

Comparação do processo de adsorção em batelada e em leito fixo do ácido naftênico 1,4-ciclohexanodicarboxílico em carvão ativado de osso de boi

Comparison of batch and fixed bed adsorption process of 1,4-cyclohexanedicarboxylic naphthenic acid on bovine bone activated charcoal

Camila Narumi Yano Lopes¹ , Jonas Gabriel Domingues da Silva¹ , Laessa Rayane Rosa Lima¹ , Gabriela Costa Caetano¹ , Indianara Ostroski^{1*} 

RESUMO

O ácido naftênico 1,4-ciclohexanodicarboxílico é um dos principais contaminantes do petróleo e das águas residuais de petroquímicas, podendo causar consideráveis danos às operações industriais bem como ao meio ambiente, devido ao seu caráter corrosivo e sua toxicidade. Uma operação que pode ser realizada para a separação deste contaminante é a adsorção. Nesse sentido, o presente trabalho teve como finalidade avaliar a capacidade e eficiência adsorptivas do carvão ativado de osso de boi em sistemas em batelada e em leito fixo para a remoção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Inicialmente, os carvões ativados brutos e tratados com NaOH foram utilizados no sistema em batelada (pH = 3,2; m = 50 mg). Os valores dos dados cinéticos e os de equilíbrio indicaram o carvão tratado como um melhor adsorvente para o ácido naftênico, com quantidades retidas experimentais no equilíbrio de 380 mg.g⁻¹. O carvão ativado tratado foi escolhido para os ensaios em leito fixo e, inicialmente, a vazão ótima de operação foi obtida. Os parâmetros de transferência de massa indicaram que os efeitos difusionais no leito foram minimizados em 2 mL.min⁻¹. A isoterma dinâmica foi obtida e avaliada como irreversível a partir dos balanços de massa nas curvas de ruptura, com altos valores de quantidades retidas (316,6 mg.g⁻¹). Foram observados diferentes mecanismos de transferência de massa nos sistemas em batelada e contínuo. No entanto, os valores das capacidades de adsorção no equilíbrio foram semelhantes. Com isso, o carvão ativado de osso de boi foi favorável na remoção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

Palavras-chave: água residual; indústria petroquímica; remoção por adsorção; dados de equilíbrio.

ABSTRACT

The 1,4-cyclohexanedicarboxylic naphthenic acid is one of the main contaminants of petroleum and petrochemical wastewater. It can cause considerable damage to industrial operations as well as to the environment, due to its corrosive character and toxicity. An operation that can be performed to separate this contaminant is adsorption. Hence, the present paper aimed to evaluate the adsorptive capacity and efficiency of bovine bone activated charcoal in batch and fixed bed systems for the 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid removal. Initially, crude and NaOH-treated activated charcoal was used in a batch system (pH = 3.2; m = 50 mg). The kinetic and equilibrium data indicated the treated charcoal as a better adsorbent for naphthenic acid, with experimental amounts retained in the equilibrium of 380 mg.g⁻¹. Treated activated charcoal was chosen for the fixed bed assays and, at first, the optimum flow of operation was obtained. Mass transfer parameters indicated that the diffusional effects on the bed were minimized by 2 mL.min⁻¹. The dynamic isotherm was obtained from the mass balances in the rupture curves and was evaluated as irreversible, with high values of retained acid (316.6 mg.g⁻¹). Different mass transfer mechanisms were observed in batch and continuous systems. However, the values of adsorption capacities in the equilibrium were similar. Thus, the bovine bone activated charcoal was favorable for the 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid removal.

Keywords: residual water; petrochemical industry; removal through adsorption; equilibrium data.

¹Universidade Federal de Goiás – Goiânia (GO), Brasil.

*Autora correspondente: indianara_ostroski@ufg.br

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Financiamento: nenhum.

Recebido: 17/07/2021 - Aceito: 14/10/2021 - Reg. ABES: 20210190

INTRODUÇÃO

A avaliação da viabilidade de exploração de reservas não convencionais de óleo tem sido associada ao desenvolvimento e emprego de novas tecnologias de processamento (RASHED *et al.*, 2020). A redução da disponibilidade das fontes de óleos leves e médios, vinculada à crescente demanda mundial de energia, tem tornado a exploração de óleos pesados uma realidade potencialmente mais econômica, porém adstrita a uma série de dificuldades operacionais (XIAOFEI *et al.*, 2020).

Fontes de óleo bruto pesado são normalmente constituídas de petróleo de alta densidade relativa, alta viscosidade e altos índices de acidez (SHAO *et al.*, 2017), sendo que aquelas localizadas na América do Sul são consideradas as mais ácidas do mundo (CAMPOS *et al.*, 2018). Elevados níveis de acidez do óleo bruto são resultantes da presença, em sua composição, de uma mistura de ácidos graxos, inorgânicos, aromáticos, fenólicos e, em maior quantidade, ácidos naftênicos (SHAO *et al.*, 2017). Essa é uma denominação geral para designar os constituintes ácidos orgânicos, normalmente compostos carboxílicos ligados a grupos aromáticos, de fórmula geral $C_nH_{2n+z}O_2$, em que n representa o número de átomos de carbono e z , a deficiência de hidrogênios devido à formação de ciclos e insaturações na estrutura carbônica (BARROS *et al.*, 2018; CHAKRAVARTHY *et al.*, 2016; HENDGES *et al.*, 2020).

Os ácidos naftênicos ocorrem naturalmente em óleos brutos e rochas betuminosas (SINGH *et al.*, 2020), sendo constantemente associados a problemas operacionais por promoverem a corrosão de tubulações e equipamentos (NIASAR *et al.*, 2016), além de provocarem a formação indesejada de emulsões (NASCIMENTO *et al.*, 2017). Posto isso, a presença desses compostos pode ser verificada na constituição de águas residuais de refinarias, bem como da água produzida na extração do petróleo. Essas águas ácidas possuem conteúdo tóxico que causa perturbação na vida aquática e corrobora para a poluição ambiental (BARTLETT *et al.*, 2017; RASHED *et al.*, 2020). Em função da faixa de temperatura de ebulição dos ácidos naftênicos estar compreendida entre 250° e 350°C, esses podem ser ainda constituintes prejudiciais à qualidade e desempenho de frações da destilação, como a querosene e o diesel, causando aumento da acidez e instabilidade térmica de combustíveis e favorecendo a formação de depósitos de carbono e sais insolúveis (SANTOS *et al.*, 2021).

Visando minimizar os danos causados pela presença desses compostos ácidos tanto ao processamento do petróleo quanto ao rendimento de seus derivados, é altamente recomendada a remoção dessas frações. Os métodos de separação atualmente empregados dividem-se entre destrutivos e não destrutivos (NASCIMENTO *et al.*, 2017). Os primeiros incluem descarboxilação catalítica (DIAS *et al.*, 2015), esterificação catalítica (RANA *et al.*, 2018), hidrogenação (QUIROGA *et al.*, 2016), oxidação avançada (AFZAL *et al.*, 2015) e biodegradação (MAHDAVI *et al.*, 2015). Enquanto os não destrutivos distribuem-se em filtração com membrana (AHER *et al.*, 2017), extração líquido-líquido (SHAH *et al.*, 2016) e adsorção (NIASAR *et al.*, 2018; RASHED *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2021; SINGH *et al.*, 2020).

Em águas residuais, os ácidos naftênicos geralmente estão em baixas concentrações e são compostos de cadeias carbônicas pequenas, por isso são solúveis em água. O emprego da adsorção como método de separação pode ser visto como uma boa alternativa (BRIENT; WESSNER; DOYLE, 2000). A remoção dos ácidos naftênicos de suas frações de origem tem sido alcançada de maneira simples, eficaz e específica, por meio de processos adsorptivos (NIASAR *et al.*, 2016; RASHED *et al.*, 2020). A possibilidade de posterior recuperação dos

componentes do sistema permite a subsequente comercialização e aplicação dos compostos ácidos em importantes setores da indústria química (SHAO *et al.*, 2017), bem como a reutilização dos materiais adsorventes (CAMPOS *et al.*, 2018), tornando a adsorção um processo cíclico, ambiental e economicamente mais viável.

A viabilidade do emprego dos processos adsorptivos pode ser analisada por meio da avaliação de características da operação, tais como natureza dos componentes, condições operacionais e mecanismos envolvidos (HENDGES *et al.*, 2020). O uso de carvões ativados é amplamente difundido na remoção de contaminantes industriais. Quando obtidos a partir do tratamento e da carbonização de resíduos orgânicos, podem aliar o baixo custo a altas capacidades de adsorção (SANTOS *et al.*, 2021).

Enquanto o emprego dos sistemas de adsorção em batelada está comumente associado ao estudo preliminar de características do mecanismo do processo, por meio do emprego de pequenos volumes de soluções, os ensaios em leito fixo permitem a reprodução de processos de adsorção em larga escala (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Nesse contexto, este trabalho visa comparar os processos de adsorção do ácido naftênico 1,4-ciclohexanodicarboxílico em carvão ativado de osso de boi (CAO) tratado com NaOH desenvolvidos em batelada e em colunas de leito fixo, por meio dos estudos cinético e de equilíbrio de adsorção. Esse ácido foi selecionado por ser solúvel em água e, logo, é um dos mais abundantes em águas residuais da indústria petroquímica. Vale ressaltar que estudos envolvendo os dois processos de adsorção (batelada e contínuo) dos ácidos naftênicos ainda permanecem pouco explorados na literatura e, por isso, são de grande interesse.

METODOLOGIA

Materiais

O CAO, utilizado como material adsorvente, foi fornecido na forma granular pela empresa Bonechar Carvão Ativado do Brasil Ltda, localizada na cidade de Maringá (PR). Foram empregadas partículas com diâmetro médio entre 106 e 165 μm . O ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (ACD, $C_8H_{12}O_4$, 98%), cuja fórmula estrutural está apresentada na Figura 1, foi adquirido pelo representante da Sigma Aldrich no Brasil, situado em São Paulo (SP).

Preparo do adsorvente

O CAO passou por um processo de tratamento químico alcalino, conforme metodologia utilizada por Chiang *et al.* (2002). Massas de 10 g do adsorvente foram colocadas em contato com 50 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH), de concentração de 2 mol.L⁻¹ em Erlenmeyer de 125 mL, que foram mantidos sob agitação constante (120 rpm) em agitador rotatório, a 30°C, durante 24 horas.

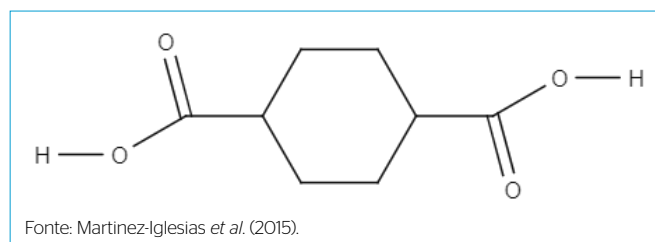


Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

Posteriormente, a mistura foi filtrada e o material retido (CAOt) foi lavado com água destilada e seco em estufa a 105°C, durante 48 horas.

Ensaio em batelada

Foram realizados ensaios em batelada, empregando-se como adsorvente o CAO sem e com tratamento básico (CAOt), para obtenção de dados cinéticos e de equilíbrio, avaliação dos ajustes aos modelos teóricos e discussão dos parâmetros associados.

Para a obtenção dos dados cinéticos, foram preparados sistemas adsorptivos contendo volumes de 30 mL de solução de ACD, de concentração inicial de 1 g.L⁻¹, em contato com 50 mg de adsorvente. As amostras, mantidas sob agitação constante (145 rpm) em agitador rotatório, a 30 °C, foram analisadas em intervalos de tempo preestabelecidos entre 5 e 720 minutos. Os sistemas sólido-líquido foram submetidos à filtração em condição de pressão reduzida, e a concentração da solução residual foi obtida por meio de titulação ácido-base com solução de 4,5 mmol.L⁻¹ de NaOH. Os resíduos da indústria petroquímica são extremamente ácidos; nesse sentido, escolheu-se não avaliar o efeito do pH na adsorção. Os valores obtidos foram utilizados no cálculo das capacidades de adsorção no tempo t (q_t), por meio da Equação 1:

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

Em que:

C_0 = concentração inicial da solução (mg.L⁻¹);

C_t = concentração da solução (mg.L⁻¹) no tempo t (minutos);

V = volume de solução (L);

M = massa de adsorvente empregada (g).

Os valores obtidos de q_t foram essenciais para avaliar a adequação dos ajustes dos modelos teóricos cinéticos aos dados experimentais obtidos e, posteriormente, analisar e discutir parâmetros e possíveis mecanismos de adsorção. Os modelos cinéticos avaliados foram de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, cujas equações são apresentadas nas formas integradas dispostas nas Equações 2 e 3, respectivamente:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (3)$$

Em que:

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹);

k_1 e k_2 = constantes das respectivas equações referentes à taxa de adsorção (min⁻¹ e g.mg⁻¹.min⁻¹, respectivamente).

Para a obtenção dos dados de equilíbrio, os sistemas adsorptivos foram preparados contendo volumes de 30 mL de solução de ACD de concentrações iniciais variadas (0,95; 1,15; 1,34; 1,52; 1,7; 1,93 g.L⁻¹), aos quais foram acrescentadas massas de 50 mg de adsorvente. As amostras foram mantidas sob agitação (145 rpm), a 30°C, durante período correspondente ao tempo de equilíbrio (t_e) determinado pelo estudo de cinética de adsorção. Os sistemas foram filtrados por pressão reduzida e concentrações residuais, as quais são correspondentes às concentrações de equilíbrio (C_e) que foram determinadas por meio da titulação ácido-base.

Para avaliação dos ajustes aos modelos isotérmicos teóricos, foram calculadas as capacidades de adsorção no equilíbrio (q_e), para cada sistema, utilizando a Equação 4.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (4)$$

Os modelos isotérmicos considerados foram o de Langmuir (1916) e o de Freundlich (1907), cujas equações estão representadas, em seus formatos originais, nas Equações 5 e 6, respectivamente. Após a avaliação da qualidade dos ajustes, os parâmetros associados ao melhor modelo foram discutidos e relacionados a prováveis características do mecanismo de adsorção.

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

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Em que:

q_{\max} = capacidade máxima de adsorção (mg.g⁻¹);

K_L = constante de Langmuir ou de equilíbrio de adsorção (L.mg⁻¹);

K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich ((mg.g⁻¹). (mg.L⁻¹)^{-1/n});

n = parâmetro empírico adimensional associado à intensidade de adsorção.

Ensaio em leito fixo

Configuração da coluna de adsorção

Para a montagem da coluna de leito fixo, utilizou-se uma coluna de vidro encamisada (0,9 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura), sendo agrupados: um banho termostático de recirculação para a termorregulação; uma bomba rotativa peristáltica (, modelo n° 7553-12, do fabricante Cole-Parmer Instrument Company, atualmente conhecida como Antylia Scientific, cuja sede está localizada em Vernon Hills, Illinois (USA)); dois recipientes, um para a solução de alimentação e outro para a água destilada; e uma conexão de vidro em forma de T. Primeiramente, o leito foi preenchido até um quarto de sua coluna com esferas de vidro, a fim de sustentar o leito e normalizar o seu fluxo de entrada. Em seguida, um pequeno chumaço de algodão foi inserido para evitar a passagem do adsorvente e, logo após, a coluna foi preenchida até a metade da altura com água destilada, para então ser inserido o carvão ativado. Depois da decantação deste último, outro chumaço de algodão foi acrescentado e o restante da coluna foi preenchido com as esferas de vidro.

O sistema foi mantido à condição de 30°C, contendo 1,0 g de CAO com altura do leito equivalente a 2,4 cm. Finalizada a montagem e após o ajuste da vazão com água destilada, os ensaios foram inicializados com o fechamento do reservatório de água e abertura do fluxo de solução de alimentação, com corrente em sentido ascendente. Para todos os ensaios, as amostras foram coletadas em intervalos de tempo definidos até a saturação da coluna.

Estudo da vazão ótima

Neste procedimento, foram realizados ensaios para seis vazões diferentes: 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mL.min⁻¹, todos tendo a solução de ACD como alimentação, de concentração de 2 g.L⁻¹. Para cada amostra coletada, duas alíquotas de 5 mL foram pipetadas e submetidas à titulação ácido-base, com solução de NaOH 0,012 mol.L⁻¹, a fim de obter as concentrações das soluções residuais. Alguns dados amostrais foram retirados devido a flutuações experimentais.

Para definir a melhor vazão, calculou-se a zona de transferência de massa (ZTM) de cada vazão analisada por meio das curvas de ruptura (GEANKOPLIS, 1993). De início, foi necessário calcular os tempos equivalentes às capacidades total de saturação (t_b) e útil da coluna (t_u), ambos em minutos. Para o cálculo deste último, utilizou-se o ponto de ruptura (C_b, t_b), em que usualmente C_b equivale a 5% da concentração da solução inicial ($C_b = 0,05 C_0$) no tempo de ruptura t_b (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2001). Desse modo, as Equações 7 e 8 foram utilizadas (GEANKOPLIS, 1993):

$$t_b = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (7)$$

$$t_u = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (8)$$

Considerando $\tau = t_u \cdot t_i^{-1}$ como a fração do comprimento útil do leito até o ponto de ruptura e H_t como a altura total do leito, a Equação 9 foi utilizada para calcular a ZTM (GEANKOPLIS, 1993):

$$ZTM = (1 - \tau)H_t \quad (9)$$

Em que ZTM e H_t possuem unidade de comprimento (cm).

Outro parâmetro importante é o tempo de resistência médio no leito (\bar{t}), que representa o tempo médio que o adsorvato leva até ser retido na coluna. De acordo com Hill (1977), tal parâmetro é definido pela Equação 10:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (10)$$

Em que:

$E(t)$ = distribuição do tempo de resistência do fluido, calculada a partir da derivada da curva de ruptura do processo de troca iônica (F) em função do tempo t , conforme as Equações 11 e 12:

$$E = \frac{dF}{dt} \quad (11)$$

$$F = \frac{C_t}{C_0} \quad (12)$$

Definidas as variáveis $E(t)$ e F , por meio das Equações 11 e 12, a variância adimensional (σ^2) foi estimada matematicamente por meio da Equação 13 (HILL, 1977), para analisar o grau de dispersão do adsorvato no leito:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - (\bar{t})^2}{(\bar{t})^2} \quad (13)$$

Além disso, realizou-se o cálculo de razão operacional (R_o), o qual indica a relação entre a condição operacional real e ideal da coluna, dada pela Equação 14 (BARROS et al., 2002):

$$R_o = \left| \frac{\bar{t} - t_u}{t_u} \right| \quad (14)$$

Logo, quanto maior fosse a proximidade de R_o a zero, maior seria a aproximação da condição operacional à ideal, constatando, assim, a condição ótima de trabalho. Por fim, o último parâmetro calculado para esta análise foi a capacidade dinâmica da coluna (U_i^{tb}), que representa a quantidade de adsorvato retido no leito até o ponto de ruptura, descrito pela Equação 15 (VALDMAN et al., 2001):

$$U_i^{tb} = \frac{C_0 \dot{Q}}{1000 M_s} t_u \quad (15)$$

Em que:

M_s = massa do adsorvente seco (g);

Q = vazão volumétrica da solução (mL.min⁻¹).

Isoterma dinâmica

Para o estudo da isoterma dinâmica, foram realizados ensaios para cinco concentrações diferentes de solução de ACD, sendo estas: 0,82; 1,12; 1,5; 1,7 e 2,1 g.L⁻¹, em que as concentrações foram averiguadas por meio da titulação ácido-base com solução de NaOH. Todos os ensaios foram ajustados de acordo com a vazão ótima. Cada amostra foi coletada em intervalos de tempo predeterminados, e alíquotas de 4 mL foram tituladas com solução de NaOH 0,012 mol.L⁻¹, a fim de monitorar a concentração da solução na saída da coluna até a sua saturação. Alguns dados amostrais foram retirados devido a flutuações experimentais.

Para a construção da isoterma dinâmica, calculou-se a capacidade de adsorção para cada concentração, representada pela Equação 16 (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2001):

$$q_e = \frac{C_0 \dot{Q}}{1000 M_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (16)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio em adsorção por batelada

Os dados da capacidade de adsorção, obtidos para o processo adsorvativo do ACD em CAO, tratado e não tratado, estão apresentados na Figura 2, em função do tempo de processo.

Com base na Figura 2, observa-se que, para os dois sistemas analisados, o comportamento da taxa de adsorção sofreu variações conforme o avanço do tempo de processo. Houve aumento em q_t com o tempo, para o emprego dos dois adsorventes, sendo que tal aumento foi mais intenso nos primeiros minutos de processo ($0 < t_{CAO} < 25$ minutos e $0 < t_{CAOT} < 50$ minutos), devido à maior disponibilidade de sítios ativos, caracterizando uma região de taxas superiores de adsorção. À medida que os sítios foram sendo ocupados, a cinética foi tornando-se mais lenta ($25 < t_{CAO} < 360$ minutos e $50 < t_{CAOT} < 150$ minutos) e os acréscimos em q_t menos significativos, até o estabelecimento do equilíbrio ($t_{CAO} > 360$ minutos e $t_{CAOT} > 150$ minutos) entre as concentrações da solução e interface sólido-líquido. As concentrações de equilíbrio obtidas experimentalmente para emprego dos adsorventes sem e com tratamento aproximaram-se de 163,60 e 244,27 mg.g⁻¹, respectivamente.

É possível associar o tratamento básico do material adsorvente ao aumento da capacidade de adsorção e redução do tempo para o estabelecimento do equilíbrio do processo. A presença de maior quantidade de grupos funcionais básicos na superfície do CAOT, em relação ao CAO, pode ter facilitado a formação de interações adsorvato-adsorvente, do tipo ácido-base, mais específicas e energéticas, com os compostos ácidos de interesse. Assim, a maior afinidade pelo adsorvato aumentou a probabilidade de formação de interações, atingindo mais rapidamente a saturação do adsorvente e, por consequência, o equilíbrio de adsorção.

Os conjuntos de dados foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, conforme ilustrado na Figura 2, sendo os parâmetros associados aos ajustes apresentados na Tabela 1.

A partir dos coeficientes de determinação (R^2) dispostos na Tabela 1, verificou-se que, para ambos os sistemas, o modelo de pseudossegunda ordem ($R^2_{CAO} = 0,9390$ e $R^2_{CAOt} = 0,8448$) melhor se ajustou aos dados cinéticos experimentais, em relação ao de pseudoprimeira ordem ($R^2_{CAO} = 0,6973$ e $R^2_{CAOt} = 0,4778$). Além disso, as capacidades de equilíbrio estimadas por meio do modelo de pseudossegunda ordem aproximam-se mais ao valor obtido experimentalmente, em relação às estimadas por meio do modelo de pseudoprimeira ordem, para ambos os materiais. A expressão da taxa de pseudossegunda ordem é normalmente utilizada para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência, por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, como forças covalentes e troca iônica. A vantagem do ajuste a esse modelo é a estimativa da capacidade de adsorção no equilíbrio do material adsorvente (HO, 2006).

Os mecanismos de adsorção para o emprego de ambos os adsorventes podem ter envolvido a formação preponderante de interações ácido-base, com características de quimissorção, justificando os bons ajustes dos dados cinéticos ao modelo teórico de pseudossegunda ordem. Em razão da presença de grupos funcionais de caráter básico, tanto no carvão modificado CAOt quanto no original CAO (EL HADDAD *et al.*, 2013), a provável ocorrência de adsorção do tipo reativa ou dispersiva é fundamentada na superfície do material adsorvente, com as moléculas de adsorvato, de caráter ácido.

Os dados de equilíbrio obtidos revelam a influência da concentração residual da solução na capacidade de adsorção dos materiais empregados. Os conjuntos de dados, bem como os ajustes aos modelos isotérmicos de Langmuir (1916) e Freundlich (1907), para os dois adsorventes utilizados, estão ilustrados na Figura 3. Os parâmetros associados a cada um dos ajustes estão apresentados na Tabela 2.

Na análise dos valores de R^2 apresentados na Tabela 2, constatou-se que o modelo de Langmuir ($R^2_{CAOL} = 0,9909$) melhor se ajustou aos dados de equilíbrio obtidos para o emprego do CAO em relação ao modelo de Freundlich

($R^2_{CAO,F} = 0,9798$), enquanto este melhor descreveu o comportamento dos dados referentes ao emprego do CAOt ($R^2_{CAO,F} > R^2_{CAO,L}$), apesar das diferenças em R^2 não serem muito significativas.

A formação de multicamadas na superfície do CAOt, com características de fisissorção, pode ser decorrente do preenchimento de microporos disponíveis na estrutura do adsorvente pelas moléculas de NaOH durante o processo de tratamento básico do material, conforme relatado por Tangsathitkulchai *et al.* (2021), para o tratamento do carvão ativado de casca de coco com hidróxido de sódio. Esse processo de preenchimento pode ter sido um fator que dificultou o estabelecimento de interações mais energéticas entre as moléculas de adsorvato e a superfície do adsorvente, a ponto de não restringir a formação de multicamadas de adsorvido, fundamentando o bom ajuste dos dados ao modelo de Freundlich (1907). Ao mesmo tempo, a presença de grupos funcionais básicos na superfície do CAO pode ter favorecido a formação de interações específicas com as moléculas ácidas de adsorvato, caracterizando a presença de adsorção reativa, com características de quimissorção, justificando a adequabilidade dos dados de equilíbrio ao modelo de Langmuir.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos calculados para os ajustes dos dados obtidos para a adsorção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico em carvão ativado de osso de boi e no tratado aos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens e aqueles obtidos experimentalmente.

Modelo cinético	Parâmetros	Carvão ativado osso de boi não tratado	Carvão ativado osso de boi tratado
Pseudoprimeira ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	154,38 ± 2,64	235,64 ± 5,88
	k_1 (min ⁻¹)	0,27 ± 0,04	0,23 ± 0,04
	R^2	0,6973	0,4778
Pseudossegunda ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	159,89 ± 1,42	244,88 ± 3,75
	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0035 ± 0,0004	0,0018 ± 0,0003
	R^2	0,9390	0,8448
Experimental	q_e (mg.g ⁻¹)	163,60	244,27

Fonte: produção dos autores.

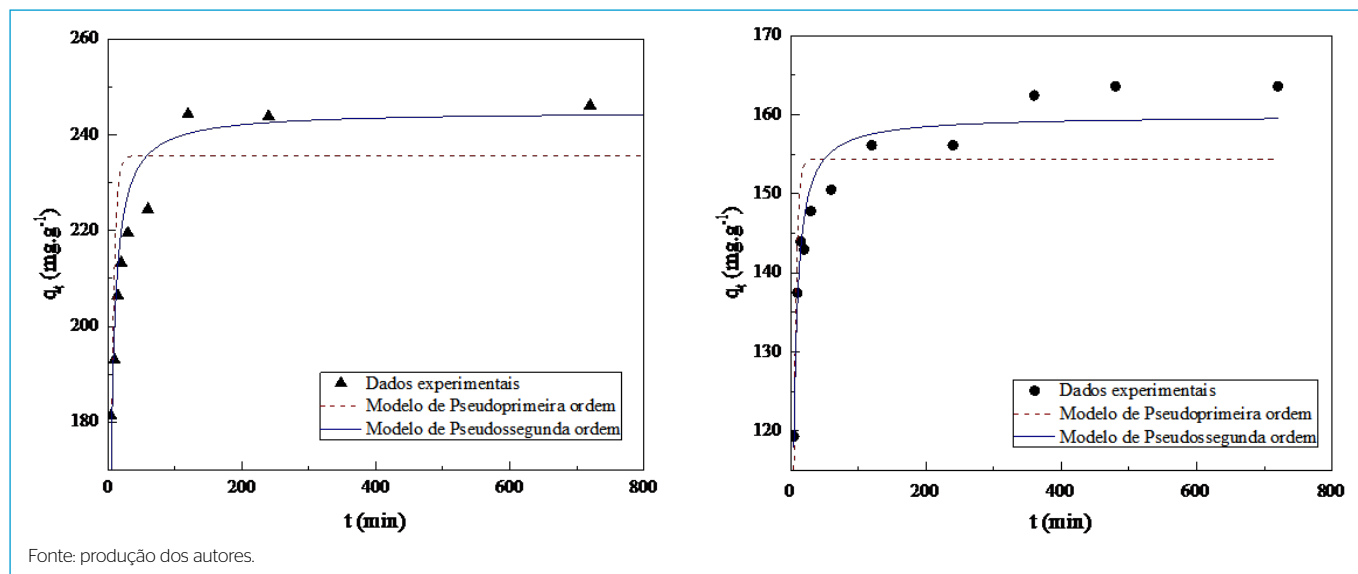


Figura 2 – Ajuste dos dados cinéticos de adsorção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico em carvão ativado de osso de boi, à esquerda, e no tratado, à direita, aos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens (pH = 3,8; T = 30 °C; C₀ = 1 g.L⁻¹; 145 rpm).

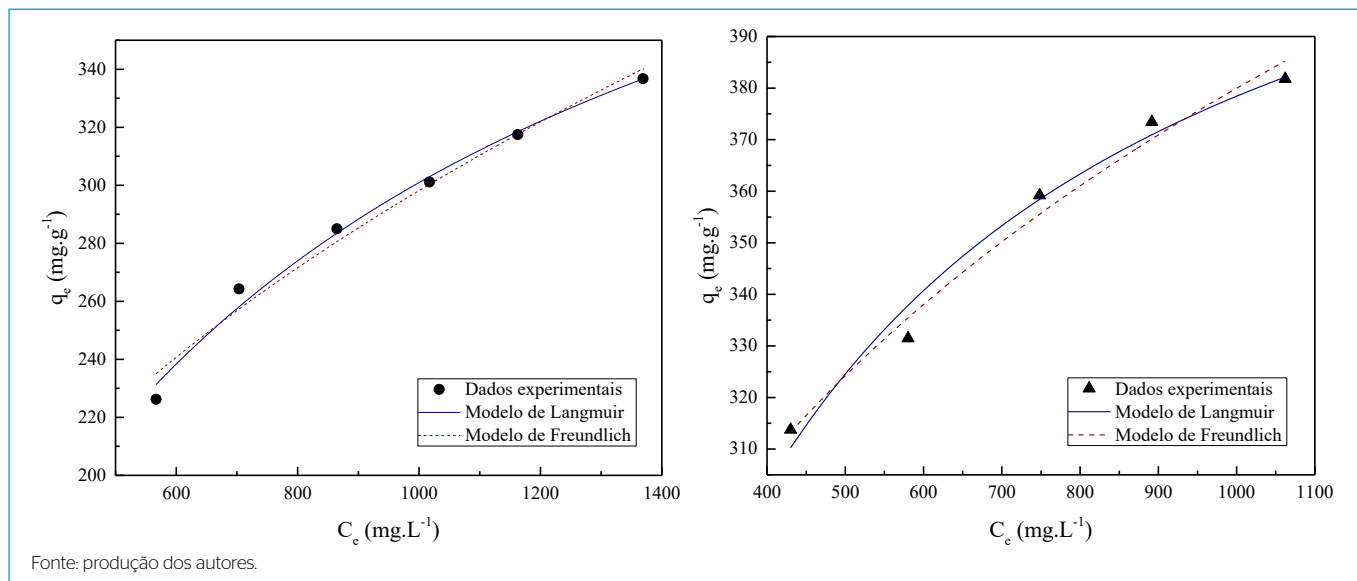


Figura 3 - Ajustes isotérmicos dos dados de equilíbrio obtidos para a adsorção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico em carvão ativado de osso de boi, à esquerda, e no tratado, à direita, aos modelos de Langmuir e Freundlich (pH = 3,2; T = 30 °C; 145 rpm).

Tabela 2 - Parâmetros isotérmicos calculados a partir dos ajustes dos dados obtidos para a adsorção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico em carvão ativado de osso de boi e no tratado aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelo	Parâmetros	Carvão ativado osso de boi não tratado	Carvão ativado osso de boi tratado
Langmuir	K_L (L.mg ⁻¹)	0,0015 ± 0,0001	0,0050 ± 0,0005
	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	496,39 ± 17,57	453,71 ± 10,68
	R ²	0,9909	0,9816
Freundlich	K_F (L.g ⁻¹)	16,49 ± 3,54	78,18 ± 8,86
	n	2,39 ± 0,18	4,37 ± 0,33
	R ²	0,9798	0,9841

Fonte: produção dos autores.

As constantes de adsorção K (K_L e K_F) estão relacionadas com a energia livre de adsorção e a afinidade entre a superfície do adsorvente e do adsorvato. Analisando tais constantes obtidas para ambos os modelos, constatou-se que, para o CAO_t, foi estimado um valor três vezes maior do que para o CAO. Já o parâmetro adimensional n , referente ao nível de favorabilidade e intensidade de adsorção, obtido para o emprego do CAO_t, foi próximo ao dobro daquele para o CAO. Dessa maneira, sugere-se que o tratamento básico do carvão de osso de boi pode ser uma melhor alternativa para a remoção desse ácido naftênico, devido ao estabelecimento de interações mais favoráveis e específicas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No estudo realizado por Martinez-Iglesias *et al.* (2015), acerca da adsorção do ACD em carvão ativado comercial, foi obtido um valor de capacidade máxima adsorvativa de 452,6 mg.g⁻¹, em meio ácido (pH = 4). Os valores estimados de capacidade máxima para o CAO com e sem tratamento, presentes na Tabela 2, são superiores, indicando a potencialidade do carvão ativado em estudo na remoção deste ácido naftênico.

Winter *et al.* (2016) descreveram a caracterização do CAO e do CAO_t, que apresentaram concentração de 1,4 e 2,0 m_{eq}.g⁻¹ de grupos básicos, quantificados pelo método de Boehm, e pontos de carga zero (PCZ) iguais a 8,1 e 10,3,

respectivamente, sendo ambos classificados como mesoporosos (áreas específicas de 123,3 e 83,6 m².g⁻¹). Santos *et al.* (2021) também apresentaram a caracterização do CAO e identificaram os espectros de infravermelho, com bandas de vibrações de alongamento em torno de 1.035, 603 e 563 cm⁻¹, sendo que essas correspondem às características da associação do grupo hidroxila com o fosfato (PO₄³⁻). Isso confirma, então, a presença de hidroxiapatita como fase majoritária deste adsorvente. Segundo Appel *et al.* (2003), em valores de pH inferior ao PCZ, a carga superficial desse adsorvente é positiva e a adsorção de ânions é favorecida. A caracterização demonstra que, com o tratamento, a polaridade da superfície do carvão é aumentada, tornando-o mais favorável à adsorção de ácidos naftênicos. Esses resultados são comprovados pela cinética de adsorção e pelo estudo de equilíbrio.

Ensaio em leito fixo

Informações importantes acerca da dinâmica do processo de adsorção em leito fixo são determinadas por meio da avaliação das curvas de ruptura do sistema (NIASAR *et al.*, 2019). Parâmetros relevantes para projeto, operação e otimização do processo contínuo, tais como a vazão ótima, podem ser obtidos.

A vazão ótima é aquela que apresenta a melhor condição de trabalho, minimizando de maneira mais eficiente os efeitos difusionais do leito. Para obter a vazão ótima do sistema, foram construídas seis curvas de ruptura, representadas graficamente por meio da Figura 4.

Inicialmente, observou-se, na Figura 4, que os tempos de saturação da coluna e do alcance do ponto de ruptura decaíram com o aumento da vazão. A explicação está no fato de que o aumento do fluxo de alimentação promoveu menor tempo de contato entre o adsorvato (ácido) e o adsorvente (carvão ativado), ocasionando, assim, a diminuição da capacidade do leito, atingindo o ponto de ruptura e saturando a coluna em menor tempo.

A partir das curvas de ruptura e com base nas Equações 8, 12, 13 e 14, foram estimados os parâmetros para a análise da vazão ótima, apresentados na Tabela 3. Dessa forma, foi possível determinar a vazão de trabalho mais favorável, dentre as selecionadas, para a construção da isoterma dinâmica.

Os valores calculados para o comprimento da ZTM são referentes à quantidade de ácido naftênico retido até o ponto de ruptura, estando os menores valores de ZTM associados a uma maior potencialidade para vazão ótima. Na vazão de 2 mL.min⁻¹, apenas 72,9% do leito foi ocupado até o ponto de ruptura, enquanto na vazão de 10 mL.min⁻¹, o total foi de 94,6%. Segundo Vijayaraghavan *et al.* (2005), o aumento da vazão resulta em redução da resistência à transferência de massa. Entretanto, a partir de um determinado ponto, tal efeito é desprezível, podendo ser definida uma vazão ótima de trabalho.

Quanto aos valores de capacidade dinâmica da coluna (U_i^{tb}), parâmetro relacionado à taxa de retenção do adsorvato até o ponto de ruptura, a vazão ótima estaria associada aos maiores valores calculados. Observou-se que, para as vazões de 2 e 12 mL.min⁻¹, totais superiores de U_i^{tb} foram obtidos, indicando que, nessas vazões, uma maior quantidade de ácido foi retida no sistema considerado até *tb*.

Dado que menores valores de razão operacional (R_o) estão associados a condições operacionais próximas à idealidade, não foram obtidos resultados satisfatórios quanto à idealidade do sistema, visto que, para todas as vazões, foram alcançados valores relativamente altos. Além disso, foi observado alto grau de dispersão do sistema, devido aos valores de variância adimensional (σ^2) acima da unidade para o emprego de todas as vazões, estando os menores valores associados a graus de dispersão mais baixos.

Por meio da análise conjunta de todos os parâmetros citados calculados, constatou-se maior potencialidade da vazão de 2 mL.min⁻¹ como vazão ótima para a construção da isoterma dinâmica, devido aos melhores resultados quanto à retenção do adsorvato, dispersibilidade e idealidade das condições experimentais empregadas.

Com base nos ensaios realizados, foram obtidas curvas de ruptura para cada concentração de solução inicial considerada e, a partir da Equação 16, foram obtidas as capacidades de adsorção associadas. Os dados da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) calculados foram empregados na construção da isoterma dinâmica, representada graficamente na Figura 5.

Por meio dos dados presentes na Figura 5, observou-se que a capacidade de adsorção no equilíbrio sofreu poucas alterações com o aumento da concentração inicial da solução de ácido, mantendo-se entre os valores de 285,90 e 316,62 mg.g⁻¹.

De acordo com McCabe, Smith e Harriot (2001), esse comportamento é característico dos processos de adsorção irreversíveis. A irreversibilidade de um processo adsorvativo pode ser decorrente da formação de ligações químicas entre adsorvato e adsorvente, associadas a altos valores de entalpia de adsorção, caracterizando a predominância de quimissorção (PATEL, 2019). As ligações químicas formadas podem ser decorrentes da diferença de polaridade entre a superfície do CAO, tratado com solução alcalina, e as moléculas ácidas de adsorvato, resultando em interações altamente energéticas, em monocamada, aumentando o grau de dificuldade de rompimento. Essa tendência da capacidade de adsorção pode ter sido resultado da condição difusional que o leito fixo proporciona ao sistema, com fluxo constante de solução, tendo efeito compensatório sobre a diferença de concentração inicial da solução. Apesar da proporção adsorvato/adsorvente ser menor para as soluções de menores concentrações, podendo ser um fator limitante para a ocorrência de interações, a difusão das moléculas pode ter sido facilitada devido ao fluxo contínuo de solução para todas as concentrações consideradas, permitindo a provável formação de interações até a saturação do adsorvente.

As capacidades de adsorção nos sistemas batelada e contínuo também podem ser comparadas. Na Figura 3 observa-se que, para a faixa de concentração utilizada, valores de 315 a 380 mg.g⁻¹ foram obtidos, enquanto, na Figura 5, podem ser visualizados totais na faixa de 295,6 a 316,6 mg.g⁻¹. De acordo com Barros

Tabela 3 - Valores dos parâmetros calculados para adsorção de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico em carvão ativado de osso de boi tratado.

Q (mL.min ⁻¹)	ZTM (cm)	U_i^{tb} (mg.g ⁻¹)	R_o	σ^2	q_e (mg.g ⁻¹)
2	1,75	92,30	2,78	1,89	339,80
4	1,99	65,81	4,47	2,64	386,34
6	2,08	61,21	7,00	3,56	455,67
8	2,13	72,33	7,28	3,61	649,22
10	2,27	50,03	10,27	3,17	881,13
12	2,07	108,87	3,00	2,75	747,46

Fonte: produção dos autores.

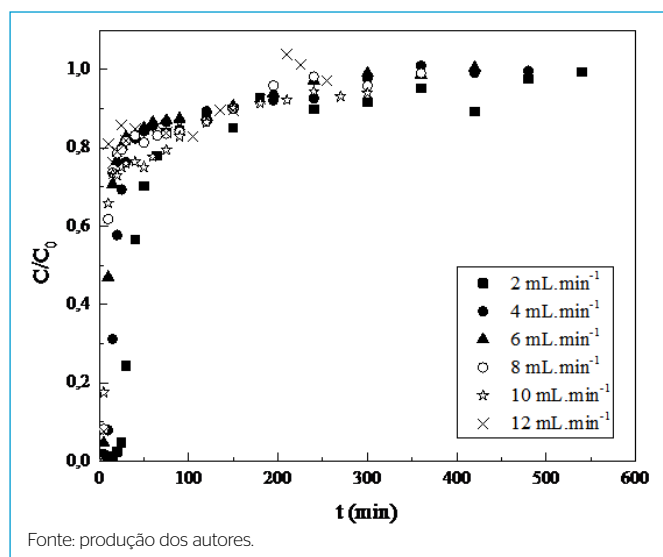


Figura 4 - Curvas de ruptura obtidas para as diferentes vazões aplicadas (2 a 12 mL.min⁻¹; pH = 3,8; T = 30 °C; C₀ = 2 g.L⁻¹).

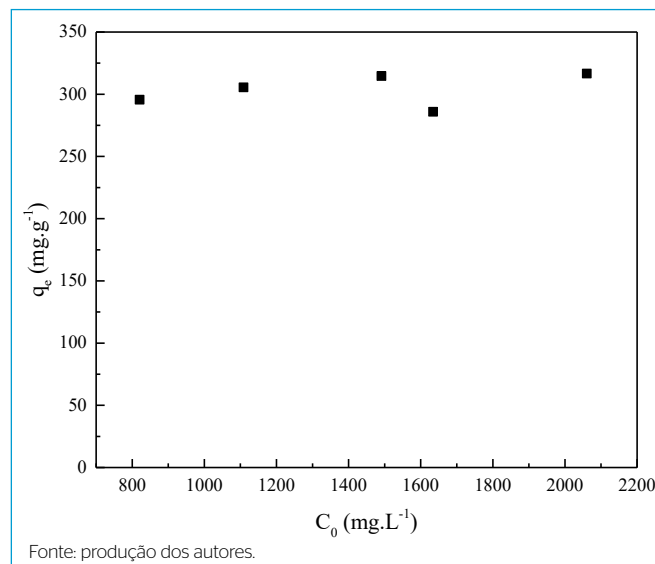


Figura 5 - Isotherma dinâmica de adsorção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico por carvão de osso de boi ativado em coluna de leito fixo (2 mL.min⁻¹; pH = 3,8; T = 30 °C; C₀ = 0,82 a 2,1 g.L⁻¹).

et al. (2004), os valores dos parâmetros dos modelos das isotermas em batelada são geralmente maiores do que nas dinâmicas. Nos ensaios em batelada, alguns grupos funcionais presentes no carvão ativado, por exemplo, podem se dissociar e serem liberados na solução durante o processo de adsorção, já nos ensaios em leito fixo, estes compostos são arrastados pela corrente de alimentação. Com isso, no sistema contínuo, pode ocorrer uma grande variação de pH entre a solução e o interior dos poros do adsorvente em um pequeno intervalo. Assim, há a possibilidade de precipitação do adsorvato no interior dos poros do adsorvente.

No entanto, apesar dos valores de capacidades de adsorção serem menores em sistema contínuo, ele possui vantagens se comparado ao sistema em batelada. A adsorção ocorre de forma mais semelhante aos processos industriais, o equilíbrio geralmente é atingido em um tempo menor, dispensa um subsequente processo de separação sólido-líquido, possui fácil operação e a possibilidade de regeneração sem que o leito seja desmontado.

Em relação a outros estudos com o ACD, Niasar *et al.* (2016) utilizaram dois adsorventes, o carvão de coque ativado com KOH e um ativado a partir do carvão vegetal, encontrando a capacidade máxima de adsorção obtida no modelo de Langmuir (q_{max}) de 111,1 e 19,2 mg.g⁻¹, respectivamente. Ferreira, Mônico e Ostroski (2020) utilizaram o carvão ativado da casca de *Orbignya phalerata* (coco de babaçu) e obtiveram capacidade máxima de adsorção de (q_{max}) 417 mg.g⁻¹. Por meio dessas comparações, o carvão de osso de boi tratado com NaOH apresentou resultados favoráveis para a adsorção do ácido naftênico, tanto em sistemas em batelada quanto em leito fixo. É importante ressaltar que o CAO pode ser obtido em diferentes partes do mundo; portanto, tem grande potencial para ser usado na minimização da contaminação de ácidos naftênicos presentes em águas residuais.

CONCLUSÃO

Diante da análise do CAO tratado e não tratado na remoção do ACD, conferiu-se que, no estudo de equilíbrio químico em sistema em batelada, o carvão tratado apresentou maior capacidade de adsorção, com valor experimental de 381,76 mg.g⁻¹. Comparando os sistemas trabalhados, verificou-se que o sistema em leito fixo apresentou capacidade de máxima adsorção de 316,6 mg.g⁻¹, que está um pouco abaixo do que o sistema em batelada. Desse modo, as condições experimentais empregadas nos sistemas de adsorção em batelada são aplicáveis naqueles de coluna em leito fixo, sem grandes perdas de eficiência. Além disso, os resultados obtidos quanto ao tempo para estabelecimento do equilíbrio (≈ 200 minutos) e a capacidade de adsorção permitem avaliar o CAO como material com grande potencial para a remoção de ácidos naftênicos presentes em águas residuais.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Lopes, C.N.Y.: Curadoria de Dados, Análise Formal, Investigação, Metodologia, Validação, Visualização, Escrita – Primeira Redação. Silva, J.G.D.: Curadoria de Dados, Análise Formal, Investigação, Metodologia, Validação, Visualização, Escrita – Primeira Redação. Lima, L.R.R.: Curadoria de Dados, Análise Formal, Investigação, Metodologia, Validação, Visualização, Escrita – Primeira Redação. Caetano, G.C.: Análise Formal, Software, Escrita – Primeira Redação, Escrita – Revisão e Edição. Ostroski, I.C.: Conceituação, Obtenção de Financiamento, Metodologia, Administração do Projeto, Recursos, Supervisão, Escrita – Revisão e Edição.

REFERÊNCIAS

- AFZAL, A.; CHELME-AYALA, P.; DRZEWCZ, P.; MARTIN, J.W.; GAMAL EL-DIN, M. 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. <https://doi.org/10.1080/01919512.2014.967835>
- AHER, A.; PAPP, J.; COLBURN, A.; WAN, H.; HATAKEYAMA, E.; PRAKASH, P.; WEAVER, B.; BHATTACHARYYA, D. 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, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.128>
- APPEL, C.; MA, L.Q.; RHUE, R.D.; KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, n. 1-2, p. 77-93, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00316-6)
- BARROS, E.V.; DIAS, H.P.; PINTO, F.E.; GOMES, A.O.; MOURA, R.R.; CUNHA NETO, A.; FREITAS, J.C.C.; AQUJE, G.M.; VAZ, B.G.; ROMÃO, W. Characterization of naphthenic acids in thermally degraded petroleum by ESI (-)FT-ICR MS and 1H NMR after solid-phase extraction and liquid/liquid extraction. *Energy & Fuels*, v. 32, n. 3, p. 2878-2888, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03099>
- BARROS, M.A.S.D.; SILVA E.A.; ARROYO, P.A.; TAVARES, C.R.G.; SCHNEIDER, R.M.; SUSZEK, M.; SOUSA-AGUIAR, E.F. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent Zeolite NaX. *Chemical Engineering Science*, v. 59, n. 24, p. 5959-5966, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.040>
- BARROS, M.A.S.D.; ZOLA, A.S.; ARROYO, P.A.; SOUSA-AGUIAR, E.F.; TAVARES, C.R.G. Equilibrium and dynamic ion exchange studies of Cr3+ on zeolites NaA and NaX. *Acta Scientiarum Technology*, v. 24, n. 6, p. 1619-1625, 2002. <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v24i0.2476>
- BARTLETT, A.J.; FRANK, R.A.; GILLIS, P.L.; PARROT, J.L.; MARENTETTE, J.R.; BROWN, L.R.; HOOEY, T.; VANDERVEEN, R.; MCINNIS, R.; BRUNSWICK, P.; SHANG, D. Toxicity of naphthenic acids to invertebrates: Extracts from oil sands process-affected water versus commercial mixtures. *Environmental Pollution*, v. 227, p. 271-279, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.056>
- BRIENT, J.A.; WESSNER, P.J.; DOYLE, M.N. Naphthenic Acids. In: KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2000. *E-book*.
- CAMPOS, N.F.; BARBOSA, C.M.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J.M.; DUARTE, M.M. Removal of naphthenic acids using activated charcoal: kinetic and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*, v. 36, n. 7-8, p. 1405-1421, 2018. <https://doi.org/10.1177/0263617418773844>
- CHAKRAVARTHY, R.; NAIK, G.N.; SAVALIA, A.; SRIDHARAN, U.; SARAVANAN, C.; DAS, A.K.; GUDASI, K. B. Determination of naphthenic acid number in petroleum crude oils and their fractions by mid-Fourier transform infrared spectroscopy. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 10, p. 8579-8586, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01766>

- CHIANG, H.L.; HUANG, C.P.; CHIANG, P.C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere*, v. 47, n. 3, p. 257-265, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00215-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00215-6)
- DIAS, H.P.; GONÇALVES, G.R.; FREITAS, J.C.; GOMES, A.O.; CASTRO, E.V.R.; VAZ, B.G.; AQUJE, G.M.F.V.; ROMÃO, W. Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils. *Fuel*, v. 158, p. 113-121, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.016>
- EL HADDAD, M.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; LAAMARI, M.R.; RAFQAH, S.; LAZAR, S. Evaluation of potential capability of calcined bones on the biosorption removal efficiency of safranin as cationic dye from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 44, n. 1, p. 13-18, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.10.003>
- FERREIRA, M.E.O.; MÔNACO, F.S.; OSTROSKI, I.C. Adsorption of naphthenic acid using activated carbon from Orbignya phalerata shell. *Acta Brasiliensis*, v. 4, n. 3, 2020, p. 173-177, 2020. <https://doi.org/10.22571/2526-4338279>
- FREUNDLICH, H.M.F. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723> GEANKOPLIS, C.J. *Transport Processes and Unit Operations*. 3rd ed. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1993. 921 p.
- HENDGES, L.T.; COSTA, T.C.; TEMOCHKO, B.; GÓMEZ GONZÁLEZ, S.Y.; MAZUR, L.P.; MARINHO, B.A.; SILVA, A.; WESCHENFELDER, S.E.; SOUZA, A.A.U.; SOUZA, S.M.A.G.U. Adsorption and desorption of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 145, p. 262-272, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.018>
- HILL, C.G. *An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*. New York: John Wiley & Sons, 1977. 603 p.
- HO, Y.S. Review of second-order model for the sorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- 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. <https://doi.org/10.1021/ja02263a001>
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 6. ed. Boston: McGraw-Hill, 2001. 1114 p.
- MAHDAVI, H.; PRASAD, V.; LIU, Y.; ULRICH, A.C. In situ biodegradation of naphthenic acids in oil sands tailings pond water using indigenous algae-bacteria consortium. *Bioresour Technol*, v. 187, p. 97-105, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.03.091>
- MARTINEZ-IGLESIAS, A.; NIASAR, S.H.; XU, C.; RAY, M.B. Adsorption of model naphthenic acids in water with granular activated carbon. *Adsorption Science and Technology*, v. 33, n. 10, p. 881-894, 2015. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.10.881>
- NASCIMENTO, G.E.; DUARTE, M.M.M.B.; SALES, D.C.S.; BARBOSA, C.M.B.M. Kinetic and equilibrium adsorption studies for removal of naphthenic acids present in model mixture of aviation kerosene. *Chemical Engineering Communications*, v. 204, n. 1, p. 105-110, 2017. <https://doi.org/10.1080/00986445.2016.1241772>
- NASCIMENTO, R.F.D.; LIMA, A.C.A.D.; VIDAL, C.B.; MELO, D.D.Q.; RAULINO, G.S.C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.
- NIASAR, H.S.; DAS, S.; XU, C.C.; RAY, M.B. 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.078>
- NIASAR, H.S.; LI, H.; DAS, S.; KASANNENI, T.V.R.; RAY, M.B.; XU, C.C. Preparation of activated petroleum coke for removal of naphthenic acids model compounds: Box-Behnken design optimization of KOH activation process. *Journal of Environmental Management*, v. 211, p. 63-72, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.051>
- NIASAR, H.S.; LI, H.; KASANNENI, T.V.R.; RAY, M.B.; XU, C.C. 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.062>
- PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, v. 9, n. 3, p. 1-17, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>
- QUIROGA, H.; GARZÓN, L.; ALMANZA RUBIO, L.O.; HOYOS MARÍN, L.J. Improved method for the reduction in acidity in crude oils with a high naphthenic acid content by means of catalytic hydrogenation. WO2016157100. Depósito em: 31 mar. 2016. Publicado em: 06 out, 2016.
- RANA, B.S.; CHO, D.W.; CHO, K.; KIM, J.N. Total Acid Number (TAN) reduction of high acidic crude oil by catalytic esterification of naphthenic acids in fixed-bed continuous flow reactor. *Fuel*, v. 231, p. 271-280, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.074>
- RASHED, Y.; MESSELE, S.A.; ZENG, H.; GAMAL EL-DIN, M. Mesoporous carbon xerogel material for the adsorption of model naphthenic acids: structure effect and kinetics modelling. *Environmental Technology*, v. 41, n. 27, p. 3534-3543, 2020. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1615130>
- SANTOS, D.F.; CHAVES, A.R.; OSTROSKI, I.C. Naphthenic acid removal in model and real aviation kerosene mixture. *Chemical Engineering Communications*, v. 208, n. 10, p. 1405-1418, 2021. <https://doi.org/10.1080/0986445.2020.1783539>
- SHAH, S.N.; CHELLAPPAN, L.K.; GONFA, G.; MUTALIB, M.I.A.; PILUS, R.B.M.; BUSTAM, M.A. Extraction of naphthenic acid from highly acidic oil using phenolate based ionic liquids. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 487-493, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.017>
- SHAO, X.; LIU, G.; YANG, J.; XU, X. Research on the synthesis of ionic liquids/layered double hydroxides intercalation composites and their application on the removal of naphthenic acid from oil. *Energy & Fuels*, v. 31, n. 10, p. 10718-10726, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01879>
- SINGH, R.; NAIK, D.V.; DUTTA, R.K.; KANAUJIA, P.K. Biochars for the removal of naphthenic acids from water: a prospective approach towards remediation of petroleum refinery wastewater. *Journal of Cleaner Production*, v. 266, p. 121986, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121986>
- TANGSATHITKULCHAI, C.; NAKSUSUK, S.; WONGKOBLAP, A.; PHADUNGBUT, P.; BORISUT, P. Equilibrium and Kinetics of CO₂ Adsorption by Coconut Shell Activated Carbon Impregnated with Sodium Hydroxide. *Processes*, v. 9, n. 2, p. 201, 2021. <https://doi.org/10.3390/pr9020201>

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F.L.P.; LEITE, S.G.F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. *Process Biochemistry*, v. 36, n. 8-9, p. 869-873, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00288-0](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00288-0)

VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere*, v. 60, n. 3, p. 419-426, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.016>

WINTER, C.; CAETANO, J.N.; ARAÚJO, A.B.C.; CHAVES, A.R.; OSTROSKI, I.C.; VAZ, B.G.; PÉREZ, C.N.; ALONSO, C.G. Activated carbons for chalcone production: Claisen-Schmidt condensation reaction. *Chemical Engineering Journal*, v. 303, p. 604-610, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.058>

XIAOFEI, Z.; TAO, M.; XIAOCHUN, H.; JINDE, Z.; XIAOYI, W.; SIXIAN, R. Flow accelerated naphthenic acid corrosion during high acid crude oil refining. *Engineering Failure Analysis*, v. 117, p. 104802, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104802>

