poluente na interface de uma partícula adsorvente (Quinlan e Tam, 2015) e seu entendimento baseia-se na descrição do equilíbrio e na obtenção de parâmetros cinéticos do sistema (Patel, 2019). Nesse cenário, estudos em batelada revelam a eficácia do complexo adsorbato-adsorvente e possibilitam

a obtenção dos dados necessários para a implementação de modelos matemáticos em algoritmos numéricos. Estes, por sua vez, são capazes de prever os efeitos de diferentes condições de operação no sistema, indicando a condição adequada para operação contínua de uma coluna de leito fixo, a fim de minimizar o tempo e o custo operacional (Eckenfelder, 2000; Luz *et al.*, 2013c; de Franco *et al.*, 2018; Patel, 2019).

Frente ao exposto, este trabalho tem como objetivo investigar, experimental e numericamente, a adsorção de compostos orgânicos solúveis da água produzida usando carvão ativado em uma coluna de leito fixo. Para a obtenção da solução numérica, utilizou-se o Método dos Volumes Finitos na discretização das equações com as formulações WUDS e CDS e, em seguida, implementou-se um algoritmo no *software* MATLAB[®], validando-o com os dados experimentais.

7.2. MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais, métodos analíticos e procedimentos experimentais utilizados nesta seção foram relatados anteriormente no Capítulo 4. O preparo da água produzida foi descrito em detalhes na Seção 4.2. A Seção 4.5 apresenta em detalhes as condições operacionais adotadas e a Seção 4.6 apresenta as condições numéricas empregadas.

7.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.3.1. Procedimentos experimentais em sistema batelada

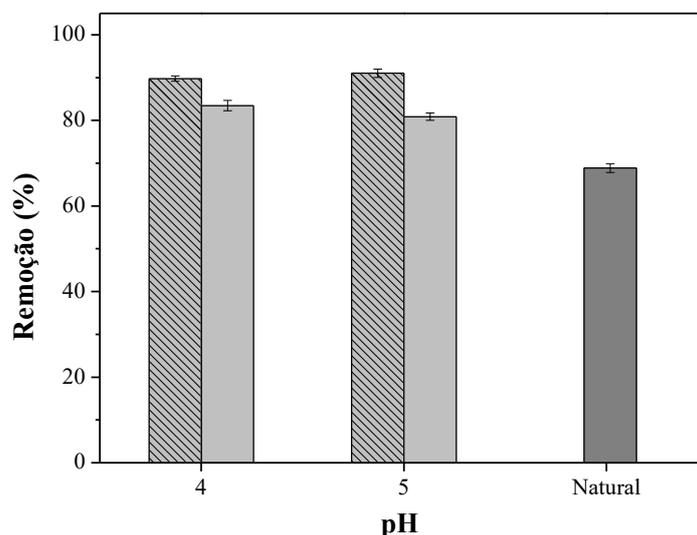
7.3.1.1. Efeito do pH na adsorção

Avaliar o efeito pH sob a adsorção é fundamental para compreensão do processo adsortivo, uma vez que este fator desempenha um papel importante no controle da carga superficial do adsorvente, na ionização dos adsorbatos na solução, bem como na dissociação de vários grupos funcionais nos sítios ativos do adsorvente (Dabrowski *et al.*, 2005; Wawrzekiewicz e Hubicki, 2009).

Tal parâmetro foi estudado no Capítulo 5 em uma matriz sintética de água produzida (monocomponente), para adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico (AN-1), onde mostrou ser uma variável ‘mestre’ para o processo. Como a matriz real é mais complexa, possuindo diferentes compostos orgânicos solúveis, avaliou-se os efeitos do pH para obtenção da melhor condição operacional no processo adsortivo. Além disso, em paralelo, comparou-se o efeito do tipo de ácido utilizado para o ajuste do pH. Testou-se o ácido acético ($pK_a = 4,76$), ácido fraco com baixa dissociação na fase aquosa (Perrin *et*

al., 1981) e o ácido clorídrico ($pK_a = -7$), ácido forte com alta dissociação na fase aquosa (SHRIVER e ATKINS, 2008). A Figura 7.1 apresenta os resultados obtidos.

Figura 7.1 – Remoção de óleos e graxas (O&G) em função do pH inicial da água produzida real, utilizando carvão ativado C-119. Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, ajuste do pH com  ácido acético,  ácido clorídrico ou  sem correção de pH (≈ 8).



Fonte: Autora (2023).

Assim como observado no sistema monocomponente (Capítulo 5), valores de pH mais ácidos favorecem o processo de adsorção. Observa-se remoções em torno de 70% para pH natural (pH ≈ 8), enquanto em pHs mais ácidos (4 e 5) as porcentagens de remoção foram superiores a 83%. Esse fato pode estar relacionado tanto à superfície do material adsorvente, que permanece carregada positivamente devido ao pH menor que o pH_{pcz} (Babić *et al.*, 1999; Beker *et al.*, 2010), quanto pela diminuição da solubilidade dos compostos orgânicos da água produzida, como observado em outras pesquisas (McFarlane, 2006; Niasar *et al.*, 2016; Hendges, 2020). Além disso, neste sistema verifica-se menores variações de porcentagem de remoção com a alteração do pH quando comparado a matriz sintética, o que pode ser justificado pela complexidade da matriz real, que beneficia o processo em pHs menos ácidos.

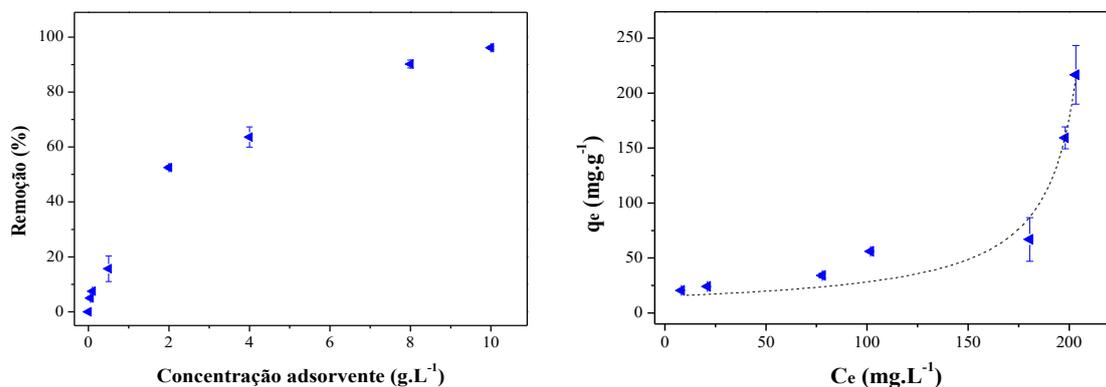
Além disso, verifica-se que a utilização do ácido acético favorece a sorção dos compostos orgânicos, independente do pH estudado, uma vez que o pH da solução encontram-se dentro da sua faixa tamponante (3,8 a 5,8 – Petrucci *et al.* (2017)). Tal fato permite que a superfície do carvão ativado se mantenha carregada positivamente e que os compostos orgânicos permaneçam menos solúveis na fase aquosa, aumentando a capacidade adsortiva do processo. Dessa forma, para os ensaios subsequentes definiu-se realizar os ajustes do pH da água produzida utilizando ácido acético (quando necessário),

em pH 5, uma vez que esse ácido apresenta menos riscos relacionados ao armazenamento/corrosão em operações *offshore*, quando comparado ao ácido clorídrico (OxyChem, 2013).

7.3.1.2. Isotermas de adsorção

A Figura 7.2 apresenta a isoterma obtida para a água produzida. Observa-se que, em baixas concentrações de adsorvente, os sítios ativos disponíveis são ocupados rapidamente pelo óleos e graxas, que cria uma força repulsiva na superfície adsorvente, diminuindo a porcentagem de remoção, assim como observado por Banerjee e Chattopadhyaya (2017). No entanto, com o aumento da concentração de adsorvente, verifica-se altas remoções de óleos e graxas devido à grande disponibilidade de sítios ativos durante todo o processo de adsorção.

Figura 7.2 – Dados experimentais da isoterma de adsorção para a remoção de óleos e graxas (método gravimétrico – SM 5520B) da água produzida no carvão ativado C-119. Condições experimentais: pH 5, concentração de adsorvente entre 0,05 e 10 g·L⁻¹, 150 ± 2 rpm, 25 °C, por 24 h. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático.



Fonte: Autora (2023).

Ainda é possível observar que a isoterma obtida mostra uma forma de curva convexa ascendente, assim como no Capítulo 5. Esse aumento na adsorção dos óleos e graxas pode indicar uma mudança no mecanismo adsorptivo, seguindo para uma etapa de adsorção multicamada (Fiorentin *et al.*, 2010). Dessa forma, os dados experimentais foram ajustados a diferentes modelos isotérmicos, como os modelos de Langmuir (Equação 2.7), Freundlich (Equação 2.9), Sips (Equação 2.10), Redlich-Peterson (Equação 2.11), BET (Equação 2.12) e BET *n*-camadas (Equação 2.13) para melhor compreensão do processo. Os valores dos parâmetros obtidos no ajuste matemático são apresentados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Parâmetros dos modelos isotérmicos obtidos para adsorção de óleos e graxas da água produzida no carvão ativado C-119, em pH 5, 25 °C e concentração de adsorvente entre 0,05 e 10 g·L⁻¹.

| Modelos isotérmicos | | Parâmetros |
|-------------------------|---|------------------------|
| <i>Langmuir</i> | $q_{máx}$ (mg·g ⁻¹) | 2000,01 |
| | K_L (L·mg ⁻¹) | 3,0·10 ⁻⁴ |
| | R ² | 0,9772 |
| <i>Freundlich</i> | K_F (L ^{1/n} ·mg ^{1-(1/n)} ·g ⁻¹) | 2,63·10 ⁻⁷ |
| | n_F | 0,2610 |
| | R ² | 0,8187 |
| <i>Sips</i> | $q_{máx}$ (mg·g ⁻¹) | 2,84·10 ⁵ |
| | K_{Sips} (L·mg ⁻¹) | 0,0024 |
| | n_{Sips} | 0,1004 |
| <i>Redlich-Peterson</i> | R ² | 0,8683 |
| | K_{RP} (L·mg ⁻¹) | 1,4871 |
| | a_{RP} (L·mg ⁻¹) | 60,66 |
| | b | 8,61·10 ⁻¹⁵ |
| BET | R ² | 0,7472 |
| | $q_{máx}$ (mg·g ⁻¹) | 15,3319 |
| | C_s (L·mg ⁻¹) | 0,9527 |
| | K_{BET} (L·mg ⁻¹) | 0,0046 |
| <i>BET n-camadas</i> | R ² | 0,9863 |
| | $q_{m,nBET}$ (mg·g ⁻¹) | 6938,63 |
| | C_{nBET} (L·mg ⁻¹) | 3,34·10 ⁻⁸ |
| | C_s (L·mg ⁻¹) | 0,6722 |
| | n_{BET} | 2,2210 |
| | R ² | 0,7715 |

Fonte: Autora (2023).

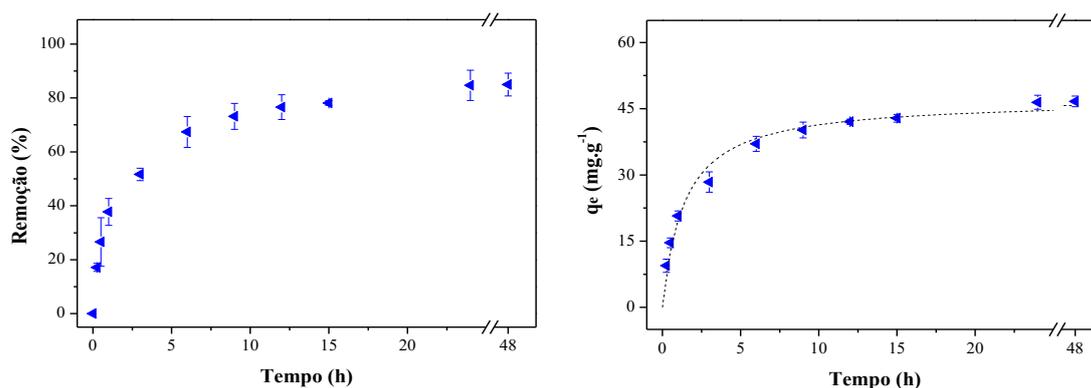
Observa-se, pelo coeficiente de determinação (R²), que os dados experimentais apresentaram bom ajuste ao modelo de BET. Nesse modelo, pressupõem-se que a adsorção dos compostos ocorre em várias camadas, onde a primeira camada segue as características do modelo de Langmuir, enquanto nas demais os compostos são adsorvidos de forma aleatória (Hossain *et al.*, 2019).

Além de descrever adequadamente as características multicamadas da adsorção, os parâmetros de BET permitem ainda compreender algumas características do sistema adsorativo: $q_{máx}$ corresponde à capacidade de adsorção da monocamada, logo pode-se concluir que em valores inferiores a 15,33 mg·g⁻¹, a adsorção em monocamada rege o processo, mas acima desse valor a adsorção em multicamadas é predominante. Já C_s representa a constante de equilíbrio da monocamada e K_{BET} a constante da multicamada (Scheufele *et al.*, 2016; Brião *et al.*, 2022). Como obteve-se um valor de C_s superior ao de K_{BET} , sugere-se que neste sistema a adsorção em multicamada é menos significativa que a adsorção em monocamada.

7.3.1.3. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção dos óleos e graxas é mostrada na Figura 7.3. A obtenção do equilíbrio ocorre após 12 horas de contato com a solução e, uma vez atingido o equilíbrio, a porcentagem de adsorção dos óleos e graxas não mostrou nenhuma mudança apreciável com o tempo.

Figura 7.3 – Cinética de adsorção de óleos e graxas da água produzida em carvão ativado C-119. Condições experimentais: pH 5 corrigido com CH_3COOH , 150 rpm, 48 h, $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente e $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático.



Fonte: Autora (2023).

Nota-se que as remoções dos óleos e graxas na água produzida real mostraram-se mais lentas quando comparadas à água produzida sintética (mono e multicomponente). Isso pode ser explicado pela possível competição dos compostos presentes na água produzida por sítios ativos do adsorvente, uma vez que a água produzida real apresenta uma mistura de elementos, tanto orgânicos como inorgânicos (Oetjen *et al.*, 2017). A presença de diversos compostos, especialmente os de baixo peso molecular, acaba prejudicando a adsorção de forma geral pois pode preencher os poros dos adsorventes mais facilmente (Brown e Ulrich, 2015). É relatado em estudos recentes que o carvão ativado adsorve, preferencialmente, as moléculas pequenas presentes na matriz em tratamento (Jang e Chung, 2019).

Para elucidar o mecanismo de adsorção desses compostos, ajustou-se os dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 2.2), pseudo-segunda ordem (Equação 2.2), Elovich (Equação 2.4) e difusão intrapartícula (Equação 2.5). Os parâmetros cinéticos e os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para os respectivos modelos são apresentados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Parâmetros cinéticos estimados para dados experimentais da adsorção de óleos e graxas da água produzida em carvão ativado.

| Modelos cinéticos | | Parâmetros |
|-----------------------------|--|---------------|
| Pseudo-primeira ordem | k_1 (min^{-1}) | 0,528 |
| | q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 42,77 |
| | R^2 | 0,9509 |
| Pseudo-segunda ordem | k_1 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) | 0,015 |
| | q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 47,07 |
| | R^2 | 0,9980 |
| Elovich | v_a ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) | 97,046 |
| | B ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$) | 0,12 |
| | R^2 | 0,9839 |
| Difusão Intrapartícula | k_{dif} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1/2}$) | 12,051 |
| | C ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | 6,88 |
| | R^2 | 0,7902 |

Fonte: Autora (2023).

Ao analisar os valores de R^2 juntamente com a interpretação gráfica, pode-se observar que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Esse modelo indica uma adsorção química entre o adsorbato e a superfície do adsorvente (Wang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2020).

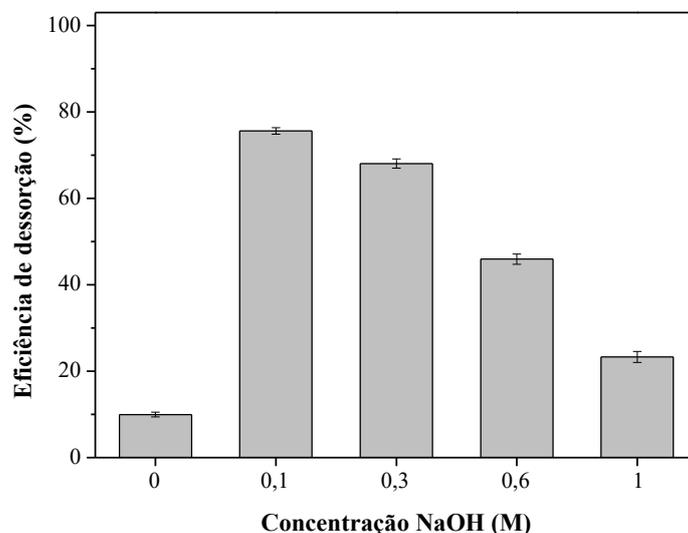
Refletindo sobre os resultados de isoterma e cinética de adsorção obtidos, acredita-se que a adsorção química ocorre na formação da monocamada, uma vez que há forte interação entre os óleos e graxas e a superfície do carvão ativado, enquanto as demais camadas são formadas por adsorção física. Resultado semelhante foi relatado para a adsorção de óleos e graxas em uma resina (Hendges *et al.*, 2021).

7.3.1.4. Ensaio de dessorção

Um bom adsorvente, além de sua alta capacidade de adsorção, também deve apresentar uma boa capacidade de regeneração para potencial aplicação industrial, gerando economia ao processo. Os estudos de dessorção podem ajudar a recuperar os óleos e graxas do adsorvente e regenerar o carvão ativado, para que possa ser usado repetidamente (Guo *et al.*, 2011; Hoppen *et al.*, 2019).

O carvão ativado saturado foi colocado em contato com diferentes concentrações de uma solução de hidróxido de sódio (0 à 1 M) por 6 h e a quantidade de óleos e graxas dessorvidos para o meio de eluição foi medida. A Figura 7.4 exibe a eficiência de dessorção desse adsorvente em função da concentração de NaOH avaliada. É possível observar um decréscimo da dessorção de óleos e graxas com o aumento da concentração de NaOH, sendo obtida uma dessorção máxima de 75,6% para a concentração de 0,1 M.

Figura 7.4 – Dados experimentais da eficiência de dessorção de óleos e graxas do carvão ativado utilizando soluções básicas com diferentes concentrações de NaOH. Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente saturado, 150 ± 2 rpm, 25 °C, por 6 h.



Fonte: Autora (2023).

Similar ao observado nos Capítulos 5 e 6, uma pequena concentração de íons OH⁻ na solução eluente fornece um aumento na porcentagem de dessorção. Contudo, o excesso dessas espécies ativas promove um decréscimo na eficiência de dessorção. Li *et al.* (2004) e Hendges (2020) relatam comportamento semelhante, observando formação de emulsões estáveis que acarretam em dificuldades de recuperação do petróleo e óleos e graxas, respectivamente, quanto maior for a concentração de OH⁻ adicionada.

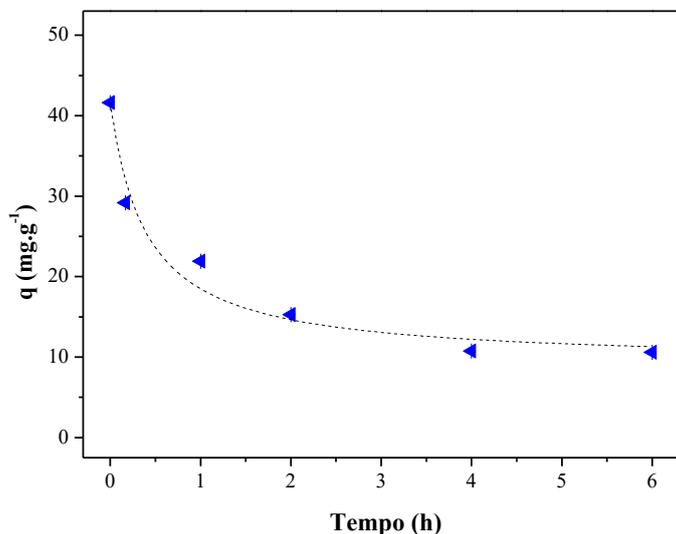
Considerando a eficiência de dessorção obtida com a solução de NaOH 0,1 M, acredita-se que a quantidade de óleos e graxas removidos neste processo são advindos de interações fracas entre adsorvente-adsorbato, ou seja, de uma adsorção física. Esse fato corrobora com o que foi observado na cinética de adsorção, em que os óleos e graxas são adsorvidos no carvão ativado em múltiplas camadas, sendo a primeira camada formada por adsorção química e as camadas superiores por adsorção física (Zhang *et al.*, 2020). Logo, devido a irreversibilidade da adsorção química, não seria possível obter uma eficiência de dessorção maior e/ou completa para esse adsorvente.

7.3.1.5. Cinética de dessorção

Como pode ser visto na Figura 7.5, a capacidade de dessorção aumenta gradativamente com o tempo. Na primeira hora de contato com o eluente, cerca de 48%

dos óleos e graxas é desorvido e, após 4 h, atinge-se o equilíbrio com 75% de eficiência de desorção.

Figura 7.5 – Cinética de desorção do carvão ativado saturado (25 °C, pH 5 após 15 h de contato) com óleos e graxas presentes na água produzida utilizando como eluente solução NaOH 0,1 M. Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente saturado, 150 ± 2 rpm, 25 °C, por 6 h. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo cinético.



Fonte: Autora (2023).

Observa-se que a cinética de desorção obtida apresenta perfil similar ao processo de desorção multicomponente, estudado no Capítulo 6, com mesmo tempo de equilíbrio (4 h). Tal fato pode estar relacionado à presença de diferentes moléculas que interagem com a solução eluente, favorecendo o processo de desorção. Contudo, para compreender melhor o mecanismo de desorção, ajustou-se os dados cinéticos aos modelos de ordem zero (Equação 2.22), primeira ordem (Equação 2.23) e segunda ordem (Equação 2.24), descritos na Tabela 2.7. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Ajuste dos modelos cinéticos para determinar o mecanismo de desorção dos óleos e graxas adsorvidos no carvão ativado C-119.

| Modelos cinéticos | | Parâmetros |
|-------------------|--|-----------------------|
| Zero ordem | q_0 (mg·g ⁻¹) | 20,09 |
| | k_{d0} (g·g _{ads} ⁻¹ ·min ⁻¹) | 1,36·10 ⁻⁹ |
| | R ² | 0,6512 |
| Primeira ordem | q_0 (mg·g ⁻¹) | 29,99 |
| | k_{d1} (min ⁻¹) | 0,0227 |
| | R ² | 0,9298 |
| Segunda ordem | q_0 (mg·g ⁻¹) | 32,33 |
| | k_{d2} (g _{ads} ·g ⁻¹ ·min ⁻¹) | 0,0013 |
| | R ² | 0,9611 |

Fonte: Autora (2023).

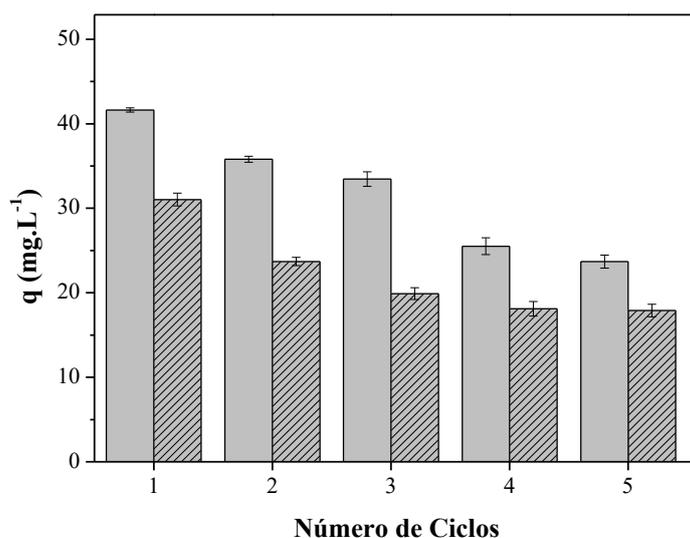
O mecanismo de dessorção dos óleos e graxas no carvão ativado segue a cinética de segunda ordem, evidenciado pelo coeficiente de determinação. Comparada com a constante de velocidade de adsorção ($k_1 = 0,015 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), observa-se que a constante de velocidade de dessorção é muito menor, assim como obtido nos estudos anteriores (Capítulo 5 e 6).

Segundo Park *et al.* (2001), tal fato só é observado quando há remoção superficial dos compostos adsorvidos no material adsorvente. Essa afirmação corrobora com o observado inicialmente nos ensaios de dessorção, onde apenas os compostos adsorvidos nas multicamadas foram removidos do carvão ativado. Dessa forma, para compreender a influência de um processo de dessorção incompleto, estudou-se o reuso do adsorvente.

7.3.1.6. Ensaios de reuso do adsorvente

A regeneração e a capacidade de reutilizar o adsorvente é ainda mais significativa quando aplicada a águas residuárias, pois além de reduzir o custo operacional do processo, minimiza o risco ecológico de poluição secundária (Gupta e Nayak, 2012; Gkika *et al.*, 2022). A Figura 7.6 mostra a capacidade de adsorção e dessorção dos óleos e graxas no carvão ativado, em função do número de ciclos consecutivos realizados.

Figura 7.6 – Ciclos de adsorção (25 °C, pH 5 após 15 h de contato) e dessorção (25 °C, pH 13 após 4 h de contato) sobre carvão ativado C-119 saturado com água produzida real. Barra lisa – Adsorção; Barra hachurada – Dessorção. Condições experimentais: $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente, $150 \pm 2 \text{ rpm}$, eluente $0,1 \text{ M NaOH}$.



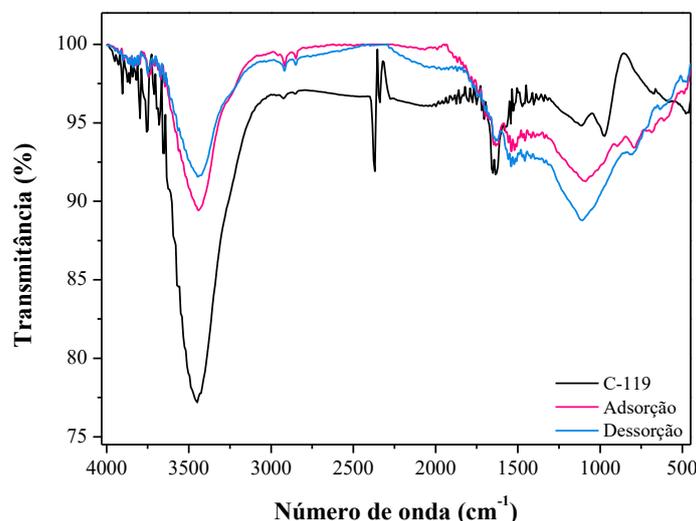
Fonte: Autora (2023).

Em geral, verifica-se que a eficiência de adsorção diminui gradualmente (cerca de 12%) a cada ciclo de reutilização, possivelmente devido à perda de sítios ativos adsorventes. Além disso, a partir do terceiro ciclo não é observado dessorção significativa, o que pode indicar que uma parte considerável dos compostos adsorvidos eram devido à sorção irreversível. Assim, confirma-se que a quimissorção está de fato presente no processo e tem importante influência na remoção dos óleos e graxas do adsorvente.

Para Bayuo *et al.* (2020) e Ahmad *et al.* (2012), se um material puder ser regenerado e reutilizado como adsorvente após o primeiro ciclo do processo de adsorção, já será alcançada uma melhoria significativa na economia do processo. Dessa forma, observa-se na Figura 7.6, que o carvão ativado pode ser reutilizado repetidamente, sem perder significativamente suas propriedades, por até três ciclos de adsorção-dessorção utilizando 0,1 M NaOH.

Para avaliar a interação dos grupos funcionais na superfície do adsorvente (natural, saturado e regenerado), realizou-se a espectroscopia FTIR e os resultados são apresentados na Figura 7.7.

Figura 7.7 – Espectros de FTIR do carvão ativado natural e após adsorção (25 °C, pH 5 após 24 h de contato) e dessorção (25 °C, pH 13 após 4 h de contato com 0,1 M NaOH) da água produzida. Condições experimentais: 4 g·L⁻¹ de adsorvente, 150 ± 2 rpm.



Fonte: Autora (2023).

Esse espectro exhibe alterações no pico em 3450 cm⁻¹, referente à vibração do grupo hidroxila (-OH), como álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos (Rocha, 2006); em torno de 2910 cm⁻¹, que corresponde à vibrações de ligações C-H (Silverstein *et al.*, 1994); em 1630 cm⁻¹, que pode ser relacionado ao estiramento do grupo C=C de grupos

aromáticos (Silverstein *et al.*, 1994) ou, ainda, ao alongamento C=O dos ácidos carboxílicos (Mojoudi *et al.*, 2019); e entre 1100 e 1000 cm^{-1} , que referem-se à ligações C–O–H (Chen *et al.*, 2011; Mojoudi *et al.*, 2019).

A presença desses grupos e as alterações observadas após cada processo, indicam que a adsorção dos óleos e graxas na superfície do carvão ativado ocorre por meio de interações eletrostática, interações π - π e, ainda, por ligação de hidrogênio (Tran *et al.*, 2017). As interações eletrostáticas são fracas e podem ocorrer entre os locais carregados negativamente na superfície do adsorvente e as moléculas catiônicas na solução (Salazar-Rabago *et al.*, 2017). Como o pH do processo adsorptivo (5,0) foi menor que o pH_{pcz} (7,12), a superfície do carvão ativado encontrava-se carregada positivamente, o que leva a crer que nesse processo não ocorre interações eletrostáticas.

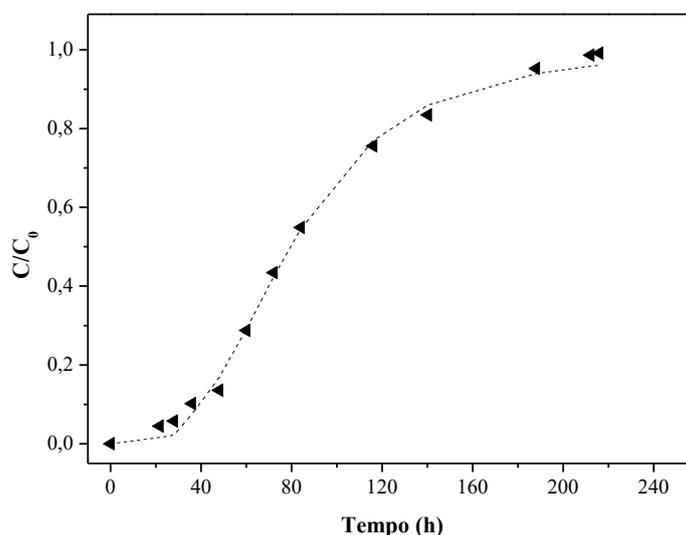
As interações π - π ou interações doador-aceptor de elétrons π - π , por sua vez, são formadas entre os átomos doadores de elétrons (como oxigênios carbonílicos) e átomos aceptores de elétrons (como os anéis aromáticos) (Tran *et al.*, 2017). Na Figura 7.7, o espectro de FTIR revela um deslocamento e alteração da intensidade dos picos em 1630 e $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, indicando que essas interações podem participar do mecanismo de adsorção estudado. Já as interações de ligação de hidrogênio podem ocorrer (1) entre os hidrogênios da superfície do adsorvente (como grupos hidroxila – doadores de H) e os átomos apropriados (isto é, nitrogênio e oxigênio; receptores de H) dos óleos e graxas (esse fenômeno também é conhecido como dipolo-dipolo) e (2) entre os grupos hidroxila na superfície do carvão ativado e os anéis aromáticos da água produzida (este fenômeno também é conhecido como ligação de hidrogênio Yoshida) (Blackburn, 2004). Como observa-se um aumento significativo da intensidade do pico em 3400 cm^{-1} , pode-se dizer que as ligações de hidrogênio contribuem fortemente para o mecanismo de adsorção dos óleos e graxas.

Todavia, para que o processo de dessorção possa ser eficiente, deve ocorrer a quebra das interações originadas entre a superfície do adsorvente e o adsorbato (Tran *et al.*, 2017). Como as interações π - π fracas e as ligações de hidrogênio são predominantes na adsorção, não é possível obter regeneração química completa do adsorvente. No entanto, grande parte do adsorbato pode ser removida, tornando viável a aplicação do carvão ativado após alguns ciclos de adsorção-dessorção.

7.3.2. Procedimentos experimentais em sistema contínuo

Como relatado anteriormente, a adsorção em coluna de leito fixo fornece informações relevantes sobre os principais parâmetros para o projeto, operação e otimização do processo de adsorção contínua (Rojas-Mayorga *et al.*, 2015). Por isso, o desempenho do carvão ativado (C-119) foi determinado na operação de uma coluna contínua para a remoção dos óleos e graxas presentes na água produzida real. Utilizou-se as condições operacionais determinadas no Capítulo 5 e os resultados são apresentados na Figura 7.8.

Figura 7.8 – Curva de ruptura obtida para a remoção de O&G da água produzida utilizando carvão ativado C-119. Condições operacionais: fluxo ascendente; $D/d_p = 30,0$; $Q = 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $u = 1,11 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$; $L = 20 \text{ cm}$; $m = 46,1 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linhas tracejadas – ajuste modelo matemático de Yan.



Fonte: Autora (2023).

Os resultados mostram que o carvão C-119 apresentou desempenho similar ao obtido no processo de adsorção contínua monocomponente e multicomponente. A principal diferença, no entanto, encontra-se no tempo para atingir o ponto de ruptura. No sistema real, o ponto de ruptura foi atingido em aproximadamente 28 h, o que permitiu tratar 8,4 L de água produzida, enquanto no sistema monocomponente, a ruptura ocorreu em 41,7 h, tratando 12,5 L do efluente sintético. Como a matriz real é mais complexa e possui inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos presentes (Neff *et al.*, 2011), pressupõe-se que esses compostos competem pelos mesmos grupos funcionais na superfície do adsorvente, o que reduz a eficiência de remoção dos óleos e graxas e antecipa o ponto de ruptura, semelhante ao que foi observado no sistema multicomponente.

A capacidade operacional da coluna foi de $108,26 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e pode-se observar que houve o desenvolvimento completo da zona de transferência de massa, uma vez que o L_{ZTM} obtido foi de 19,5 cm. Com isso, a fração equivalente de leito não utilizado (f_{LUB}) foi 48,8%. Ao ajustar a curva de ruptura ao modelo matemático de Yan, observa-se que este modelo é capaz de prever de forma adequada o comportamento da adsorção dos óleos e graxas, assim como nos sistemas mais simples. Obteve-se capacidade máxima de adsorção de $105,30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, próxima a capacidade operacional observada, com R^2 de 0,9967 e os parâmetros $a = 3,16$ e $b = 23,84 \text{ L}^{-1}$.

Devido à complexidade da matriz real, a capacidade de adsorção da coluna é reduzida à metade quando comparada ao sistema monocomponente, por exemplo. Com base nesses resultados, destaca-se a aplicação de outras estratégias de tratamento, como a combinação de processos que podem ser agregados à adsorção para obtenção do efluente em menor concentração inicial, aumentando o volume e a qualidade da solução tratada e elevando o tempo de ruptura do processo. Além disso, o uso de colunas em série também pode ser empregado como estratégia para o completo tratamento da água produzida.

7.3.3. Caracterização água produzida

A água produzida utilizada foi fornecida por uma plataforma de petróleo brasileira e a Tabela 7.4 apresenta suas principais características. O Efluente A corresponde ao efluente filtrado antes do tratamento, o Efluente B refere-se ao efluente após processo de adsorção em batelada e o Efluente C, o efluente após a adsorção em coluna de leito fixo.

Observa-se que a água produzida é uma matriz complexa, que contém uma diversidade de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, indicando que há diferentes parâmetros que devem ser considerados para seu descarte no meio ambiente.

Dentre esses parâmetros, o pH é um dos mais importantes para o monitoramento, uma vez que qualquer alteração em seu valor pode causar efeitos negativos para o meio ambiente, seja pela alteração da solubilidade das substâncias e do equilíbrio em meio aquoso ou, ainda, por causar corrosões/incrustações em tubulações (Baird *et al.*, 2012). É possível observar que, em todas as amostras da Tabela 7.4, o pH se encontra dentro da faixa indicada na legislação vigente (entre 5,0 e 9,0), demonstrando-se neutro antes do seu tratamento com carvão ativado e, após tratado, com pH final próximo ao ajustado

inicialmente para o tratamento (pH = 5,0). Isso permite que a água produzida seja descartada após tratamento adsorativo sem a necessidade de ajuste do pH.

Tabela 7.4 – Características físicas e químicas da amostra da água produzida utilizada nesta pesquisa antes (Efluente A) e após o tratamento adsorativo em batelada (Efluente B) e em sistema contínuo (Efluente C), comparadas aos valores padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA.

| Parâmetros | Efluente A | Efluente B | Efluente C | Valor padrão* |
|--|------------|------------|------------|--|
| pH | 7,98 | 5,10 | 5,90 | 5-9 ^b |
| Temperatura (°C) | 25,0 | 25,0 | 25,0 | < 40 ^b |
| Turbidez (NTU) | 471,00 | 7,49 | 4,36 | - |
| Condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) | 1115,20 | 49,20 | 27,65 | - |
| Totais (ST) | 381,0 | 259,0 | 248,4 | - |
| Fixos (SF) | 302,2 | 216,4 | 204,7 | - |
| Sólidos Voláteis (SV) | 78,8 | 42,6 | 43,7 | - |
| ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Suspensos totais (SST) | 635,0 | 320,0 | 301,0 | - |
| Suspensos fixos (SSF) | 530,0 | 305,0 | 300,0 | - |
| Suspensos voláteis (SSV) | 105,0 | 15,0 | 13,0 | - |
| DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 1765,0 | 800,0 | 635,0 | - |
| DBO ₅ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 76,10 | 14,20 | 13,90 | Remoção 60% ^b |
| Biodegradabilidade (DBO/DQO) | 0,043 | 0,017 | 0,022 | - |
| Alcalinidade total ($\text{mg}_{\text{CaCO}_3}\cdot\text{L}^{-1}$) | 1475,00 | 899,33 | 823,11 | - |
| Salinidade ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 57809,60 | 51938,31 | 51908,31 | - |
| COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 621,01 | 179,25 | 175,69 | - |
| TOG Método Horiba | 206,50 | 51,15 | 40,68 | - |
| ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Método Gravimétrico | 105,60 | 13,00 | 10,00 | 29,0 (mensal) ^a 42,0 (diário) ^a |
| Cloro livre (Cl_2) | 0,64 | 0,05 | 0,05 | - |
| Cloreto (Cl^-) | 32000,00 | 28750,00 | 28700,00 | - |
| Nitrogênio amoniacal total | 35,00 | 15,00 | 15,00 | 20,0 ^b |
| Nitrito (NO_2^-) | 5,00 | 0,05 | 0,05 | - |
| Nitrato (NO_3^-) | 0,50 | 0,30 | 0,30 | - |
| Amônio (NH_4^+) | 0,50 | 0,05 | 0,05 | - |
| Sulfato (SO_4^{2-}) | 4,40 | 0,05 | 0,05 | - |
| Fosfato (PO_4^{3-}) | 6,40 | 3,80 | 3,80 | - |
| Cianeto (CN^-) | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 1,0 ^b |

Valores estabelecidos pela ^a Resolução n° 393 (2007) e pela ^b Resolução n° 430 (2011) do CONAMA.

Fonte: Autora (2023).

A turbidez e condutividade elétrica, apesar de não serem regulamentadas pela legislação vigente, apresentam grande relevância para o descarte de efluentes. A turbidez, por exemplo, pode ser diretamente relacionada ao acúmulo de lodo e alterações no meio aquático, podendo atrapalhar a penetração de luz na água, o que diminui o oxigênio dissolvido e altera o equilíbrio do ecossistema (Ribeiro, 2013). Já a condutividade elétrica define a capacidade que a amostra apresenta de conduzir corrente elétrica em função de

diferentes íons inorgânicos como sódio, cálcio, cloreto e sulfatos (Ribeiro, 2013; Cechinel, 2017).

Observa-se que antes do tratamento (Efluente A), a água produzida apresentava altos valores de turbidez e condutividade, indicio de quantidades elevadas de sólidos em suspensão e substâncias dissociadas. No entanto, após o tratamento por adsorção em batelada (Efluente B), esses valores reduziram 98,4% e 57,3%, respectivamente. Já após o tratamento em sistema contínuo (Efluente C), obteve-se a redução de 99,1% de turbidez e 76,0% de condutividade elétrica.

Como o excesso de sólidos suspensos pode aumentar a turbidez do efluente e, ainda, causar assoreamento do corpo hídrico e/ou tamponar os poros do reservatório e incrustar nas tubulações durante a reinjeção (Thomas, 2001), torna-se fundamental seu monitoramento, tanto para o descarte da água produzida, como para sua reutilização por reinjeção em poços de extração (Gabardo, 2007). Pesquisas especificam que o efluente a ser descartado e/ou utilizado para reinjeção deve apresentar valores abaixo de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sólidos suspensos totais (Veil, 2015; Jimenez *et al.*, 2018; Costa *et al.*, 2022). No entanto, a legislação competente (CONAMA, 2011), por sua vez, não estipula um valor máximo para o descarte, solicitando apenas que ocorra eficiência mínima de remoção de 20% desses sólidos, após desarenação do efluente.

Verifica-se na Tabela 7.4 uma redução de 49,6% dos sólidos suspensos totais após o tratamento no sistema batelada e 52,6% no sistema contínuo. Apesar de não reduzir a quantidade de sólidos suspensos totais ao valor indicado na literatura, o processo de adsorção atinge a redução mínima estabelecida legislação brasileira, o que permite seu descarte.

A demanda biológica de oxigênio (DBO) é um parâmetro que está diretamente relacionado à quantidade de matéria orgânica no efluente. A matéria orgânica está correlacionada à redução da concentração de oxigênio dissolvido, o que pode provocar a morte da biota aquática (Letterman, 1999; Ribeiro, 2013). Por isso, a Resolução 430 (CONAMA, 2011) estabelece que os valores de DBO devem ser reduzidos em, pelo menos, 60% antes do descarte do efluente no corpo hídrico. Após o tratamento realizado com carvão ativado observa-se (Tabela 7.4) uma redução de, aproximadamente, 82% da matéria orgânica, independentemente do tipo de sistema adsortivo utilizado.

A quantidade de íons presente em um efluente demonstra sua capacidade condutiva e seu potencial de dissolver diferentes substâncias químicas (Bader, 2007). Observa-se que a amostra de água produzida possui alto teor de cloro, em média

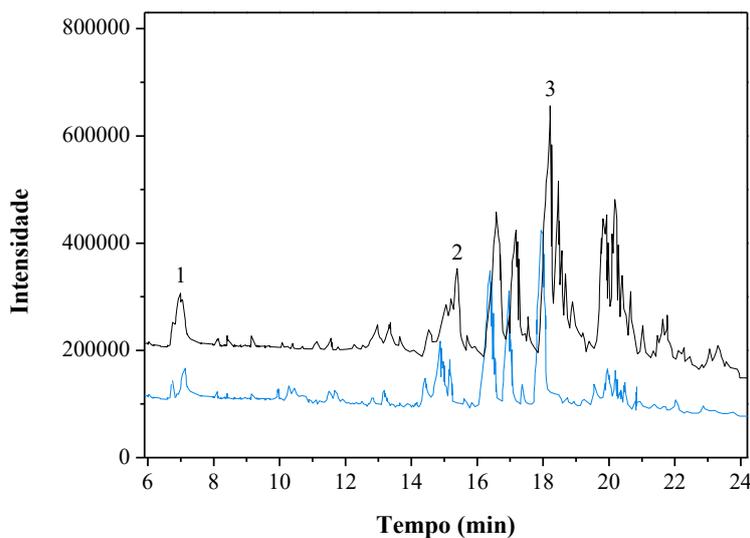
32.000 mg·L⁻¹, confirmando sua elevada salinidade. No entanto, esse valor ainda é inferior ao relatado por Gabardo (2007), que encontrou 48.930 mg·L⁻¹ de Cl⁻ em amostras de água produzida na região Nordeste do Brasil, e Ribeiro (2013), que determinou 53.699 mg·L⁻¹, em média, para águas produzidas no estado de Sergipe. Essas diferenças são comuns e frequentes, visto que cada poço e cada plataforma de extração possui características particulares, que influenciam diretamente na composição do efluente gerado.

Por fim, avaliando o teor de óleos e graxas (TOG) determinado pelo método gravimétrico, parâmetro que limita o descarte da água produzida no mar, verifica-se a eficiência do processo adsorptivo no tratamento deste efluente. Foi possível remover, aproximadamente, 88% dos compostos orgânicos dissolvidos no Efluente B e 90,5% presente no Efluente C, enquadrando-os abaixo do valor estabelecido pela Resolução 393 (CONAMA, 2007), de 29 mg·L⁻¹.

Dessa forma, apesar do TOG ser o único padrão de lançamento monitorado para o descarte da água produzida no mar, o tratamento utilizando os processos adsorptivos melhorou outros parâmetros importantes e pode beneficiar a indústria do petróleo, seja por antecipar as possíveis mudanças na legislação, como ocorreu na região do Mar do Norte para preservação do meio ambiente e dos recursos hídricos (Convenção OSPAR (2006)); ou visando não apenas atingir os padrões de lançamento, mas a destinação de correntes cada vez mais purificadas no mar, a fim de garantir a preservação da qualidade do corpo hídrico receptor.

Para identificar as principais espécies que compõem a água produzida e as espécies que não foram removidas pelo processo de adsorção empregado, análises cromatográficas foram realizadas no Efluente A e Efluente B, conforme relatado na Figura 7.9. Na análise cromatográfica obtida, identifica-se a presença do ácido ciclohexanoacético (3) como composto majoritário na água produzida sem tratamento. Em menor intensidade, verifica-se a presença do ácido valérico (1) e do ácido ciclohexanocarboxílico (2), demonstrando que a matriz sintética (mono e multicomponente) utilizada nesta pesquisa representa a matriz real. Além desses compostos, a Tabela 7.5 apresenta outros compostos identificados pela análise da água produzida.

Figura 7.9 – Análise cromatográfica da água produzida real antes do tratamento (—) e após tratamento por adsorção (25 °C, pH 5, 150 ± 2 rpm) após 15 h de contato com 4 g·L⁻¹ de carvão ativado C-119 (—).(1) ácido valérico, (2) ácido ciclohexanocarboxílico e (3) ácido ciclohexanoacético.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 7.5 – Principais compostos identificados por GC/MS presentes na água produzida real antes do tratamento por adsorção.

| Tempo de retenção (min) | Compostos | Fórmula molecular | Massa molecular (g·mol ⁻¹) |
|-------------------------|---|--|--|
| 7,26 | Fenol | C ₆ H ₆ O | 94,1 |
| 8,81 | o-Cresol | C ₇ H ₈ O | 108,1 |
| 9,86 | Ácido acético | C ₂ H ₄ O ₂ | 60,5 |
| 11,24 | 1-Decanol | C ₁₀ H ₂₂ O | 158,3 |
| 12,62 | Ciclopentanona | C ₅ H ₈ O | 84,1 |
| 13,16 | 2-Ciclopenten-1-ona | C ₅ H ₆ O | 82,1 |
| 13,37 | 2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil | C ₆ H ₈ O | 96,1 |
| 14,25 | Ácido 4-oxopentanotíônico | C ₅ H ₈ O ₂ S | 132,0 |
| 17,08 | Ácido 9,15 octadecadienóico, éster metílico | C ₁₈ H ₃₂ O ₂ | 280,0 |
| 17,85 | Bifenileno | C ₁₂ H ₈ | 152,2 |
| 19,19 | 1-Docosene | C ₂₂ H ₄₄ | 308,6 |
| 19,36 | Ácido n-hexadecanóico | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256,4 |

Fonte: Autora (2023).

Após o processo de tratamento de adsorção com carvão ativado, nota-se que a intensidade dos picos de todos os compostos no cromatograma diminuiu, mas o ácido ciclohexanoacético permaneceu como composto majoritário. Tal fato pode estar relacionado a uma possível competição por sítios ativos do carvão ativado ou, ainda, ao pH em que o tratamento foi realizado (pH 5,0). Como verificado nos estudos anteriores, o pH da solução afeta a solubilidade dos compostos orgânicos, especialmente dos ácidos naftênicos. Quanto mais básica for a solução, mais esses compostos encontram-se protonados e com elevada solubilidade na fase aquosa, dificultando sua remoção.

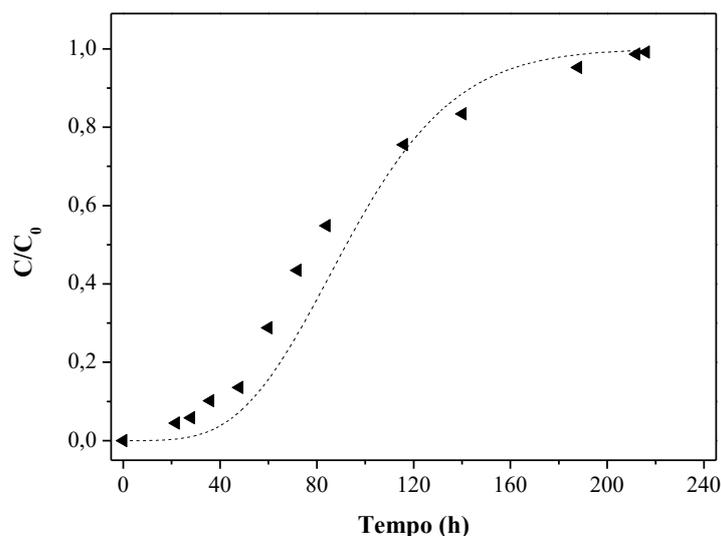
Frente aos resultados observados, constata-se que o processo de adsorção se apresenta como técnica promissora para a remoção de diferentes ácidos naftênicos e

compostos orgânicos solúveis da água produzida, permitindo seu descarte com segurança nos recursos hídricos, uma vez que atende aos parâmetros mínimos de tratamento estabelecidos pelo CONAMA. Além disso, prova-se que na matriz real há competição durante o processo de adsorção; por isso os resultados obtidos por essa matriz não apresentam altos rendimentos como os obtidos na matriz sintética.

7.3.4. Procedimento numérico

Após a validação do código implementado para a adsorção monocomponente e multicomponente dos ácidos naftênicos, a adsorção dos óleos e graxas da água produzida real também foi simulada utilizando a isoterma de Langmuir, pois foi observada inconsistência numérica com a isoterma de BET no código implementado. A Figura 7.10 apresenta os resultados experimentais e numéricos obtidos.

Figura 7.10 – Curva de ruptura experimental e numérica da remoção de O&G da água produzida real utilizando carvão ativado C-119. Condições utilizadas: NVC = 50; $dt = 3$ s; $Q = 5$ mL·min⁻¹; fluxo ascendente; $L = 20$ cm; $D = 2,4$ cm; $m = 46,1$ g; $\varepsilon = 0,48$. Símbolos – dados experimentais. Linha pontilhada – simulação numérica.



Fonte: Autora (2023).

Conforme observado nos sistemas sintéticos estudados anteriormente (mono e multicomponente), o código computacional conseguiu representar de forma satisfatória a curva de ruptura experimental obtida no sistema real, com erro de 7,03% e R^2 de 0,976. Verifica-se que o ponto de ruptura do leito simulado inicia em um tempo maior que o ponto experimental, mas o ponto de exaustão é atingido no mesmo período. Tal diferença inicial pode ser associada a erros sistemáticos, como erros de medidas ou de amostragem, que afetam a exatidão da análise.

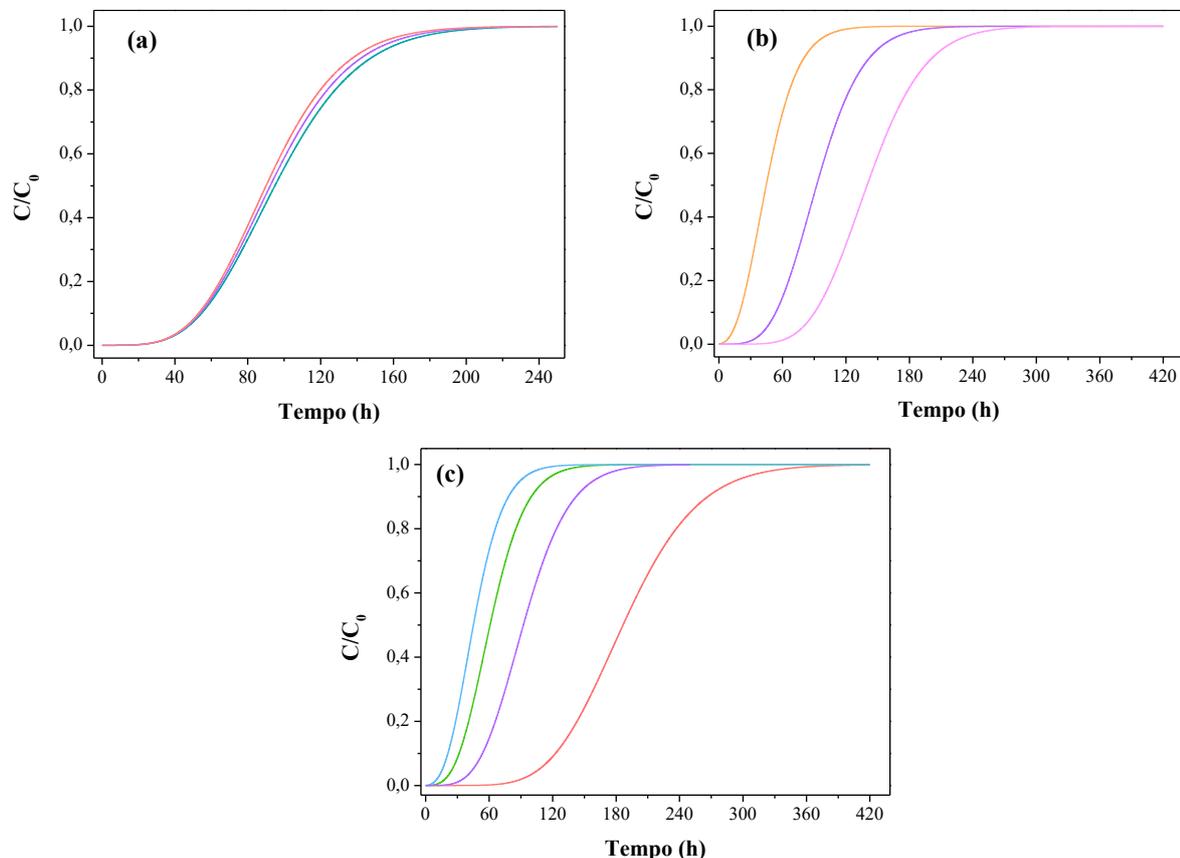
A capacidade operacional obtida no ciclo de saturação foi de $126,56 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de carvão ativado, com tempo para a ruptura (t_{bp}) de 58,33 h e tratamento de 17,5 L (V_{bp}) de efluente até o ponto de ruptura estipulado pela Resolução 393 (CONAMA, 2007) para o lançamento de TOG no mar, de $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Além disso, foi possível obter uma zona de transferência de massa completamente desenvolvida ($L_{ZTM} = 14,7 \text{ cm}$), que reflete em uma baixa fração de leito não utilizado (f_{LUB} de 36,7%). Dessa forma, torna-se possível realizar simulações para previsão do processo, podendo variar as condições operacionais e realizar o *scale-up* para aplicação industrial.

Com isso, uma análise de sensibilidade paramétrica foi realizada para prever as curvas de rupturas da água produzida, variando os parâmetros conforme descrito na Tabela 4.11. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 7.11 para variação da concentração de alimentação (C_0), da altura do leito (L) e da vazão de alimentação (Q). Além disso, a Tabela 7.6 apresenta os dados de simulações em cada condição realizada.

Diferente do observado nos sistemas sintéticos, a Figura 7.11(a) mostra que a variação da concentração de alimentação dos O&G na água produzida não apresenta diferenças muito significativas na faixa analisada. Contudo, verifica-se que o aumento da concentração diminui o tempo de ruptura em 30%, devido a maior quantidade de contaminantes para ocupar os sítios ativos disponíveis no adsorvente (Díaz-Blancas *et al.*, 2020). Isso reflete também no volume de efluente tratado, que passa de 22,8 L na menor concentração ($C_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para 15,9 L na maior concentração estipulada ($C_0 = 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Além disso, em todos os casos de concentração simulados, a zona de troca foi totalmente desenvolvida na coluna, uma vez que o L_{ZTM} foi menor que o comprimento do leito (Tabela 7.6). Dessa forma, o tratamento por adsorção torna-se mais flexível para o tratamento de águas produzidas com diferentes concentrações iniciais de O&G (dentro da faixa de concentração proposta) e, dependendo da estratégia adotada, pode-se aumentar ainda mais a eficiência do tratamento, seja com a utilização de processos combinados ou de colunas em série.

Mantendo-se a concentração inicial de O&G em $203 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, *bulk density* de $0,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e variando a altura do leito, observa-se na Figura 7.11(b) que quanto maior o comprimento do leito, maior o tempo de ruptura e volume de efluente tratado, com consequente aumento da capacidade de adsorção. Tal fato relaciona-se à quantidade de sítios ativos disponíveis no processo, uma vez que há mais carvão ativado que preenche a coluna de adsorção (Luz, 2012), e também ao aumento do tempo de residência, que permite maior desenvolvimento da zona de transferência de massa (Mazur *et al.*, 2016).

Figura 7.11 – Simulação das curvas de ruptura da água produzida real utilizando carvão ativado C-119, em diferentes **(a)** concentrações iniciais de alimentação (— 100 mg·L⁻¹; — 203 mg·L⁻¹; — 300 mg·L⁻¹). Condições utilizadas: NVC = 50; dt = 3 s; Q = 5 mL·min⁻¹; fluxo ascendente; L = 20 cm; D = 2,4 cm; m = 46 g; ε = 0,48; **(b)** altura do leito (— 10 cm; — 20 cm; — 30 cm). Condições utilizadas: NVC = 50; dt = 3 s; Q = 5 mL·min⁻¹; fluxo ascendente; C₀ ≈ 203 mg·L⁻¹; D = 2,4 cm; ε = 0,48; e **(c)** vazão de alimentação (— 2,5 mL·min⁻¹; — 5,0 mL·min⁻¹; — 7,5 mL·min⁻¹; — 10,0 mL·min⁻¹). Condições utilizadas: NVC = 50; dt = 3 s; fluxo ascendente; C₀ ≈ 203 mg·L⁻¹; L = 20 cm; D = 2,4 cm; m = 46 g; ε = 0,48.



Fonte: Autora (2023).

Tabela 7.6 – Resultados obtidos nas simulações numéricas das curvas de ruptura multicomponentes em diferentes condições operacionais, calculados até o ponto de ruptura de 29 mg·L⁻¹ para cada ácido da matriz AN-1/AN-2/AN-3 (C_i = 1,34 mmol·L⁻¹ de cada contaminante). Condições utilizadas: NVC = 50; dt = 3 s; fluxo ascendente; D = 2,4 cm; ε = 0,48.

| O&G (mg·L ⁻¹) | L (cm) | Q (mL·min ⁻¹) | m (g) | L/D | L/d _p | t _{rup} (h) | V _{rup} (L) | q _{rup} (mg·L ⁻¹) | f _{LUB} (%) | L _{ZTM} (cm) |
|------------------------------|-----------|------------------------------|-------|------|------------------|----------------------|-------------------------|---|-------------------------|--------------------------|
| 100 | 20 | 5,0 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 76,1 | 22,8 | 35,2 | 19,8 | 7,9 |
| 203 | 20 | 5,0 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 59,1 | 17,7 | 67,1 | 36,0 | 14,4 |
| 300 | 20 | 5,0 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 52,9 | 15,9 | 93,5 | 41,2 | 16,5 |
| 203 | 10 | 5,0 | 23,0 | 5,2 | 74,1 | 22,9 | 6,9 | 51,9 | 48,8 | 19,5 |
| 203 | 20 | 5,0 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 59,1 | 17,7 | 67,1 | 36,0 | 14,4 |
| 203 | 30 | 5,0 | 69,0 | 12,5 | 222,2 | 97,5 | 29,3 | 73,8 | 30,4 | 12,1 |
| 203 | 20 | 2,5 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 131,8 | 19,8 | 74,8 | 29,3 | 11,7 |
| 203 | 20 | 7,5 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 35,6 | 16,0 | 60,6 | 41,5 | 16,6 |
| 203 | 20 | 10,0 | 46,0 | 8,3 | 148,1 | 24,2 | 14,5 | 55,0 | 46,3 | 18,5 |

Fonte: Autora (2023).

Para aumentar o comprimento do leito, é necessário aumentar a massa de adsorvente em 50% a cada 10 cm (Tabela 7.6). Esse aumento permite tratar, aproximadamente, 11 L a mais de efluente até o ponto de ruptura ($29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), já que aumenta cerca de 37 h no tempo de ruptura. Além disso, verifica-se que a zona de transferência de massa não foi completamente desenvolvida apenas para a altura do leito de 10 cm, o que resulta em uma fração de leito não utilizado (f_{LUB}) de 48,8% e na saída do efluente do sistema antes que o equilíbrio seja alcançado, já que não há partículas adsorventes suficientes no leito. Em contrapartida, as alturas de 20 cm e 30 cm apresentam condições adequadas de operação, com L_{ZTM} de 14,4 cm e 12,1 cm, respectivamente, f_{LUB} menor que 36% e o aumento de 65% no tempo de ruptura e volume de efluente tratado.

Destaca-se na Figura 7.11(c) a influência da vazão de alimentação, que também altera o desenvolvimento da zona de transferência de massa na coluna. Com o aumento da vazão, utilizando altura do leito de 20 cm e *bulk density* de $0,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ocorre um deslocamento da curva de ruptura para a esquerda, devido ao menor tempo residência do efluente no leito. Isto resulta em menor capacidade de adsorção de O&G, tal como demonstra a Tabela 7.6.

A partir dos resultados apresentados, verifica-se que a simulação numérica permite avaliar e determinar as melhores condições operacionais para a coluna de adsorção, minimizando o tempo para obtenção de resultados e gastos com a condução de experimentos para o *scale-up*. Dentre as condições simuladas, sugere-se o uso de uma coluna de 20 cm de altura para tratar até o ponto de ruptura ($29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), aproximadamente, 18 L de água produzida com concentração inicial de O&G de $203 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a vazão de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, uma vez que essa condição possibilita o melhor desempenho do processo ($f_{LUB} = 36\%$ e $L_{ZTM} = 14,4 \text{ cm}$). Além disso, caso haja espaço disponível no local de implementação, sugere-se a adição de um tanque após a coluna para receber o volume tratado e armazená-lo até a obtenção de uma concentração final de $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o descarte, o que aumentaria a eficiência global da coluna.

7.4. CONCLUSÃO

Assim como nos estudos anteriores, observou-se que a melhor eficiência de remoção de óleos e graxas foi obtida em pH ácido, provavelmente devido às interações hidrofóbicas entre a forma molecular dos compostos constituintes dos óleos e graxas e a

superfície do carvão ativado. A isoterma de BET apresentou o melhor ajuste aos dados de equilíbrio, sugerindo adsorção em multicamadas, e a cinética de adsorção foi melhor ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem, sinalizando adsorção química, assim como na matriz sintética. O tempo de equilíbrio obtido foi de 12 h, maior do que o observado na água produzida sintética, podendo ser relacionado à complexidade dos compostos presentes na matriz real.

O estudo de dessorção do carvão ativado demonstrou que a remoção de óleos e graxas presentes no adsorvente diminuiu com o aumento da concentração de NaOH na solução aquosa, sendo possível dessorver 75,6%, na concentração de 0,1 M, após 4 h de contato. A cinética de dessorção é regida pelo modelo de segunda ordem e observa-se que o comportamento da adsorção/dessorção dos óleos e graxas é muito similar ao comportamento observado para os modelos de ácido naftênico. Tal fato indica que os ácidos naftênicos selecionados nesta pesquisa são bons representantes dos óleos e graxas presentes na água produzida real.

No reuso do adsorvente, observa-se redução gradual (cerca de 12%) da eficiência de adsorção a cada ciclo de reutilização, possivelmente devido à perda de sítios ativos adsorventes. Contudo, o carvão ativado pode ser reutilizado repetidamente, sem perder significativamente suas propriedades, por até três ciclos de adsorção-dessorção utilizando 0,1M NaOH, sugerindo potencial aplicação em escala industrial.

O ensaio em coluna de leito fixo apresentou desempenho similar ao obtido no processo de adsorção contínua monocomponente e multicomponente. A principal diferença, no entanto, encontra-se no tempo para atingir o ponto de ruptura. Devido à complexidade da matriz real, a capacidade de adsorção da coluna é reduzida à metade quando comparada ao sistema monocomponente; por isso sugere-se o uso de colunas em série como estratégia para o completo tratamento da água produzida.

Após o tratamento, caracterizou-se e avaliou-se o enquadramento da matriz real às normas ambientais brasileiras para descarte *offshore* (Resolução 393/2007 – CONAMA). O tratamento por adsorção empregado é suficiente para atender as quantidades estabelecidas na norma, obtendo teor de óleos e graxas (por gravimetria) inferior a 29 mg·L⁻¹.

Na análise numérica verifica-se que o código implementado é capaz de prever satisfatoriamente o comportamento do sistema real, com erro menor que 10%. Além disso, a análise revelou a influência de diferentes parâmetros operacionais no tratamento do efluente. Verifica-se que o aumento do comprimento do leito e a diminuição da vazão

de entrada e também da concentração inicial de O&G favorecem o aumento do volume de efluente tratado, prorrogam o tempo de ruptura e minimizam a fração de leite não utilizado, demonstrando que são estratégias adequadas para o sistema. Com isso, amplia-se a aplicação em *scale-up* do processo, minimizando custos com insumos e tempo para determinar a melhor condição operacional.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, apresentou-se a utilização de carvões ativados como adsorvente para a remoção de ácidos naftênicos e óleos e graxas presentes em água produzida sintética (mono ou multicomponente) e água produzida real, respectivamente, como alternativa de baixo custo. As principais conclusões obtidas com o estudo foram:

- A adsorção de ácidos naftênicos é favorável utilizando diferentes tipos de carvão ativado e o pH é um fator importante para a eficiência do processo. A temperatura, entretanto, não apresenta efeitos significativos no processo de adsorção, permitindo a operação em qualquer faixa, dentro da estudada, e minimizando custos com resfriamento e/ou aquecimento da água produzida;
- Os modelos de isoterma utilizados se ajustaram bem aos resultados experimentais, descrevendo o equilíbrio termodinâmico do sistema. O modelo de BET, que considera a adsorção em multicamadas, foi capaz de descrever melhor o equilíbrio da matriz sintética monocomponente e da matriz real. Na matriz sintética multicomponente, a isoterma estendida de Sips ajustou-se a todos os sistemas, exceto ao sistema binário AN-1/AN-3, em que o melhor ajuste foi observado no modelo de Langmuir estendido modificado;
- As cinéticas de adsorção podem ser representadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem, para todas as matrizes estudadas;
- A capacidade máxima de adsorção é favorecida com a diminuição da solubilidade e da polaridade, assim como pelo aumento da massa molar de cada ácido, seguindo a ordem AN-3 > AN-1 > AN-2;
- Quanto à competitividade por sítios ativos de adsorção, o composto de maior massa molar (de cada sistema avaliado) apresentou maior afinidade com a fase sólida;
- Nos ensaios de dessorção, a solução aquosa de 0,3 M e 0,1 M de NaOH apresentou maior eficiência de dessorção na matriz sintética e na matriz real, respectivamente;
- As moléculas de maior massa molar tendem a dessorver mais rapidamente e em maior quantidade do adsorvente, seguindo o modelo de segunda ordem;
- No reuso do carvão ativado, a capacidade de adsorção diminuiu entre os ciclos, o que pode ser resultado do acúmulo de adsorbato na superfície do adsorvente, devido a um processo de dessorção incompleto;

- A capacidade de adsorção em coluna de leito fixo aumenta com o comprimento do leito e com o decréscimo da vazão, devido ao tempo de contato suficiente entre os contaminantes e o adsorvente. A vazão de alimentação de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ permitiu bom desempenho operacional no processo de adsorção e a vazão de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ no processo de dessorção;
- O processo de adsorção é suficiente para atender as quantidades estabelecidas na Resolução 393/2007 – CONAMA, obtendo teor de óleos e graxas (por gravimetria) inferior a $29 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;
- Na análise numérica, os resultados obtidos foram validados com a literatura (mono e multicomponente), apresentando erro máximo de 17,04%. Esses resultados demonstram a boa precisão da modelagem proposta ao perfil de concentração dos compostos removidos por adsorção em leito fixo.
- Observou-se ainda que diferentes variáveis operacionais influenciam no processo de adsorção em leito fixo. A diminuição da concentração inicial e da vazão, a elevação do comprimento e do diâmetro do leito são estratégias simples que favorecem o aumento do volume de efluente tratado, prorrogando o tempo de ruptura e minimizando a fração de leito não utilizado.
- A metodologia proposta nesta tese é inovadora e promissora para o tratamento da água produzida, principalmente em ambiente *offshore*, devido ao espaço reduzido e alta eficiência de tratamento.

A partir dos resultados aqui obtidos, principalmente das simulações, sugere-se para trabalhos futuros:

- Desenvolver e implementar a análise numérica para o processo de eluição;
- Realizar um estudo econômico detalhado, considerando a quantidade de insumos e os custos de operação, para a aplicação em escala industrial;
- Realizar estudos comparativos em diferentes programas de fluidodinâmica computacional, como Openfoam;
- Estudar formas de regenerar completamente o carvão ativado após o uso no processo adsorativo;
- Avaliar o uso de processos combinados para o tratamento da água produzida, onde o processo adsorativo atua como etapa de polimento, visando maior eficiência de remoção dos compostos orgânicos solúveis.

REFERÊNCIAS

- ABDALRHMAN, A. S. et al. Low-current electro-oxidation enhanced the biodegradation of the recalcitrant naphthenic acids in oil sands process water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, p. 122807, Nov 5 2020.
- AFZAL, A. et al. Effects of Ozone and Ozone/Hydrogen Peroxide on the Degradation of Model and Real Oil-Sands-Process-Affected-Water Naphthenic Acids. **Ozone: Science & Engineering**, v. 37, n. 1, p. 45-54, 2015. ISSN 01919512.
- AFZAL, A. et al. Decomposition of cyclohexanoic acid by the UV/H₂O₂ process under various conditions. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 387-92, Jun 1 2012a.
- AFZAL, A. et al. Effect of molecular structure on the relative reactivity of naphthenic acids in the UV/H(2)O(2) advanced oxidation process. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 19, p. 10727-34, 2012b. ISSN 1520-5851.
- AGARWAL, B. et al. Use of Iron-Impregnated Granular Activated Carbon for Co-Adsorptive Removal of Phenol and Cyanide: Insight into Equilibrium and Kinetics. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 9, p. 1278-1292, 2013.
- AHER, A. et al. Naphthenic acids removal from high TDS produced water by persulfate mediated iron oxide functionalized catalytic membrane, and by nanofiltration. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 573-583, Nov 1 2017.
- AHMAD, A. et al. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 2, p. 263-272, 2007.
- AHMAD, R. et al. Adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 353-359, 2012.
- AHMADUN, F. L.-R. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 530-51, Oct 30 2009.
- AIT AHSAINE, H. et al. Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. **Materials Today Chemistry**, v. 8, p. 121-132, 2018. ISSN 24685194.
- AKTAS, O.; ÇEÇEN, F. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 769-77, Mar 22 2007.
- AL-GHOUTI, M. A. et al. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222-239, 2019.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, Jul 5 2020.

ALLEN, T. **Particle Size Measurement**. Springer, 1997.

ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Rio de Janeiro 2021.

ARTHUR, J. D. et al. **Management of Produced Water from Oil and Gas Wells**. Working Document of the NPC North American Resource Development Study 2011.

ASTM. **Estimating the Operating Performance of Granular Activated Carbon for Removal of Soluble Pollutants from Water**. 1993.

_____. **Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**. West Conshohocken: ASTM International. D1762-84 2007.

_____. **Prediction of Contaminant Adsorption On GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests**. 2014.

ATEIA, M. et al. Ozone-assisted regeneration of magnetic carbon nanotubes for removing organic water pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 384-391, 2018. ISSN 13858947.

ATKINS, P.; JONES, L. **Chemical Principles: The Quest for Insight**. 1999.

AZAD, F. S. et al. Removal of naphthenic acids using adsorption process and the effect of the addition of salt. **Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 48, n. 13, p. 1649-54, 2013.

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

BABIĆ, B. M. et al. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 477-481, 1999.

BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. **Desalination**, v. 208, n. 1-3, p. 159-168, 2007.

BAGHERI, M. et al. Optimal selection of an integrated produced water treatment system in the upstream of oil industry. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 67-81, 2018. ISSN 09575820.

BAIRD, R. B. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** 2012.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-

- product. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1629-S1638, 2017. ISSN 18785352.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. CRC Press, 2005.
- BARRETT, E. P. et al. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.
- BAYUO, J. et al. Desorption of chromium (VI) and lead (II) ions and regeneration of the exhausted adsorbent. **Applied Water Science**, v. 10, n. 7, 2020.
- BEKER, U. et al. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 2, p. 235-240, 2010.
- BENALLY, C. et al. Adsorption of organic matter in oil sands process water (OSPW) by carbon xerogel. **Water Research**, v. 154, p. 402-411, May 1 2019. ISSN 1879-2448.
- BLACKBURN, R. S. Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment. **Environ Sci Technol**, v. 38, n. 18, p. 4905-9, Sep 15 2004.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759-769, 1994.
- BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 42, n. 3, p. 523-544, 1920.
- BRIÃO, G. D. V. et al. Correlation of type II adsorption isotherms of water contaminants using modified BET equations. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 46, p. 100557, 2022.
- BRIENT, J. A. et al. Naphthenic Acids. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 2000.
- BROWN, L. D.; ULRICH, A. C. Oil sands naphthenic acids: a review of properties, measurement, and treatment. **Chemosphere**, v. 127, p. 276-90, May 2015.
- BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940.
- BRUNAUER, S. et al. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- CALISKAN, E. et al. Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: revising conventional wisdom. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 134-40, Jul 15 2012. ISSN 1095-8630.

CAMPOS, N. F. **Avaliação do uso de carvão ativado preparado a partir de resíduos agroindustriais na remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação.** 2014. 75 (Mestre). Universidade Federal de Pernambuco

CAMPOS, N. F. et al. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies. **Adsorption Science & Technology**, v. 36, n. 7-8, p. 1405-1421, 2018.

CAMPOS, N. F. et al. Adsorption of naphthenic acids on peanut shell activated carbon: Batch and fixed-bed column study of the process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 188, p. 633-644, 2022.

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment.** Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.

CECHINEL, M. A. P. **Remoção de íons metálicos de efluentes petroquímicos sintéticos usando macroalgas marinhas como trocadores catiônicos naturais.** 2017. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.

CECHINEL, M. A. P. et al. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 1-15, 2016. ISSN 13858947.

CHAKMA, S.; MOHOLKAR, V. S. Mechanistic features of ultrasonic desorption of aromatic pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 356-367, 2011. ISSN 13858947.

CHATZOPOULOS, D.; VARMA, A. Aqueous-phase adsorption and desorption of toluene in activated carbon fixed beds: experiments and model. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 1, p. 127-141, 1995.

CHEN, S. et al. Effect of swing on removing CO₂ from offshore natural gas by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122932, 2020. ISSN 13858947.

CHEN, Y. et al. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process--a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 163, n. 1, p. 39-52, Mar 15 2011.

CHENG, M. et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582-598, 2016. ISSN 13858947.

CHERBAŃSKI, R.; MOLGA, E. Intensification of desorption processes by use of microwaves—An overview of possible applications and industrial perspectives. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 1, p. 48-58, 2009. ISSN 02552701.

CHU, K. H. Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, p. 122513, 2020.

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

CLEMENTE, J. S. et al. Aerobic Biodegradation of Two Commercial Naphthenic Acids Preparations. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 4, p. 1009-1016, 2004.

CONAMA. **Resolução nº 357**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União 2005.

_____. **Resolução nº 393** Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União 2007.

_____. **Resolução Nº 430**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, DF: Diário Oficial da União 2011.

COONEY, D. O. et al. Solvent regeneration of activated carbon. **Water Research**, v. 17, n. 4, p. 403-410, 1983.

COSTA, T. C. et al. Evaluation of the technical and environmental feasibility of adsorption process to remove water soluble organics from produced water: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, p. 109360, 2022.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 3ª. 2016.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 145-155, 2018.

CRINI, G. et al. Adsorption-Oriented Processes Using Conventional and Non-conventional Adsorbents for Wastewater Treatment. **Environmental Chemistry for a Sustainable World, Springer Nature**, v. 18, p. 23-71, 2018.

CRITTENDEN, J. C. et al. **MWH's Water Treatment: Principles and Design, Third Edition: Principles and Design**. 3. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

CRUZ-OLIVARES, J. et al. Modeling of lead (II) biosorption by residue of allspice in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 21-27, 2013. ISSN 13858947.

- DABROWSKI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1049-70, Feb 2005.
- DARDEL, F. D.; ARDEN, T. V. Ion Exchangers. In: (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2005.
- DAS, S. **Regeneration potential of activated petroleum coke for application in oil sands process-affected water**. 2017. Graduate Program in Chemical and Biochemical Engineering, Western University, Ontario.
- DE FRANCO, M. A. E. et al. Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 145-154, 2018. ISSN 09596526.
- DERISZADEH, A. et al. Improved MEUF removal of naphthenic acids from produced water. **Journal of Membrane Science**, v. 326, n. 1, p. 161-167, 2009. ISSN 03767388.
- DERVANOSKI, A. et al. Kinetic study on the removal of BTX compounds in batch reactor using activated carbon from coconut shell as the adsorbent. **Revista de Ciências Ambientais - RCA**, v. 14, n. 2, p. 07-21, 2020.
- DÍAZ-BLANCAS, V. et al. Evaluation of mass transfer mechanisms involved during the adsorption of metronidazole on granular activated carbon in fixed bed column. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101303, 2020.
- DO, D. D. **Adsorption analysis: Equilibria and kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.
- DURASAMY, R. T. et al. State of the Art Treatment of Produced Water. **Water Treatment**, v. Edited by Walid Elshorbagy and Rezaul Kabir Chowdhury, 2013.
- ECKENFELDER, W. **Industrial Water Pollution Control**. McGraw-Hill, 2000.
- EL-HENDAWY, A.-N. A. et al. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, p. 209-221, 2001.
- EL GAMAL, M. et al. Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 345-359, 2018.
- ETCHEPARE, R. et al. Separation of emulsified crude oil in saline water by dissolved air flotation with micro and nanobubbles. **Separation and Purification Technology**, v. 186, p. 326-332, 2017. ISSN 13835866.
- FERRO-GARCÍA, M. A. et al. Regeneration of activated carbons exhausted with chlorophenols. **Carbon**, v. 31, n. 6, p. 857-863, 1993.
- FIGUEREDO, K. S. L. D. **Estudo da água produzida em diferentes zonas de produção de petróleo, utilizando a hidroquímica e a análise estatística de**

parâmetros químicos. 2010. (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN.

FIorentin, L. D. et al. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 1-2, p. 68-77, 2010. ISSN 13858947.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5th Edition. Prentice Hall, 2016.

FRANK, R. A. **Naphthenic acids: identification of structural properties that influence acute toxicity** 2008. 130 (Doctor). The University of Guelph

FRANK, R. A. et al. Effect of carboxylic acid content on the acute toxicity of oil sands naphthenic acids. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 2, p. 266-71, Jan 15 2009.

FRANZ, M. et al. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. **Carbon**, v. 38, n. 13, p. 1807-1819, 2000.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. 2007. 261 (Doutorado). Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

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

GAMAL EL-DIN, M. et al. Naphthenic acids speciation and removal during petroleum-coke adsorption and ozonation of oil sands process-affected water. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 23, p. 5119-25, Nov 1 2011.

GETOFF, N. Radiation-induced degradation of water pollutants—state of the art. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 47, n. 4, p. 581-593, 1996. ISSN 0969806X.

GIRISH, C. Various Isotherm Models for Multicomponent Adsorption: A Review. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 8, n. 10, p. 80-86, 2017.

GKIKKA, D. A. et al. Why reuse spent adsorbents? The latest challenges and limitations. **Sci Total Environ**, v. 822, p. 153612, Feb 1 2022.

GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. Theory of chromatography; the influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. **Journal of the Chemical Society**, p. 1315-21, Oct 1947.

GOMES, A. P. P. **Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: Melhores práticas e experiências internacionais**. 2014. (Mestrado). Programa de

Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro.

GRANT, T. M.; KING, C. J. Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 2, p. 264-271, 2002.

GREWER, D. M. et al. Naphthenic acids and other acid-extractables in water samples from Alberta: what is being measured? **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 23, p. 5997-6010, Nov 1 2010.

GRUBER, L. D. A. et al. Ácidos naftênicos no petróleo. **Química Nova**, v. 35, p. 1423-1433, 2012.

GUNAWAN, Y. et al. Biodegradation of a surrogate naphthenic acid under denitrifying conditions. **Water Research**, v. 51, p. 11-24, Mar 15 2014.

GUNTHER, S. et al. Desorption kinetics from a surface derived from direct imaging of the adsorbate layer. **Nature Communications**, v. 5, p. 3853, May 16 2014.

GUO, D. et al. Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1788-93, Feb 28 2011.

GUPTA, V. K.; NAYAK, A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 81-90, 2012.

HAN, X. et al. Estimating the in situ biodegradation of naphthenic acids in oil sands process waters by HPLC/HRMS. **Chemosphere**, v. 76, n. 1, p. 63-70, Jun 2009.

HE, X. et al. Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control. **J Hazard Mater**, v. 326, p. 101-109, Mar 15 2017. ISSN 1873-3336 (Electronic).

HEADLEY, J. V.; MCMARTIN, D. W. A Review of the Occurrence and Fate of Naphthenic Acids in Aquatic Environments. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 39, n. 8, p. 1989-2010, 2004.

HENDGES, L. T. **Mecanismos de adsorção e dessorção de compostos orgânicos solúveis presentes em água produzida**. 2020. (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

HENDGES, L. T. et al. Adsorption and desorption of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 145, p. 262-272, 2021.

HENDRICKS, D. **Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological**. CRC Press 2010. 927p.

- HERNÁNDEZ, M. A. et al. Quantitative Study of the Adsorption of Aromatic Hydrocarbons (Benzene, Toluene, and p-Xylene) on Dealuminated Clinoptilolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 9, p. 2908-2916, 2005.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.
- HO, Y. S. et al. Kinetics of Pollutant Sorption by Biosorbents: Review. **Separation and Purification Methods**, v. 29, n. 2, p. 189-232, 2000.
- HOPPEN, M. I. et al. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102862, 2019. ISSN 22133437.
- HORIBA. **Oil Content Analyzer OCMA 350 Specification Sheet**. Horiba Ltd. Japan. 2005
- HOSSAIN, M. S. et al. Effective treatment of palm oil mill effluent using FeSO₄.7H₂O waste from titanium oxide industry: Coagulation adsorption isotherm and kinetics studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 219, p. 89-98, 2019.
- HUSEIN, M. M. et al. Experimental and modeling study of MEUF removal of naphthenic acids. **Desalination**, v. 273, n. 2-3, p. 352-358, 2011. ISSN 00119164.
- IBAMA. **Parecer Técnico nº 43/2017-COPROD/CGMAC/DILIC**. Brasília. 2017
_____. **Termo de Compromisso. Processo nº 02001.000128/2018**. Brasília. 2018
- IFC. **Environmental, health and safety guidelines for offshore oil and gas development**: International Finance Corporation (IFC) - World Bank Group 2015.
- IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 9, n. 3, p. 157-177, 2012.
- IPCS. **Environmental health criteria for methanol**. International Programme on Chemical Safety (IPCS): World Health Organization 1997.
- IRANMANESH, S. et al. Adsorption of naphthenic acids on high surface area activated carbons. **J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng**, v. 49, n. 8, p. 913-22, 2014. ISSN 1532-4117.
- ISLAM, M. S. et al. Isotherm and kinetic studies on adsorption of oil sands process-affected water organic compounds using granular activated carbon. **Chemosphere**, v. 202, p. 716-725, Jul 2018.
- ISLAM, M. S. et al. Granular activated carbon for simultaneous adsorption and biodegradation of toxic oil sands process-affected water organic compounds. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 49-57, 2015.

_____. Mechanistic investigation of industrial wastewater naphthenic acids removal using granular activated carbon (GAC) biofilm based processes. **Sci Total Environ**, v. 541, p. 238-246, Jan 15 2016. ISSN 1879-1026.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. 3. Academic Press, 2011.

IUPAC. **Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry**. Pure and Applied Chemistry. EVERETT, D. H. 31: 577-638 p. 1972.

JAFARI, S. et al. Adsorption kinetics of methyl violet onto TiO₂ nanoparticles with different phases. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1-3, p. 618-623, 2011.

JANG, Y.; CHUNG, E. Lithium adsorptive properties of H₂TiO₃ adsorbent from shale gas produced water containing organic compounds. **Chemosphere**, v. 221, p. 75-80, Apr 2019.

JIMENEZ, S. et al. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186-208, Feb 2018.

JOHNSON, R. J. et al. Microbial biodegradation of aromatic alkanolic naphthenic acids is affected by the degree of alkyl side chain branching. **The Isme Journal**, v. 5, p. 486, 10/21/online 2010.

KALAVATHY, M. H. et al. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 2, p. 354-62, Dec 15 2005.

KARIMI-JASHNI, A.; NARBAITZ, R. M. Impact of pH on the adsorption and desorption kinetics of 2-nitrophenol on activated carbons. **Water Research**, v. 31, n. 12, p. 3039-3044, 1997.

KARKOOTI, A. et al. Graphene-based electro-conductive anti-fouling membranes for the treatment of oil sands produced water. **Science of The Total Environment**, v. 704, p. 135365, Feb 20 2020.

KEILUWEIT, M.; KLEBER, M. Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatic pi-systems. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 10, p. 3421-9, May 15 2009.

KIM, E. S. et al. Evaluation of membrane fouling for in-line filtration of oil sands process-affected water: the effects of pretreatment conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 5, p. 2877-84, Mar 6 2012.

KIM, J.-H. et al. Effect of surface properties of activated carbons on surfactant adsorption kinetics. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 5, p. 705-711, 2005.

KINDZIERSKI, W. et al. **Review of Health Effects of Naphthenic Acids: Data Gaps and Implications for Understanding Human Health Risk**. University of Alberta. Oil Sands Research and Information Network: April 2012, p.43. 2012

KLEMZ, A. C. et al. The use of oilfield gaseous byproducts as extractants of recalcitrant naphthenic acids from synthetic produced water. **Separation and Purification Technology**, v. 248, 2020.

KOUYOUMDJIEV, M. S. **Kinetics of adsorption from liquid phase on activated carbon**. 1992.

KOW, S.-H. et al. Regeneration of spent activated carbon from industrial application by NaOH solution and hot water. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 60, p. 29137-29142, 2016.

KUMAR, R. B. et al. Reactive extraction of naphthenic acid by using sodium hydroxide as an extractant. **International Journal of Advanced Engineering Technology**, v. V, n. II, 2015.

LAGERGREN, S. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The Dissociation of Hydrogen into Atoms. Iii. The Mechanism of the Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916.

LEDESMA, B. et al. Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 112-117, 2014.

LENG, C.-C.; PINTO, N. G. An Investigation of the Mechanisms of Chemical Regeneration of Activated Carbon. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 2024-2031, 1996.

LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment**. Fifth Edition. McGRAW-HILL, 1999.

LI, M. et al. The influence of NaOH on the stability of paraffinic crude oil emulsion. **Fuel**, v. 84, p. 183–187, 2004. ISSN 0016-2361.

LIN, G. et al. Process optimization of spent catalyst regeneration under microwave and ultrasonic spray-assisted. **Catalysis Today**, 2017. ISSN 09205861.

LOW, M. J. D. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. **Chemical Reviews**, v. 60, n. 3, p. 267-312, 1960.

LUO, X. et al. Synergic adsorption of acid blue 80 and heavy metal ions (Cu²⁺/Ni²⁺) onto activated carbon and its mechanisms. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 27, p. 164-174, 2015.

LUZ, A. D. et al. Analysis of Competition between Multicomponent BTX Compounds for the Active Site of Adsorption in a Fixed-Bed Column. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 47, p. 16911-16921, 2013a.

LUZ, A. D. et al. Multicomponent Adsorption and Desorption of BTX Compounds Using Coconut Shell Activated Carbon: Experiments, Mathematical Modeling, and Numerical Simulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 23, p. 7896-7911, 2013b.

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

LUZ, A. D. D. et al. Analysis of Competition between Multicomponent BTX Compounds for the Active Site of Adsorption in a Fixed-Bed Column. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 15/11/2013 2013c.

MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, 2ª Edição Revista e Ampliada. 2004.

MARCELINO, R. B. P. et al. **Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: Atuação do grupo de pesquisas POA Control da UFMG**. Belo Horizonte: 2013. 358-383.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activation Processes (Chemical). p. 322-365, 2006a.

_____. Activation Processes (Thermal or Physical). p. 243-321, 2006b.

MARTIN, R.; NG, W. Chemical regeneration of exhausted activated carbon—I. **Water Research**, v. 18, n. 1, p. 59-73, 1984.

MARTINEZ-IGLESIAS, A. et al. Adsorption of Model Naphthenic Acids in Water with Granular Activated Carbon. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, n. 10, p. 881-894, 2015. ISSN 0263-6174 2048-4038.

MARTINS, M. D. O. **Minimização de erros no reporte de valores entre LD e LQ de teor de óleos e graxas em água produzida**. Rede de Saneamento e Abastecimento de Água - RESAG. Belo Horizonte/MG 2017.

MATTSON, J. A. et al. Surface Chemistry of Active Carbon: Specific Adsorption of Phenols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 31, p. 116-130, 1969.

MAZUR, L. P. **Brown Marine Macroalgae as a Natural Cation Exchanger for Toxic Metal Ions Separation and Recovery from Water**. 2017. Department of Chemical Engineering, University of Porto, Faculty of Engineering.

- MAZUR, L. P. et al. Design of a fixed-bed ion-exchange process for the treatment of rinse waters generated in the galvanization process using *Laminaria hyperborea* as natural cation exchanger. **Water Research**, v. 90, p. 354-368, Mar 1 2016.
- MAZUR, L. P. et al. Cation exchange prediction model for copper binding onto raw brown marine macro-algae *Ascophyllum nodosum*: Batch and fixed-bed studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 255-276, 2017. ISSN 13858947.
- MCCABE, W. L. et al. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7th. New York: McGraw-Hill, 2005.
- MCFARLANE, J. **Modeling of Water-Soluble Organic Content in Produced Water**. 2006
- MCQUILLAN, R. V. et al. The electrochemical regeneration of granular activated carbons: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 355, p. 34-49, Aug 5 2018.
- MEMLAK, D. M. **Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo**. 2019. (Mestrado). Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Pinhalzinho.
- MERK, W. et al. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon—III. **Chemical Engineering Science**, v. 36, n. 4, p. 759-764, 1981.
- MISHRA, S. et al. Microwave treatment of naphthenic acids in water. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 45, n. 10, p. 1240-7, Aug 2010. ISSN 1532-4117.
- MOJOUDI, N. et al. Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 19352, Dec 18 2019.
- MONTANHEIRO, M. N. S. Determinação da densidade de sólidos e líquidos pelo princípio de Arquimedes. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, 1990.
- MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.
- MOTTA, A. R. P. D. et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 15-26, 2013.
- NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Activated carbons from acrylic textile waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 1, p. 51-59, 2010.
- NAHM, S. W. et al. Thermal and chemical regeneration of spent activated carbon and its adsorption property for toluene. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 500-509, 2012.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Behavior of the mass transfer zone in a biosorption column. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 12, p. 3996-4003, Jun 15 2006.

NASCIMENTO, G. E. et al. Synthesis, Characterization, and Application of the Mesoporous Molecular Sieve Sr-Mcm-41 in the Removal of Naphthenic Acids from a Model Mixture of Aviation Kerosene by Adsorption. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 8, n. 1, p. 1-13, 2014a.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza-Ceará: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014b.

NASIRI, M.; JAFARI, I. Produced Water from Oil-Gas Plants: A Short Review on Challenges and Opportunities. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 61, n. 2, p. 73-81, 2017.

NEFF, J. et al. **Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects**. Produced Water: 51 p. 2011.

NEFF, J. M. **Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water**. Elsevier, 2002.

NIASAR, H. S. et al. Continuous column adsorption of naphthenic acids from synthetic and real oil sands process-affected water (OSPW) using carbon-based adsorbents. **Chemosphere**, v. 214, p. 511-518, 2019.

NIASAR, H. S. et al. Preparation of activated petroleum coke for removal of naphthenic acids model compounds: Box-Behnken design optimization of KOH activation process. **J Environ Manage**, v. 211, p. 63-72, Apr 1 2018. ISSN 1095-8630.

NIASAR, H. S. et al. Surface amination of activated carbon and petroleum coke for the removal of naphthenic acids and treatment of oil sands process-affected water (OSPW). **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 189-199, 2016.

NIGRI, E. M. et al. Cow bones char as a green sorbent for fluorides removal from aqueous solutions: batch and fixed-bed studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 3, p. 2364-2380, Jan 2017.

NWOKOMA, D., B.M.; DAGDE, K., K. Performance Evaluation of Produced Water Quality from a Nearshore Oil Treatment Facility. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 16, n. 1, p. 27 - 33, 2012.

OETJEN, K. et al. Emerging analytical methods for the characterization and quantification of organic contaminants in flowback and produced water. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 15, p. 12-23, 2017.

OGP. **Aromatics in produced water: occurrence, fate & effects, and treatment**. International Association of Oil & Gas Producers: January 2002, p.30. 2002

_____. **Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on the marine environment.** International Association of Oil & Gas Producers: february 2005, p.42. 2005. (364)

OH, W. D. et al. Performance of magnetic activated carbon composite as peroxymonosulfate activator and regenerable adsorbent via sulfate radical-mediated oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 284, p. 1-9, Mar 2 2015. ISSN 1873-3336.

OSPAR. Convention For The Protection Of The Marine Environment Of The North-East Atlantic: Recommendation for the Management of Produced Water. 2006.

OXYCHEM. **Hydrochloric Acid Handbook.** OxyChem®, 2013.

OZCAN, A. S. et al. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 1, p. 44-54, Dec 1 2004.

OZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p. 158-63, Feb 28 2006.

PAPAGEORGIU, S. K. et al. Prediction of binary adsorption isotherms of Cu(2+), Cd(2+) and Pb(2+) on calcium alginate beads from single adsorption data. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1347-54, Mar 15 2009.

PARK, G. I. et al. Evaluation of optimal silver amount for the removal of methyl iodide on silver-impregnated adsorbents. **Nuclear Chemical Engineering Division, Korea Atomic Energy Research Institute**, v. IAEA-SM-357/72, 2001.

PARK, I.; KNAEBEL, K. S. Adsorption breakthrough behavior: Unusual effects and possible causes. **AIChE Journal**, v. 38, n. 5, p. 660-670, 1992.

PATANKAR, S. V. **Numerical heat transfer and fluid flow.** Hemisphere Publishing Corporation, 1980.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, 2019.

PEDROZO, M. D. F. M. et al. **Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo.** Salvador/BA: Centro de Recursos Ambientais - CRA, 2002.

PENG, H. et al. Application on to nanofiltration to water management options for oil sands operation. **Desalination**, v. 170, n. 2, p. 137-150, 2004.

PÉREZ-ESTRADA, L. A. et al. Structure–Reactivity of Naphthenic Acids in the Ozonation Process. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 17, p. 7431-7437, 2011. ISSN 0013-936X.

PERRIN, D. D. et al. **pKa Prediction for organic acids and bases**. 1. Dordrecht: Chapman & Hal, 1981. ISBN 9789400958852.

PETROBRAS. **Sustentabilidade 2021**. Rio de Janeiro: 297 p. 2021.

PETRUCCI, R. H. et al. **General chemistry: principles and modern applications**. 11th. Pearson Canada Inc, 2017.

PIGATTO, J. **Adsorção mono e multicomponente de íons metálicos presentes em água de abastecimento utilizando coco de jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) como adsorvente**. 2018. (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Alimentos, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Pinhalzinho, SC.

POURHAKKAK, P. et al. Fundamentals of adsorption technology. **Interface Science and Technology**, v. 33, p. 1-70, 2021. ISSN 15734285.

POURREZAEI, P. et al. The impact of metallic coagulants on the removal of organic compounds from oil sands process-affected water. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 19, p. 8452-9, Oct 1 2011.

PUZIY, A. M. et al. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. **Carbon**, v. 43, n. 14, p. 2857-2868, 2005.

QUESNEL, D. M. et al. Naphthenic acid biodegradation by the unicellular alga *Dunaliella tertiolecta*. **Chemosphere**, v. 84, n. 4, p. 504-11, Jul 2011. ISSN 1879-1298.

QUINLAN, P. J.; TAM, K. C. Water treatment technologies for the remediation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 696-714, 2015.

RADHIKA, R. et al. Adsorption performance of packed bed column for the removal of perchlorate using modified activated carbon. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 350-362, 2018. ISSN 09575820.

RAJAGOPAL, C.; KAPOOR, J. C. Development of adsorptive removal process for treatment of explosives contaminated wastewater using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 87, n. 1-3, p. 73-98, 2001. ISSN 03043894.

RASE, H. F. **Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics**. Butterworth Publishers, 1990.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

REIS, J. C. **Environmental control in petroleum engineering**. Houston: 1996.

REZAEI GOMARI, K. A. et al. Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids (C18 acids). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 2, p. 470-479, May 15 2006.

RHO, E. M.; EVANS, W. C. The aerobic metabolism of cyclohexanecarboxylic acid by *Acinetobacter anitratum*. **Biochemical Journal**, v. 148, n. 1, p. 11-15, 1975. ISSN 0264-6021.

RIBEIRO, V. S. **Caracterização de águas produzidas provenientes de campos petrolíferos onshore do estado de Sergipe**. 2013. (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão/SE.

ROCHA, W. D. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 2006. Dissertação de mestrado Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto

RODRIGUES, A. E.; DIAS, M. M. Processos de adsorção em leito fixo: fundamentos. In: (Ed.). **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**. Espanha: CYTED, 2004. p.1-14.

ROJAS-MAYORGA, C. K. et al. Breakthrough curve modeling of liquid-phase adsorption of fluoride ions on aluminum-doped bone char using micro-columns: Effectiveness of data fitting approaches. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 114-121, 2015.

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

SAADI, R. et al. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 5, p. 787-799, 2015.

SABIO, E. et al. **Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol**. Carbon 2004.

SAHA, P.; CHOWDHURY, S. **Insight into adsorption thermodynamics**. Durgapur: InTech, 2011.

SALAZAR-RABAGO, J. J. et al. Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions. **Sustainable Environment Research**, v. 27, n. 1, p. 32-40, 2017.

SALVADOR, F. et al. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 259-276, 2015a.

SALVADOR, F. et al. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 277-296, 2015b.

SARKAR, B. **Adsorption of Single-ring Model Naphthenic Acid from Oil Sands Tailings Pond Water Using Petroleum Coke-Derived Activated Carbon**. 2013. (Master of Applied Science). Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Toronto.

SCHEUFELE, F. B. et al. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328-1341, 2016.

SCHMAL, M. **Chemical Reaction Engineering**. CRC Press, 2014.

SCIFINDER. Cyclohexaneacetic acid. 2020a.

_____. Valeric acid. 2020b.

SHARIF, F. et al. Electrochemical regeneration of a reduced graphene oxide/magnetite composite adsorbent loaded with methylene blue. **Water Research**, v. 114, p. 237-245, May 1 2017. ISSN 1879-2448

SHRIVER, D.; ATKINS, P. W. **Inorganic chemistry**. 4. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, E. C. E. **Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em carvão ativado**. 2015. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife/PE.

SILVA, J. P. **Estudo de adsorção de ácidos naftênicos a partir de correntes de hidrocarbonetos**. 2007. 137 (Mestrado). Instituto de Química - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, J. P. et al. Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by a commercial clay adsorbent. **Fuel Processing Technology**, v. 112, p. 57-63, 2013.

SILVA, R. L. D. **Remoção de ácidos naftênicos presentes na mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorventes tipo perovskitas modificadas**. 2009. 139 (Mestrado). Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SIRIVEDHIN, T.; DALLBAUMAN, L. Organic matrix in produced water from the Osage-Skiatook petroleum environmental research site, Osage county, Oklahoma. **Chemosphere**, v. 57, n. 6, p. 463-9, Nov 2004.

SOLOMONS, T. W. G. et al. **Química orgânica**. LTC, 2018.

STEWART, M.; ARNOLD, K. Produced Water Treating Systems. p. 1-134, 2011.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, 2004.

SULAYMON, A. H.; AHMED, K. W. Competitive Adsorption of Furfural and Phenolic Compounds onto Activated Carbon in Fixed Bed Column. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 392–397, 2008.

SUN, Z. et al. Study on regeneration effect and mechanism of high-frequency ultrasound on biological activated carbon. **Ultrason Sonochem**, v. 44, p. 86-96, Jun 2018. ISSN 1873-2828.

ŚWIĄTKOWSKI, A. Industrial carbon adsorbents. v. 120, p. 69-94, 1999.

TAMARI, S.; AGUILAR-CHÁVEZ, A. Optimum Design of Gas Pycnometers for Determining the Volume of Solid Particles. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 33, n. 2, p. 12674, 2005.

TAMON, H. et al. Solvent Regeneration of Spent Activated Carbon in Wastewater Treatment. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 23, n. 4, p. 426-432, 1990.

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

TCHOBANOGLIOUS, G. et al. **Wastewater Engineering - Treatment and Reuse**. 4th edition. McGraw Hill Companies, 2004.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 10, p. 1664-1666, 1944.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

TRAN, H. N. et al. Insight into the adsorption mechanism of cationic dye onto biosorbents derived from agricultural wastes. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 9, p. 1020-1036, 2017.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer Operations**. McGraw-Hill, 1980.

USHIKI, I. et al. Adsorption equilibria of VOCs (n -octane, propylene glycol monomethyl ether, ethanol, and 2-propanol) on activated carbon under supercritical carbon dioxide conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 462, p. 59-64, 2018. ISSN 03783812.

VAZ DE CAMPOS, M. C. et al. Analysis of tert-butyldimethylsilyl derivatives in heavy gas oil from Brazilian naphthenic acids by gas chromatography coupled to mass spectrometry with electron impact ionization. **Journal of Chromatography A**, v. 1105, n. 1-2, p. 95-105, Feb 10 2006.

VEERAPANDIAN, M. et al. Glucosamine-Anchored Graphene Oxide Nanosheets: Fabrication, Ultraviolet Irradiation, and Electrochemical Properties. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 7, n. 27, p. 14552-6, Jul 15 2015.

VEIL, J. **U.S. Produced Water Volumes and Management Practices in 2012**. Groundwater Protection Council. 2015

_____. **Produced Water Volumes and Management Practices in 2017**. 2020

VEIL, J. A. Produced Water Management Options and Technologies. In: NEFF, K. L. A. J. (Ed.). **Produced Water: Environmental Risks and Mitigation Technologies**: Springer Publishing, 2011.

VEIL, J. A. et al. A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane. **Argonne National Laboratory**, 2004.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics**. Second Edition. Pearson Education, 2007.

VÍCTOR-ORTEGA, M. D. et al. Impacts of main parameters on the regeneration process efficiency of several ion exchange resins after final purification of olive mill effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 1-8, 2017.

VILAR, V. J. P. **Remoção de Iões Metálicos em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria de Extração de Agar**. 2006. (Doutorado). Departamento de Engenharia, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

VISWANATHAN, B. Chapter 2 - Petroleum. In: VISWANATHAN, B. (Ed.). **Energy Sources**. Amsterdam: Elsevier, 2017. p.29-57.

WANG, C. et al. Coagulation/flocculation process with polyaluminum chloride for the remediation of oil sands process-affected water: Performance and mechanism study. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 254-262, Sep 1 2015.

WANG, T. et al. Adsorption of 3-Aminoacetanilide from aqueous solution by chemically modified hyper-crosslinked resins: Adsorption equilibrium, thermodynamics and selectivity. **Colloids and Surfaces A**, v. 575, p. 346-351, 2019. ISSN 0927-7757.

WANKAT, P. C. **Separations process engineering**. Ann Arbor, Michigan: Pearson Education Inc., 2012.

WAWRZKIEWICZ, M.; HUBICKI, Z. Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 502-9, May 30 2009.

WESCHENFELDER, S. E. et al. Influence of the use of surfactants in the treatment of produced water by ceramic membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100955, 2019. ISSN 22147144.

WESCHENFELDER, S. E. et al. Oilfield produced water treatment by ceramic membranes: Preliminary process cost estimation. **Desalination**, v. 360, p. 81-86, 2015.

WHITBY, C. Microbial Naphthenic Acid Degradation. **Advances in Applied Microbiology**, v. 70, p. 93-125, 2010.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin: Walter de Gruyter, 2012.

WU, F.-C. et al. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 366-373, 2009. ISSN 13858947.

WU, X. Q. et al. Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion. **Corrosion Science**, v. 46, n. 4, p. 1013-1032, 2004.

YAN, G. et al. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, v. 19, n. 1, p. 25–43, 2001.

YANG, M. Oil in Produced Water Analysis and Monitoring in the North Sea. 2006.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

YOU, X. et al. Adsorption of dyes methyl violet and malachite green from aqueous solution on multi-step modified rice husk powder in single and binary systems: Characterization, adsorption behavior and physical interpretations. **J Hazard Mater**, v. 430, p. 128445, Feb 8 2022.

YOUNG, L. C.; FINLAYSON, B. A. Axial Dispersion in Nonisothermal Packed Bed Chemical Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 12, n. 4, p. 412-422, November 1 1973.

YOUSEF, R. et al. Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review. **Processes**, v. 8, n. 12, p. 1657, 2020.

YU LIANG, Y. N., LULU LIAO, BINYUAN. Special Focus on Produced Water in Oil and Gas Fields: Origin, Management, and Reinjection Practice. In: WOOD, B. Y. D. (Ed.). **Formation Damage during Improved Oil Recovery**: Gulf Professional Publishing, 2018. cap. 14, p.515-586. ISBN 9780128137833.

ZAFAR, M. N. et al. Biosorption of nickel from protonated rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1-2, p. 478-85, May 8 2007.

ZHANG, B.-L. et al. Mechanism study about the adsorption of Pb(II) and Cd(II) with iron-trimesic metal-organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 123507, 2020.

ZHANG, L. et al. Degradation of recalcitrant naphthenic acids from raw and ozonated oil sands process-affected waters by a semi-passive biofiltration process. **Water Research**, v. 133, p. 310-318, Apr 15 2018.

ZHANG, Y. et al. Application of UV-irradiated Fe(III)-nitrilotriacetic acid (UV-Fe(III)NTA) and UV-NTA-Fenton systems to degrade model and natural occurring naphthenic acids. **Chemosphere**, v. 179, p. 359-366, Jul 2017.

ZHANG, Y. et al. Degradation of a model naphthenic acid by nitrilotriacetic acid – modified Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 340-347, 2016.

ZHENG, J. et al. Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1-2, p. 7-19, Mar 15 2016.

ZHOU, J. et al. Modeling of breakthrough curves of single and quaternary mixtures of ethanol, glucose, glycerol and acetic acid adsorption onto a microporous hyper-cross-linked resin. **Bioresour Technol**, v. 143, p. 360-8, Sep 2013.

ZOU, L. et al. Enthalpy of Adsorption and Isotherms for Adsorption of Naphthenic Acid onto Clays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 190, n. 2, p. 472-475, 1997.

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 2010. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

APÊNDICE A – CURVAS ANALÍTICAS

A-1. CURVAS ANALÍTICAS DOS ÁCIDOS NAFTÊNICOS INDIVIDUAIS

As curvas analíticas, na faixa de 50 a 600 mg·L⁻¹, utilizadas para a quantificação de cada modelo de ácido naftênico estudado, são apresentadas nas Figuras A.1 à A.3.

Figura A.1 – Curva analítica obtida pela relação entre absorvância (pico máximo em 1708 cm⁻¹) e concentração do ácido ciclohexanocarboxílico (mg·L⁻¹) por FTIR.

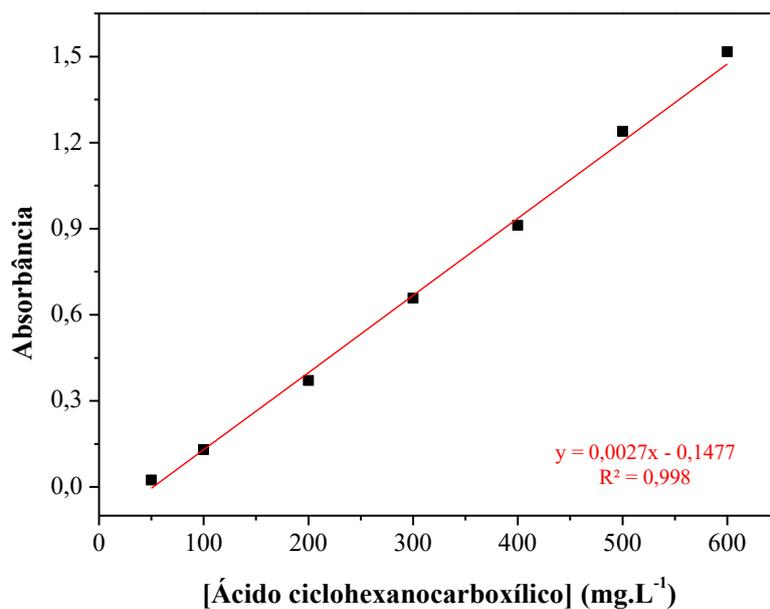


Figura A.2 – Curva analítica obtida pela relação entre absorvância (pico máximo em 1714 cm⁻¹) e concentração do ácido valérico (mg·L⁻¹) por FTIR.

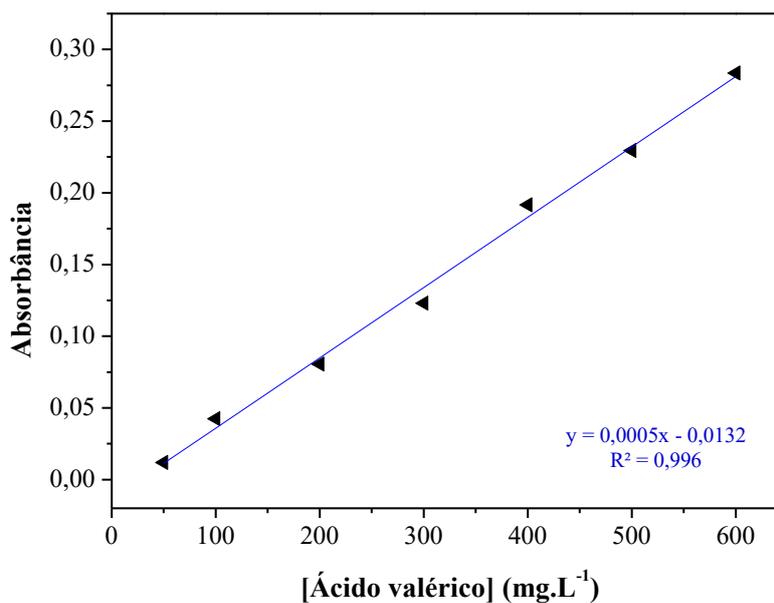
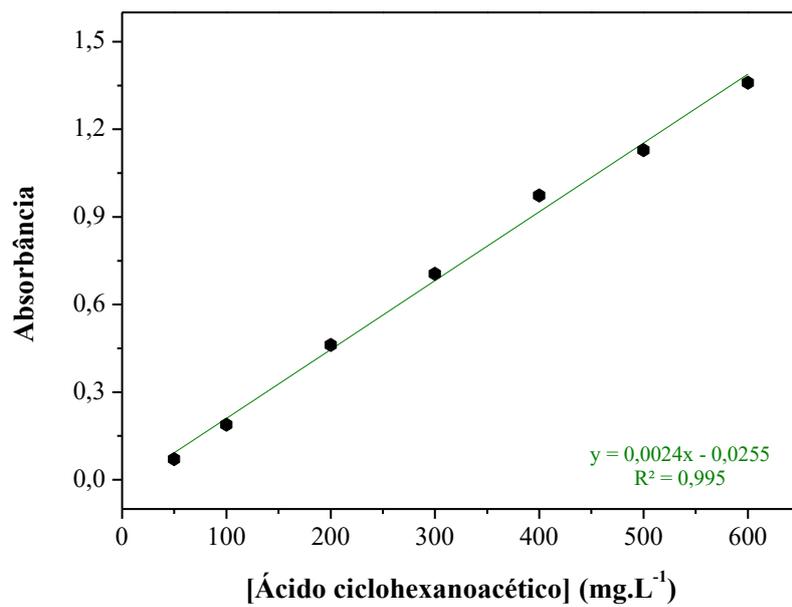


Figura A.3 – Curva analítica obtida pela relação entre absorvância (pico máximo em 1710 cm^{-1}) e concentração do ácido ciclohexanoacético ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por FTIR.



A-2. CURVAS ANALÍTICAS DAS MISTURAS DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Figura A.4 – Curva analítica obtida pela relação entre área do pico e concentração do (–) ácido ciclohexanocarboxílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e (–) ácido valérico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por GC/MS.

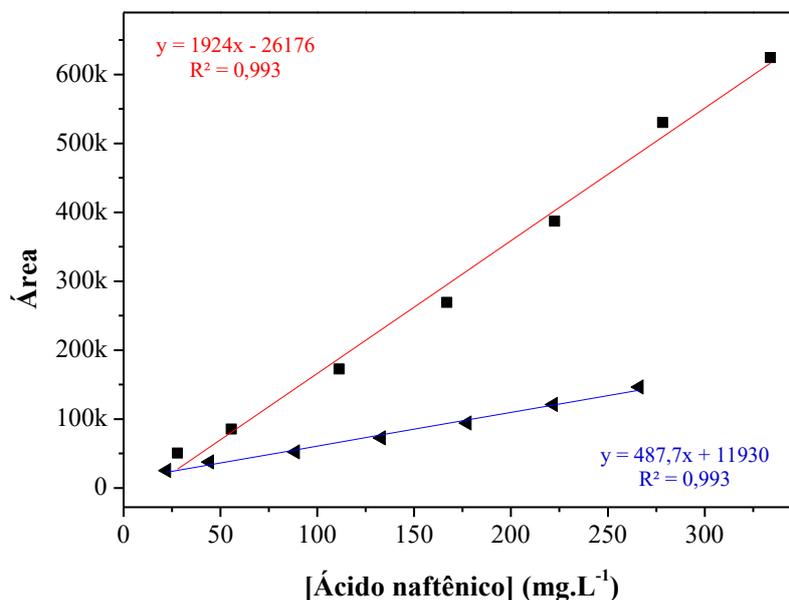


Figura A.5 – Curva analítica obtida pela relação entre área do pico e concentração do (–) ácido ciclohexanocarboxílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e (–) ácido ciclohexanoacético ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por GC/MS.

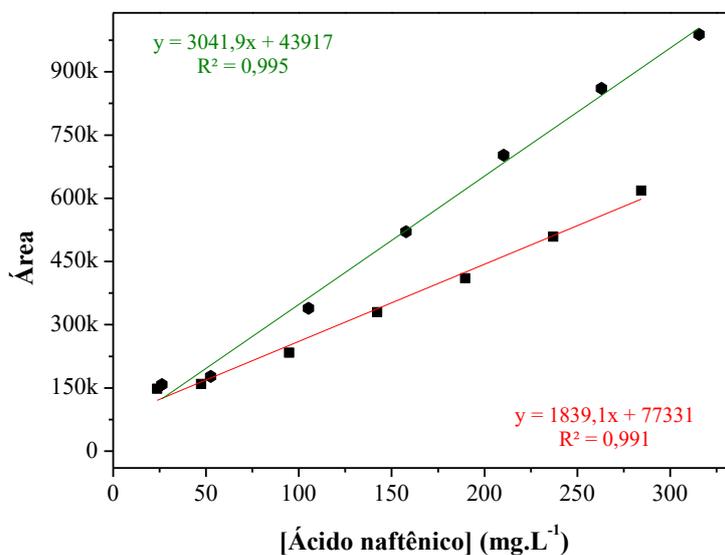


Figura A.6 – Curva analítica obtida pela relação entre área do pico e concentração do (–) ácido ciclohexanoacético ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e (–) ácido valérico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por GC/MS.

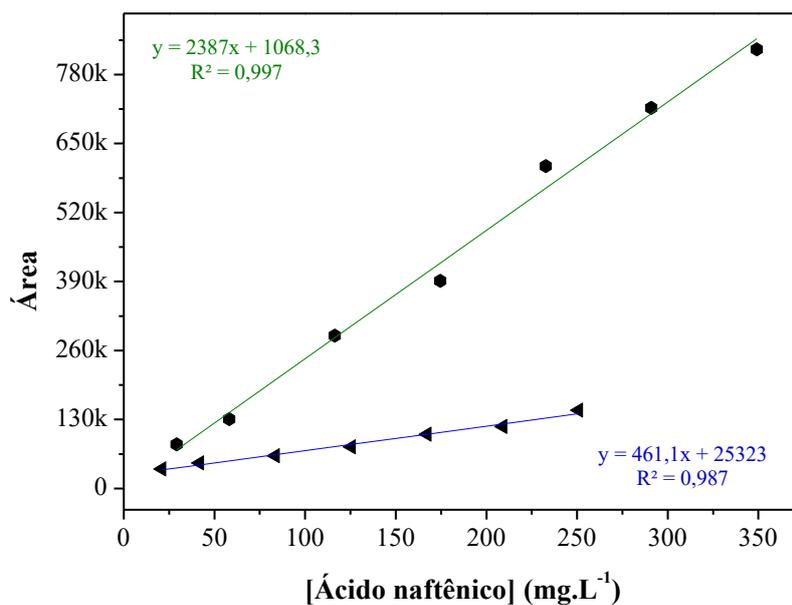


Figura A.7 – Curva analítica obtida pela relação entre área do pico e concentração do (–) ácido ciclohexanocarboxílico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), (–) ácido valérico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e (–) ácido ciclohexanoacético ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por GC/MS.

