

Aplicação de adsorventes para o tratamento de emulsões óleo/água**Application of adsorbents for oil/water emulsions treatment**

Recebimento dos originais: 20/01/2019

Aceitação para publicação: 22/02/2019

Leonardo Henrique de Oliveira

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade do Oeste de Santa Catarina
Rua José Firmo Bernardo, 1591 – Flor da Serra, Joaçaba – SC, Brasil
E-mail: leonardo.oliveira@unoesc.edu.br

Selene M. A. GuelliUlson de Souza

Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Federal de Santa Catarina
Campus Universitário, Trindade, Florianópolis – SC, Brasil
E-mail: selene.guelli.souza@gmail.com

Antônio Augusto Ulson de Souza

Doutora em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Federal de Santa Catarina
Campus Universitário, Trindade, Florianópolis – SC, Brasil
E-mail: antonio.augusto.ulson.souza@gmail.com

RESUMO

A remoção de óleo da água produzida é um dos principais desafios na exploração de petróleo, especialmente em plataformas marítimas (offshore). O espaço limitado dos navios e plataformas e exploração combinado com um grande volume de água utilizado, requer o uso de processos com alta eficiência na separação óleo/água. Neste contexto, a adsorção tem se adequado a essas características. Neste trabalho, foi investigada a eficiência de remoção de óleo diesel da água em emulsões pelos adsorventes carvão ativado e fibra de carbono. A determinação de parâmetros cinéticos foi obtida utilizando modelos de cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e parâmetros termodinâmicos (modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich) no processo de adsorção em batelada. Na determinação dos parâmetros cinéticos, a influência da temperatura e da concentração inicial foram avaliados. Outros parâmetros investigados foram o pH e a salinidade. Os resultados mostraram que os adsorventes carvão ativado (CA) e a fibra de Carbono (FC) removeram o óleo rapidamente com eficiência. O processo de adsorção, especialmente com CA e FC é bastante promissor para aplicação no tratamento de água contaminada com óleo.

Palavras chave: Adsorção; Fibra de Carbono, Óleo diesel; Indústria petroquímica; água produzida

ABSTRACT

The oil removal from produced water is one of the main challenges in oil exploration, especially in offshore platforms. The limited space for boats and drilling rigs and oil

exploration combined with a large volume of water used, requires the use of high efficiency processes for oil/water separation. In this context, the adsorption has these suitable characteristics. In this work, we investigated the diesel oil removal efficiency of water synthetic oil/water emulsions by adsorbing activated carbon and carbon fiber. The determination of kinetic parameters was obtained using the known models of pseudo-first order, pseudo-second order and thermodynamic parameters (Langmuir and Freundlich isotherms) in the adsorption process in batch. In the determination of kinetic parameters, the influence of temperature and initial concentration of oil were evaluated. Other parameters investigated were the pH and the salinity. The results showed that the activated carbon (AC) and carbon fiber (CF) adsorbents removed oil quickly with efficiency. The adsorption process, especially with AC and CF, is quite promising for application in the treatment of water contaminated with oil.

Keywords: Adsorption; Carbon Fiber; Diesel Oil; Petrochemical Industry; Produced Water

1 INTRODUÇÃO

1.1 ÁGUA PRODUZIDA

Os processos de exploração e produção de petróleo *onshore* e *offshore* geram petróleo, gás natural e uma grande quantidade de água, conhecida tecnicamente como água produzida, água de processo ou água de produção. A água produzida é resultante da mistura da água salina com os hidrocarbonetos do óleo. O volume de água produzida se aproxima de 80 %, alcançando em certos casos até 90 % do volume total da mistura de água e petróleo (Henderson *et al.*, 1999).

O óleo é um dos principais constituintes da água produzida e pode ser encontrado na forma livre, emulsificado ou disperso, de acordo com o tamanho das partículas. O óleo disperso é composto de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados de cadeia longa (alcanos, alcenos e alcinos) e são encontrados na forma de pequenas gotas. O óleo dissolvido tem em sua composição hidrocarbonetos monoaromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, conhecidos com BTEX, naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno, NFD. Além dos compostos orgânicos, estão presentes na água produzida sais inorgânicos, metais pesados, sólidos, minerais radioativos e microrganismos. Esses contaminantes podem exceder os limites estabelecidos pelas legislações ambientais vigentes, sendo muitos deles corrosivos, inflamáveis e explosivos. Assim, a disposição da água no mar deve ser feita com prévia separação do óleo nela contido (Ahmadun *et al.*, 2009; Hosseini *et al.*, 2012).

Os tratamentos empregados para o tratamento de dispersões óleo/água são fotocatalítico/H₂O₂, ultrafiltração, biológicos, flotação por ar dissolvido, biorreatores,

coagulação, eletroflotação, eletrocoagulação, adsorção, entre outros (Bessa *et al.*, 2001; Okiel *et al.*, 2011).

A adsorção tem comprovadamente se mostrado um método efetivo, como potencial para remoção de diversos poluentes, incluindo aqueles presentes na água produzida. Dessa forma, é de grande importância a pesquisa de materiais adsorventes para o tratamento de água contaminada com óleo.

1.2 ADSORÇÃO E MATERIAIS ADSORVENTES

No processo de adsorção, o poluente químico é aderido à superfície sólida, ou seja, o contaminante é transferido do líquido para a superfície do material sólido. Com este propósito, muitos tipos de materiais adsorventes estão sendo testados na remoção de óleo disperso. Entre eles, argila bentonitaorganofílica, cascas de arroz carbonizadas, serragem, perlita expandida, grafite esfoliado fibras naturais, nano sílica, xisto, carvão ativado, resinas, entre outros (Angelova *et al.*, 2011; Bastani *et al.*, 2006; Cambiella *et al.*, 2006; Da Silva Jr. *et al.*, 2003; Ibrahim *et al.*, 2010; Moazed and Viraraghavan, 2005; Moriwaki *et al.*, 2009; Mysore *et al.*, 2005; Rajakovic *et al.*, 2007; Rengasamy *et al.*, 2011; Srinivasan and Viraraghavan, 2010; Teas *et al.*, 2001; Viraraghavan e Mathavan, 1988; Vlaev *et al.*, 2011; Yue *et al.*, 1999).

O carvão ativado pode ser obtido de materiais carbonáceos tais como cascas de côco, arroz, nozes, carvão (antracito, betuminoso, linhito), madeira, turfa, ossos de animais, entre outros. O carvão ativado é um material versátil devido à sua grande área superficial, estrutura microporosa, variado efeito de adsorção, alta capacidade e alto grau de reatividade superficial (Chingombe *et al.*, 2005).

A fibra de carbono pode ser produzida a partir do carvão, petróleo, rayon, resinas fenólicas e poliacrilonitrila (PAN), através da gaseificação em vapor ou CO₂ em altas temperaturas. A unidade estrutural básica da fibra de carbono é formada por folhas planares compostas por redes hexagonais de átomos de carbono, similares ao grafite. As fibras de carbono derivadas de poliacrilonitrila são turbostráticas e tem alta resistência à tração.

Além disso, elas são leves (1,76 g cm⁻³) e sua composição química é de 93 %. A morfologia superficial das fibras é composta por rugosidades e fendas ao longo do eixo. Apesar disso, as folhas de átomos de carbonos ligados podem tornar as fibras um material quimicamente inerte com relação a certos compostos (Inagaki *et al.*, 2002; Wu and Pittman Jr., 1995).

1.3 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

A fim de projetar e melhorar qualquer processo de separação, deve-se avaliar o percentual de remoção com o tempo. Esses dados podem indicar a disponibilidade dos sítios ativos do adsorvente em relação ao adsorvato, detalhes moleculares, a saturação dos adsorventes e o tempo requerido para o equilíbrio de adsorção-dessorção ocorrer. Os modelos bem conhecidos da literatura são o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Ho and Mckay, 1999; Lagergren *et al.*, 1898).

O modelo de cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção de um soluto de uma solução líquida é descrito pela Equação 1:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (1)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente em mg g^{-1} ; q_t é a quantidade de soluto adsorvida no t , dado em mg g^{-1} ; k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$.

A equação de velocidade de pseudo-segunda ordem é dada pela Equação 2:

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

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente em mg g^{-1} ; k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$; q_t é a quantidade de soluto adsorvida no tempo t em mg g^{-1} .

1.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é alcançado quando uma substância em uma fase líquida é adsorvida na superfície de uma fase sólida, onde um equilíbrio de distribuição da substância ocorre em um sistema termodinamicamente definido, em uma temperatura constante. Os modelos de isotermas conhecidos da literatura são os de Langmuir e Freundlich (Freundlich, 1906; Langmuir, 1918, Sidik *et al.*, 2012).

A equação de Langmuir para um sistema sólido-líquido é tipicamente definida pela Equação 3:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente em mg g^{-1} , C_e é a concentração de adsorbato em solução no equilíbrio em mg L^{-1} , q_m em mg g^{-1} e K_L em L mg^{-1} são a capacidade máxima de adsorção e a constante de adsorção de Langmuir.

O modelo de isoterma de Freundlich é aplicado à adsorção não ideal em superfícies heterogêneas bem como adsorção em multicamadas e é expressa pela Equação 4:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde K_f é a constante de equilíbrio Freundlich que indica a capacidade de adsorção e n é a constante de Freundlich que é um indicativo da afinidade do adsorbato pela superfície do adsorvente, q_e é a quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente em mg g^{-1} , C_e é a concentração de adsorbato em solução no equilíbrio depois da complete adsorção em mg L^{-1} .

O principal objetivo deste trabalho é a análise da eficiência de remoção de óleo diesel de emulsões óleo diesel/água utilizando os adsorventes carvão ativado e fibra de carbono. Além disso, serão avaliados parâmetros que podem influenciar no processo adsorptivo como temperatura, concentração inicial, salinidade e pH. Os modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, bem como os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich serão aplicados e o melhor ajuste dos dados experimentais a esses modelos analisados.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 ADSORVENTES

O carvão ativado utilizado foi fornecido pela empresa Alpha Carbo. O carvão ativado granular utilizado foi de origem mineral betuminosa e ativado pelo fornecedor com vapor de água e oxigênio em fornos refratários, em temperaturas acima de 1073 K. A granulometria foi de 12×25 mesh. O carvão ativado foi mantido em repouso em água destilada por um período de 3 dias, sendo feita a troca de água diariamente para remoção de carvão em pó. Após isso, foi realizada uma secagem em 378 K durante 24 horas.

A fibra de carbono foi produzida por *TorayCarbonFibersAmerica* e fornecida pela empresa Diprofiber. As fibras são feitas de poliacrilonitrila, PAN (Thornel T300 3K). São compostas de 3000 filamentos com diâmetros de 7 μm agrupados em um fio. As fibras de carbono foram cortadas em tiras de 0,04 a 0,06 m, em seguida, lavadas várias vezes com água destilada e secas em forno a 333 K por 48 horas. As fibras secas foram posteriormente desfibradas manualmente e armazenadas em recipiente fechado.

2.2 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

O óleo diesel com baixo teor de enxofre S-50 foi obtido de um dos postos da rede PETROBRAS. Para o preparo das emulsões, foram adicionados 40×10^{-6} , 80×10^{-6} , 100×10^{-6} e 200×10^{-6} L de óleo diesel S-50 em 450 mL de água destilada em um recipiente de vidro. O volume total foi submetido a agitação mecânica para formação da emulsão. A velocidade de agitação foi mantida entre 1250-1300 rpm e o tempo de agitação foi de 10 minutos. Além disso, emulsões com quantidades de óleo de 40×10^{-6} e 100×10^{-6} L foram preparadas em soluções salinas de cloreto de sódio com concentrações 50, 80 e 120 g L⁻¹, e emulsões com 40×10^{-6} e 100×10^{-6} L de óleo foram preparadas em pH básico (0,1 mol L⁻¹ NaOH, pH 10) e ácido (0,1 mol L⁻¹ HNO₃, pH 3).

Os experimentos de cinéticas de adsorção foram realizados em erlenmeyers 125 mL, com 0,1 g de carvão ativado e 50 mL de emulsão óleo-água. Com fibra de carbono, as foram utilizados 0,03 g de fibra em 50 mL de emulsão. Em intervalos de tempo pré-determinados, cada frasco foi retirado para determinação do equilíbrio.

2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Em intervalos de tempo pré-determinados, cada frasco foi retirado para determinação do equilíbrio. Para as isotermas de adsorção, foram colocados em erlenmeyers de 125 mL, massas entre 0,02-0,12 g de carvão ativado em 50 mL de emulsão. Para a fibra de carbono, a isoterma foi realizada com a variação da concentração inicial de óleo. Dessa forma, foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL, 50 mL de emulsão oleosa com 10×10^{-6} , 50×10^{-6} , 100×10^{-6} , 150×10^{-6} e 200×10^{-6} L de óleo em 450 mL de água destilada. A massa de fibra utilizada foi 0,03 g. No tempo de equilíbrio, todas as amostras eram retiradas no mesmo momento. Os frascos foram submetidos a agitação orbital com velocidade de agitação de 200 rpm em uma incubadora de agitação orbital com temperatura controlada.

2.4 ANÁLISE DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS

As amostras oleosas e as massas de adsorventes eram retiradas da agitação orbital nos intervalos determinados, em seguida, os adsorventes foram separados com peneira de aço inox. Em seguida, as emulsões eram transferidas para um funil de separação líquido-líquido de 250 mL. Após a extração líquido-líquido com o solvente clorofórmio, a absorvância foi registrada em um espectrofotômetro UV/VIS em comprimento de onda pré-determinado (244,5 nm).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O carvão ativado (CA), de origem betuminosa tem como característica elevada área superficial, $519,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com presença de grupos hidroxila e carbonila em sua superfície. A fibra de carbono (FC) tem a estrutura composta basicamente por ligações entre carbonos, com menor área superficial, $72,73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As análises por infravermelho indicam que o CA possui bandas de hidroxilas e carbonilas, e a FC, banda de ligações duplas entre carbonos e de nitrila.

Os experimentos de cinéticas adsorção foram realizados com avaliação de diferentes parâmetros, visando a determinação do tempo necessário para que ocorresse a maior adsorção. A Figura 1 possui os dados experimentais do efeito da variação da concentração inicial de óleo em relação ao tempo para os adsorventes CA e FC.

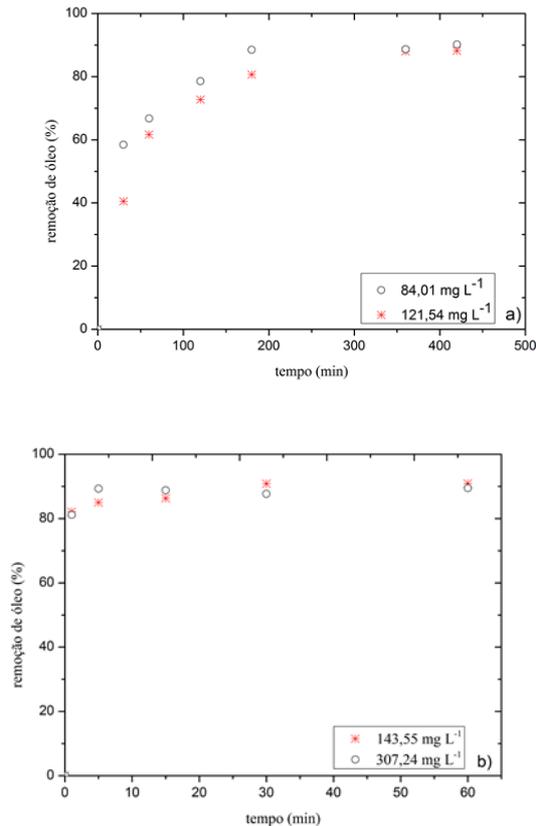


Figura 1. Efeito da concentração inicial na remoção de óleo de emulsões óleo/água com a) CA e b) FC.

Através da análise da Figura 1a, verifica-se que para a concentração inicial de óleo diesel de 84,01 mg L⁻¹, a capacidade de remoção de óleo pelo CA foi de 90 % e o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foi de 180 minutos. A alta taxa de remoção nos primeiros minutos tem relação com existência de sítios ativos na superfície do carvão ativado ainda desocupados e com sua elevada área superficial. O aumento gradativo entre 30 e 180 minutos para o carvão é devido a sua maior resistência a difusão pela passagem do adsorbato (hidrocarboneto), primeiro por macroporos e mesoporos existentes e somente após essas ocupações, atingem os microporos que ficam internos com acesso não facilitado. A entrada nos microporos acontece quando se deixa adsorvente-adsorbato por mais tempo em contato, como se pode comparar entre 30 e 180 minutos. Depois de 180 minutos, a remoção permaneceu constante em aproximadamente 90 %. Neste ponto é que ocorre o equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção. Com o aumento da concentração para 121,54 mg L⁻¹, o percentual de remoção foi de 88 % e o tempo de equilíbrio foi de 360 minutos.

Para a FC, Figura 1b, com a concentração de 143,55 mg L⁻¹, a capacidade de remoção de óleo foi de 89 % e o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção foi

de 5 minutos. Com o aumento da concentração, 307,24 mg L⁻¹, o percentual de óleo removido foi 89 % e o tempo de equilíbrio foi 30 minutos.

O percentual de remoção de óleo foi elevado, assim como para o CA, mas como a concentração inicial foi superior, a FC adsorveu quantidade maior óleo em menos tempo. Além disso, a massa de FC foi aproximadamente três vezes menor.

Os materiais fibrosos demonstram cinéticas com menor tempo de equilíbrio, pois a adsorção ocorre, com maior facilidade, na sua superfície externa. Por outro lado, o CA, possui maior resistência à difusão no acesso a macroporos e microporos. Esse comportamento já foi observado também para gasolina (Moazed e Viraraghavan, 2005). A superfície desses materiais pode ser observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na Figura 2.

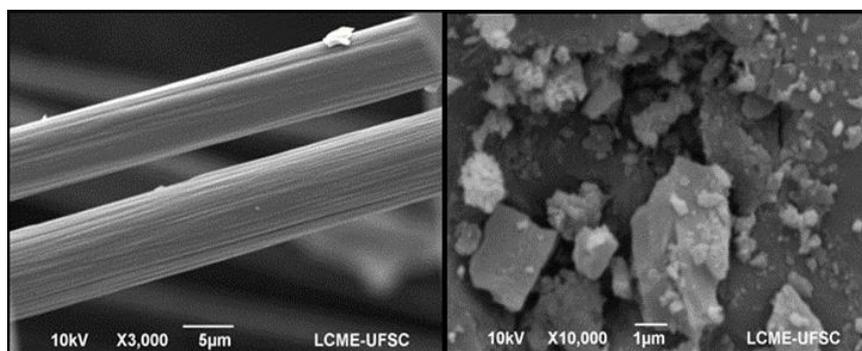


Figura 2. Micrografias dos adsorventes obtidas por MEV, a) CA, b) FC.

A Figura 3 apresenta o efeito da temperatura na remoção de óleo. A análise do efeito da temperatura foi realizada em 298 K e 308 K

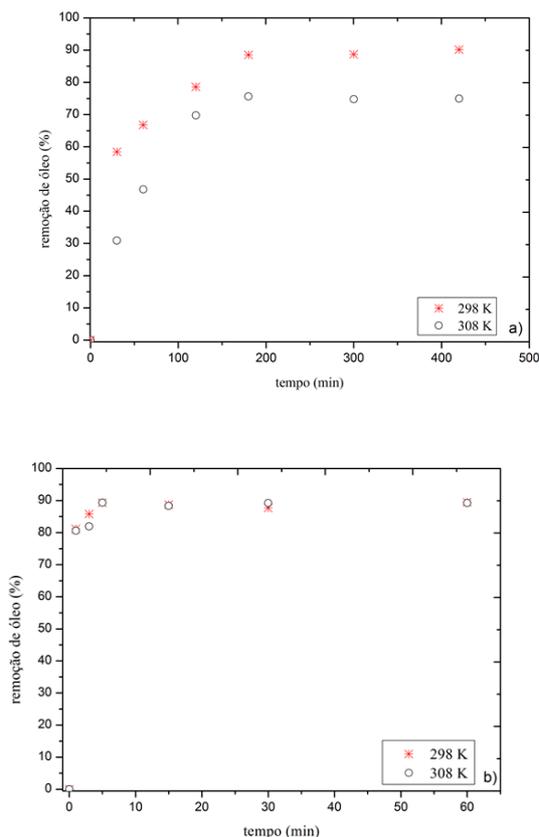


Figura 3. Efeito da temperatura na remoção de óleo de emulsões óleo/água com a) CA b) FC.

Com o aumento da temperatura, para o CA, a remoção de óleo decresceu de 90 % para 74 %. Esse resultado está de acordo com o esperado, pois a adsorção é um processo exotérmico (Syedet *al.*, 2011). O tempo de equilíbrio foi mantido em 180 minutos. Já para a FC, a variação temperatura não influenciou na quantidade de óleo removida.

Na Figura 4, estão presentes os resultados da avaliação do efeito da salinidade, pois a água produzida da indústria petroquímica tem elevada salinidade, bem como variações de pH, dependendo das condições ambientais. As emulsões oleosas foram preparadas em soluções salinas com 50, 80 e 120 g L⁻¹ de NaCl e com valores de pH de 3, 6,3 e 10.

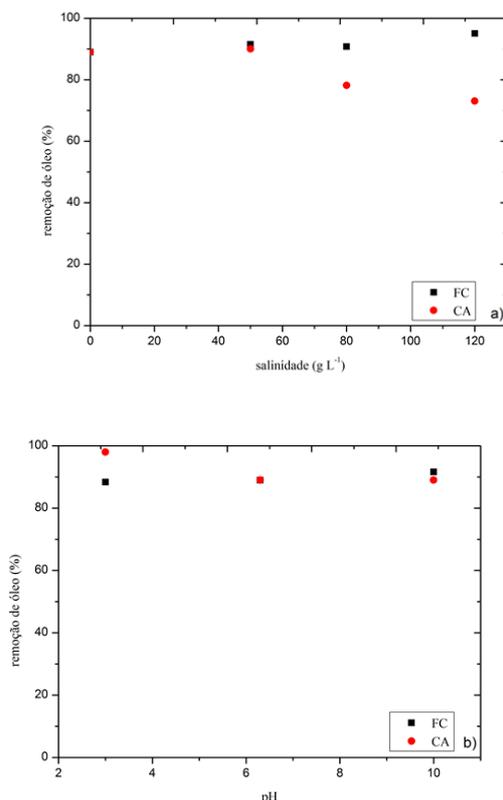


Figura 4. Remoção de óleo de emulsões óleo/água como função: a) salinidade e b) pH.

Na Figura 4a, observa-se que a capacidade de remoção do CA foi alterada com salinidades de 80 e 120 g L⁻¹, sendo os valores de 78,16 e 73,03 %, respectivamente. Nessas concentrações salinas, a redução era esperada devido a presença dos íons Na⁺ e Cl⁻, que ocupam os poros do adsorvente, competindo com os hidrocarbonetos do óleo. Por outro lado, para a FC, a remoção de óleo não decresceu com o aumento da salinidade. Dessa forma, os íons não competiram com a superfície da FC, confirmando a afinidade do material por compostos apolares via interações intermoleculares.

O efeito do pH pode ser avaliado na Figura 4b. As emulsões foram preparadas em meio ácido (pH 3), básico (pH 10) e sem adição de ácido ou base (pH 6,3). O pH pouco interferiu no comportamento dos materiais e a remoção permanece próxima a 90 %. Esse resultado não era esperado, pois o pH, normalmente, altera a remoção de óleo (Syedet *et al.*, 2011).

No pH 3, pode-se visualizar até mesmo um pequeno aumento na adsorção, 91,54 % para o CA. Para a FC, um pequeno aumento foi percebido 91,59 %, para o pH 10. Assim, os íons H⁺ e HO⁻ pouco influenciaram no comportamento do adsorvente, competindo com adsorvatos

ou alterando as gotas de óleo da emulsão por coalescência ou saponificação (Syedet *al.*, 2011).

A Figura 5 mostra os dados experimentais das cinéticas na temperatura de 298 K, com a aplicação modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

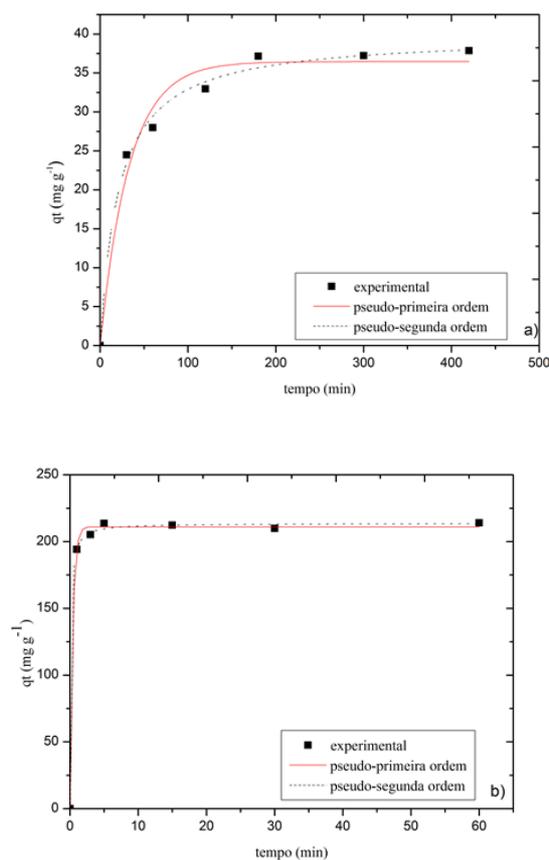


Figura 5. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 em função da capacidade de adsorção no tempo q_t a 298 K para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com: a) CA e b) FC.

A Figura 6 apresenta os dados experimentais das cinéticas com variação da temperatura de trabalho, 308 K, e também com a aplicação modelos conhecidos para posteriores conclusões.

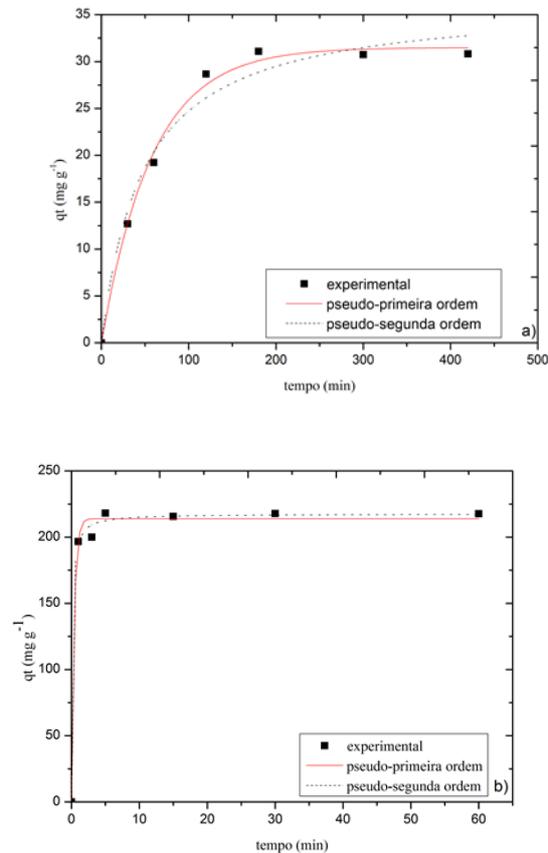


Figura 6. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 em função da capacidade de adsorção no tempo q_t a 308 K para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com: a) CA e b) FC.

Na Figura 6 estão os dados experimentais das cinéticas com a variação da concentração inicial a 298 K e aplicação modelos conhecidos de cinéticas para análises.

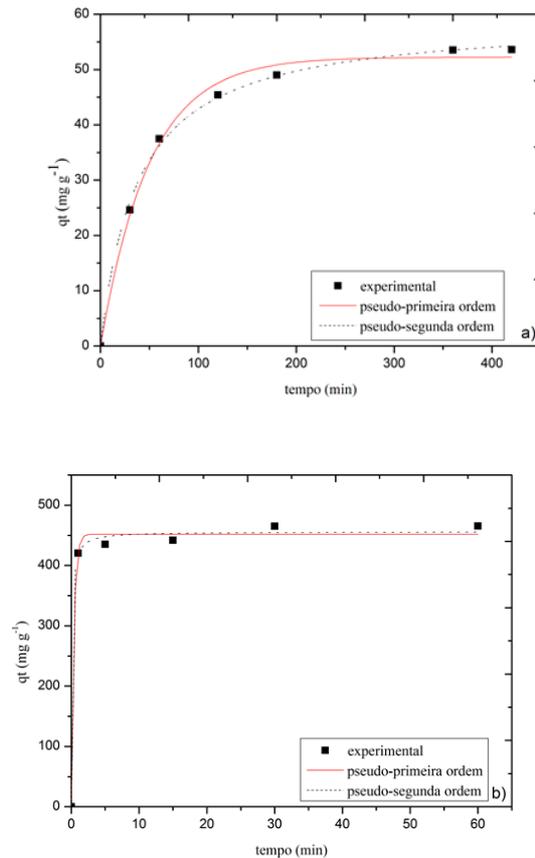


Figura 7. Efeito do tempo de contato na remoção de óleo diesel S-50 em função da capacidade de adsorção no tempo q_t a 298 K para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com: a) CA ($121,54 \text{ mg L}^{-1}$) e b) FC ($307,24 \text{ mg L}^{-1}$).

A Tabela 1 resume os parâmetros cinéticos obtidos das análises dos ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, bem como os coeficientes de correlação.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para carvão ativado (CA) e fibra de carbono (FC)

Material	CA ^a	CA ^b	CA ^a	FC ^a	FC ^b	FC ^a
Concentração (mg L^{-1})	84,10	82,22	121,54	143,55	146,46	307,24
k_1 (L min^{-1})	0,030	0,017	0,020	2,519	2,504	2,667
q_{t1} (mg g^{-1})	36,45	31,50	52,54	211,10	213,96	451,90
R_1^2	0,974	0,994	0,993	0,998	0,993	0,994

k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0012	0,00058	0,000044	0,047		
	0,039	0,0246				
q_{t2} (mg g ⁻¹)	39,87	36,48	59,18	213,69	217,58	454,86
R_2^2	0,993	0,973	0,998	0,999	0,996	0,999
Tempo (min)	180	180	360	5	5	30
Remoção (%)	90	74	88	89	89	89

a – 298 K, b – 308 K.

Através das Figuras 4, 5 e 6 e Tabela 1, verifica-se que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem do que ao de pseudo-primeira ordem, exceto para o CA em 308 K. Os parâmetros cinéticos obtidos e os valores do coeficiente de correlação R^2 estão na Tabela 1, confirmando os melhores ajustes.

A literatura tem demonstrado que os dados experimentais de cinéticas de adsorção para óleos formados por hidrocarbonetos têm um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, como se indica neste estudo (Syed *et al.*, 2011).

Os valores das constantes de velocidade k_1 e k_2 maiores para a FC, confirmam que a fibra remove o poluente mais rapidamente que o CA. O aumento na temperatura do sistema de 298 K para 308 K resultou na diminuição de k_1 e k_2 , ou seja, houve uma diminuição na velocidade de adsorção, como analisado anteriormente, para ambos materiais.

Com o aumento da concentração inicial, o valor de k_1 diminuiu para o CA, mas para a FC ocorre um pequeno aumento. Já para os valores de k_2 , houve redução para os dois adsorventes com o aumento na concentração. Como o melhor ajuste foi ao modelo de pseudo-segunda ordem, considera-se que não só o aumento de temperatura, como também o aumento na concentração inicial de óleo, reduziram a velocidade de adsorção para o CA e FC. Esse fato tem relação com a competição pelos sítios ativos entre os diferentes hidrocarbonetos.

No que diz respeito a capacidade de adsorção com o tempo, q_{t1} e q_{t2} , com o aumento de temperatura, a quantidade de óleo removida reduziu para o CA. Apesar da redução de k_1 e k_2 com o aumento da temperatura, os valores q_{t1} e q_{t2} para a FC aumentaram, ou seja, o aumento da temperatura resultou em um aumento da capacidade de adsorção.

Com o aumento da concentração inicial, ou seja, com mais óleo disponível no meio, mais adsorção ocorreu, pois, os valores de q_{t1} e q_{t2} foram maiores para os dois adsorventes, por sítios disponíveis ou adsorção em multicamadas.

A Figura 8 e a Tabela 2 apresentam os resultados das isotermas de adsorção de óleo diesel com o CA e FC, bem como os ajustes dos dados experimentais aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich. O valor da capacidade máxima de adsorção no equilíbrio q_m e da constante de equilíbrio de Freundlich são parâmetros de extrema importância para se definir o melhor adsorvente e para o projeto de colunas adsorção e simulação do processo.

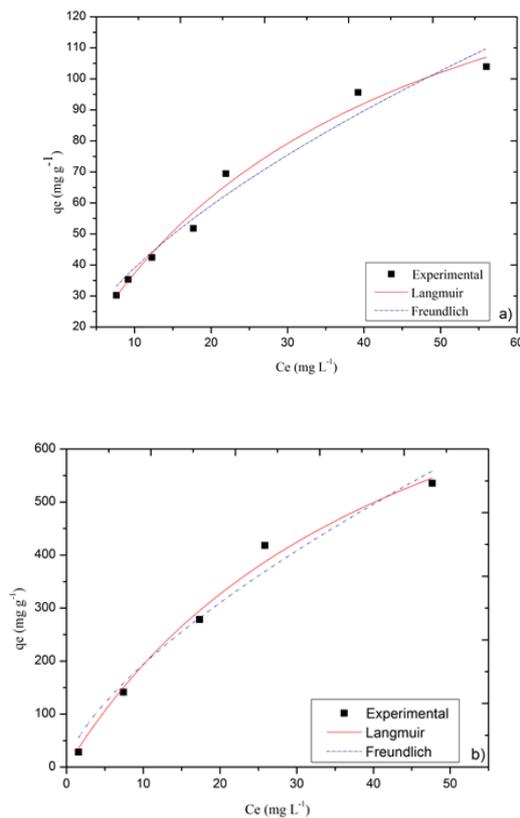


Figura 8. Dados experimentais e modelos matemáticos de isotermas a 298 K de a) CA e b) FC.

Tabela 2. Parâmetros de isotermas para adsorção de óleo para CA e FC

Adsorvente		isoterma	parâmetros	
CA	Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	179,9	
			K_L (L mg ⁻¹)	0,00262
			R^2	0,983
	Freundlich	K_f	9,79	
		n	1,67	
		R^2	0,964	
FC	Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	1059	
			K_L (L mg ⁻¹)	0,00222
			R^2	0,988
	Freundlich	K_f	40,71	
		n	1,48	
		R^2	0,968	

As Figuras 8a e 8b e Tabela 2 demonstram que os dados experimentais do CA e FC tiveram bons ajustes aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. Para muitos adsorventes usados para remoção de óleo, os melhores ajustes são ao modelo de Freundlich (Okiel *et al.*, 2011). Observando-se os valores de q_m , Tabela 2, confirma-se que a FC possui uma maior capacidade máxima de adsorção para remoção de óleo diesel do que o CA a 298 K. Apesar das diferentes condições na realização dos experimentos de isotermas, com variação de massa para o CA e com variação de concentração para a FC, os gráficos de q_e versus C_e , no equilíbrio, expressam os valores de q_m .

Os valores encontrados para a capacidade máxima de adsorção de Langmuir foram para o CA $q_m = 179,9$ mg g⁻¹ e FC $q_m = 1059$ mg g⁻¹, e de constante de equilíbrio de Freundlich para o CA $K_f = 9,79$ L mg⁻¹ e para a FC $K_f = 40,71$ L mg⁻¹, confirmando, dessa forma, que a fibra de carbono tem alta afinidade para remoção de hidrocarbonetos do petróleo, apesar do efluente simulado ser caracterizado como uma emulsão estável no período de realização de experiência com tamanhos de gotas menores do que 10 μ m.

Além disso, a FC em sua morfologia, visualizado por Microscopia Eletrônica de Varredura não possui poros, apenas alguns sulcos (Oliveira, 2015). A adsorção ocorre na

superfície externa apolar do material e não por adsorção interna em poros através de difusão intrapartícula, como em materiais porosos como o CA. Tal fato é confirmado pelas constantes de cinética encontradas para a FC e CA.

Dessa forma, conclui-se que levando em conta as condições experimentais estudadas, a FC, mesmo com um custo maior do que o CA, é um adsorvente de elevada eficiência adsortiva para derivados do petróleo. Além disso, a FC possui boa capacidade de dessorção em experimentos realizados com solventes orgânicos apolares, como o clorofórmio ou hexano, possibilitando o reuso através da recuperação com solventes apolares muito utilizados na indústria petroquímica.

4 CONCLUSÃO

Os adsorventes CA e FC removem óleo de emulsões oleosas com eficiências de 90 e 89 %, respectivamente, sendo que a FC adsorveu quantidades maiores de óleo por massa de adsorvente. A salinidade teve maior influência para o CA do que para a FC e a variação pH pouco alterou o desempenho dos dois materiais. Os dados experimentais tiveram melhores ajustes ao modelo de cinética de pseudo-segunda ordem para os adsorventes CA e FC. A FC demonstrou maior velocidade de adsorção de óleo diesel para todas as condições experimentais avaliadas, o que foi evidenciado pelos maiores valores de constantes de velocidade k_1 e k_2 . O aumento da temperatura e da concentração inicial de óleo reduziram a velocidade adsorção, este fato pode ser concluído quando se utiliza o modelo de pseudo-segunda ordem, com maior valor de coeficiente de correlação R^2 .

Os estudos das isotermas de adsorção mostraram que os dados experimentais tiveram bons ajustes modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros obtidos das isotermas mostram que a capacidade máxima de adsorção para a fibra de carbono - FC foi maior (1059 mg g⁻¹) do que para o carvão ativado - CA (179,9 mg g⁻¹) na temperatura de 298 K.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME (UFSC) pelas análises realizadas.

À Agência Nacional de Petróleo, à PETROBRAS e ao Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP, através do PRH-09/MECPETRO, pelos recursos financeiros concedidos para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

Ahmadun, F., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S., Abidin, Z. Z. J. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 530-551 (2009).

Angelova, D., Usunov, I., Uzunova, S. Gigova, A., Minchev, L. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. *Chemical Engineering Journal*, 172, 306-311 (2011).

Bastani, D., Safekordi, A. A., Alihosseini, A., Taghikhani, V. Study of oil sorption by expanded perlite at 298.15 K. *Separation and Purification Technology*, 52, 295-300 (2006).

Bessa, E., Sant'Anna Jr, G. L., Dezotti, M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29, 125–134 (2001).

Cambiella, A., Ortea, E., Ríos, G., Benito, J. M., Pazos, C., Coca, J. Treatment of oil-in-water emulsions: performance of sawdust bed filter. *Journal of Hazardous Materials*, 131, 195-199 (2006).

Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R. J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43, 3132-3143 (2005).

Da Silva Jr., U. G., Melo, M. A. F., Da Silva, A. F., Farias, R. A. Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260, 302-304 (2003).

Foo, K. Y., Hameed, B. H., Insights into Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10 (2010).

Freundlich, H. M. F. Uber die adsorption in losungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57, 385-470 (1906).

Henderson, S. B.; Grigson, S. J. W.; Johnson, P.; Roddie, B. D. Potential Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 1141-1151 (1999).

Ho, Y. S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465 (1999).

Inagaki, M.; Kawahara, A.; Nishib, Y.; iwashitab, N. Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts. *Carbon*, 40, 1487-1492 (2002).

Hosseini, A., Brown, J. E., Gwynn, J. P., Dowdall, M. Review of research on impacts to biota of discharges of naturally occurring radionuclides in produced water to the marine environment. *Science of the Total Environment*, 438, 325-333 (2012).

Ibrahim, S., Wang, S., Ang, H. M. Removal of Emulsified Oil from Oily Wastewater Using Agricultural Waste Barley Straw. *Biochemical Engineering Journal*, 49, 78–83 (2010).

Lagergren, S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. *KungligaSvenskaVetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39 (1898).

Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361–1403 (1918).

Moazed, H.; Viraraghavan, T. Removal of Oil from Water by Bentonite Organoclay. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 9, 130-134 (2005).

Moriwaki, H., Kitajima, S., Kurashima, M., Hagiwara, A., Haraguchi, K., Shirai, K., Kanekatsu, R., Kiguchi, K. Utilization of silkworm cocoon waste as a sorbent for the removal of oil from water. *Journal of Hazardous Materials*, 165, p. 266-270 (2009).

Mysore, D., Viraraghavan, T., Jin, YC. Treatment of oily waters using vermiculite. *Water Research*, 39, 2643-2653 (2005).

Okiel, K.; El-sayed, M.; El-kady, M. Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *EgyptianJournalofPetroleum*, 20, 9-15 (2011).

Oliveira, L. H.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2015.

Rajakovic, V., Aleksic, G., Radetic, M., Rajakovic, L.J. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 493-499 (2007).

Rengasamy, R. S.; Das, D.; Karan, C. P. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 526-532 (2011).

Sidik, S. M., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Adam, S. H., Satar, M. A. H., Hameed, B. H. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal. *Chemical Engineering Journal*, 203, 9-18 (2012).

Srinivasan, A., Viraraghavan, T. Oil removal from water by fungal biomass: a factorial design analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 695-702 (2010).

Syed, S., Alhazzaa, M. I., Asif, M. Treatment of oily water using hydrophobic nano-silica. *Chemical Engineering Journal*, 167, 99-103 (2011).

Teas, C. H., Kalligeros, S., Zankos, F., Stoumas, S., Lois, E., Anastopoulos, G. Investigation of the Effectiveness of Absorbent Materials in Oil Spills Clean Up. *Desalination*, 140, 259-264 (2001).

Viraraghavan, T., Mathavan, G. N. Treatment of oil-in-water emulsions using peat. *Oil and Chemical Pollution*, 4, 261-280 (1988).

Vlaev, L., Petkov, P., Dimitrov, A., Genieva, S. Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 957-962 (2011).

Yue, Z. R., Jiang, W., Wang, L., Toghiani, H., Gardner, S. D., Pittman Jr. C. U. Adsorption of precious metal ions onto electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon*, 37, 1607-1618 (1999).

Wu, Z., Pittman Jr., C. U. Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH. *Carbon*, 33, 597-605 (1995).