



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO SEMIÁRIDO
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS**

ANA MARIA SILVA PAIVA

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO CARVÃO ATIVADO DA VAGEM DE
ALGAROBA (*Prosopis juliflora*) COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO
DE GASOLINA PRESENTE EM CORPOS D'ÁGUA**

**SUMÉ - PB
2023**

ANA MARIA SILVA PAIVA

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO CARVÃO ATIVADO DA VAGEM DE
ALGAROBA (*Prosopis juliflora*) COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO
DE GASOLINA PRESENTE EM CORPOS D'ÁGUA**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharela em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

Orientadora: Professora Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima.

**SUMÉ - PB
2023**



P149a Paiva, Ana Maria Silva.

Análise da eficiência do carvão ativado da vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*) como adsorvente na remoção de gasolina em corpos d'água. / Ana Maria Silva Paiva. - 2023.

40 f.

Orientadora: Professora Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima.

Monografia - Universidade Federal de Campina Grande; Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido; Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

1. Adsorção. 2. Carvão ativado fisicamente e quimicamente. 3. Vagem de algaroba. 4. *Prosopis juliflora*. 5. Gasolina - remoção em corpos d'água. I. Lima, Lenilde Mérgia Ribeiro. II. Título.

CDU: 60 (043.1)

Elaboração da Ficha Catalográfica:

Johnny Rodrigues Barbosa
Bibliotecário-Documentalista
CRB-15/626

ANA MARIA SILVA PAIVA

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO CARVÃO ATIVADO DA VAGEM DE
ALGAROBA (*Prosopis juliflora*) COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO
DE GASOLINA PRESENTE EM CORPOS D'ÁGUA**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharela em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

BANCA EXAMINADORA:

**Professora Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima.
Orientadora – UATEC/CDSA/UFCG**

**Professor Dr. Bruno Rafael Pereira Nunes
Examinador I – UAEB/CDSA/UFCG**

**Professora Dra. Glauciane Danusa Coelho.
Examinador II – UATEC/CDSA/UFCG**

Trabalho aprovado em: 27 de junho de 2023.

SUMÉ - PB

*À minha mãe, minha grande inspiração e força;
ao meu pai, por sempre me apoiar;
a Bells, por ser uma irmã mais que especial;
e a Lara, por ser minha alegria.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e pelas oportunidades que tive. Por toda capacidade e discernimento necessários para que eu pudesse chegar até aqui e por ser o meu porto seguro em todos os momentos de alegria e tristeza.

Aos meus pais, Adilene Paiva e Jose Ailton Santos, por serem minha inspiração, por acreditarem em mim, pelo grande apoio que foi fundamental na minha caminhada, pela educação, por me apoiar nas decisões mais difíceis e não me deixarem desistir a cada obstáculo. À minha irmã Valeria Paiva, por todo o amor e alegria. A Lara, pelo amor mais puro que conheço. Agradeço a todos os familiares que fizeram parte da realização desse sonho, todos os tios, tias e primos que me ajudaram das mais diversas formas, mas de uma forma especial à Natanael e Maria Eduarda que me influenciaram a começar o curso.

À minha orientadora, Profa. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima, por todo o conhecimento compartilhado, apoio e paciência durante essa caminhada. À professora Glauciane Coelho, por todo cuidado, orientação nos projetos e por toda a preocupação dentro e fora da universidade. Ao técnico Cícero Dunes, por sempre me ajudar e escutar minhas mais loucas ideias de projetos. Ao professor Jean Queiroz, por ter sido fundamental para minha formação e estágio. Ao professor Bruno Nunes que, mesmo com as disciplinas mais difíceis do curso, me fez escolher a indústria como campo de atuação. Aos meus orientadores de monitoria: Paulo da Costa, Tatiana Simões e Morgana Canuto. Todos vocês foram essenciais em toda minha formação, muito obrigada por tudo.

Às valiosas amigas que tive o prazer de construir, Isac e Antenor, muito obrigada por todo o carinho, apoio, companheirismo e por se manterem firmes nesta luta, vocês contribuíram significativamente para minha formação acadêmica e foram fundamentais para a realização desse sonho.

Às minhas amigas que me apoiaram durante essa caminhada, Letticia Maria e Maria Eduarda, agradeço principalmente pela paciência, por não me deixarem desistir nunca e pelas experiências adquiridas.

Aos companheiros de laboratório: Isadora, Rainy, Ádella, Julio, André, Otto, Carol, Edson e Marco, pelas trocas de experiências e pelas conversas que muitas vezes aliviaram o estresse do laboratório.

Aos meus mestres e amigos adquiridos no estágio da Japungu: Hevilyn, Elias, Dr. Arlindo, João, Giuliana, Pedrão, Alce e Vando, muito obrigada por tudo que me ensinaram, pela paciência e cuidado. De coração, muito obrigada.

Por fim, agradeço à Unidade Acadêmica de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos, à Universidade Federal de Campina Grande, pela experiência e oportunidades.

A todos aqueles que influenciaram ou estiveram comigo nesta caminhada. Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Os problemas relacionados a contaminações ambientais são uma temática importante e foco de pesquisas, principalmente quando envolve recursos fundamentais tais como a água, que é vital para a vida. Contaminações decorrentes de vazamentos industriais representam um grande problema quando o contaminante é gasolina, uma vez que sua composição pode ser nociva para a saúde. Sendo assim, a adsorção surge como um método extremamente eficaz e viável, visto que as possibilidades de biomassas encontradas com facilidade na natureza serem aplicadas são reais e acarretam em baixo custo do processo. No presente caso, foi utilizada a algaroba (*Prosopis juliflora*), que se mostrou eficiente nas pesquisas de Lima e Farias (2019; 2020). A partir destes resultados e revisando a literatura, foi deduzido que a aplicação de carvão ativado poderia aumentar a eficiência de adsorção da biomassa vagem de algaroba na remoção de gasolina presente em água. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado de vagem de algaroba como agente adsorvente para a remoção do hidrocarboneto e fazer uma comparação entre a biomassa *in natura*, com o carvão ativado fisicamente (CAF) e com o carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ), com relação à quantidade de contaminante removido da água. Para a preparação do carvão ativado fisicamente (CAF), a algaroba foi seca em estufa, depois moída em moinho de facas, seguindo para a carbonização em mufla por 30 minutos a 500°C. Para a ativação química, o CAF foi submetido à agitação com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) por 30 minutos sob agitação de 140 rpm. A metodologia utilizada para o estudo da cinética e do equilíbrio foi proposta por Lima *et al.* (2014). Foram realizados os experimentos para o estudo da cinética de adsorção, em que foram avaliados os tempos de 05 a 60 minutos (com intervalos de 5 minutos) e o equilíbrio de adsorção, cujas concentrações de contaminantes variaram de 5 a 50% (com taxa de variação de 5%). Nos resultados da cinética, a adsorção máxima do CAF ocorreu aos 30 minutos (5,000 g.g⁻¹), e do CAFQ, aos 25, 50 e 60 minutos (5,000 g.g⁻¹). No equilíbrio, a quantidade máxima adsorvida com a presença do CAF foi de 7,13 g.g⁻¹, com concentração de 31,06% de contaminante, enquanto para o CAFQ, foi de 7,13 g.g⁻¹, com concentração de 32,44%. As isothermas confirmaram que a adsorção do CAF ocorreu em monocamada e a do CAFQ em multicamadas. Contudo, pode-se afirmar que a ativação com KOH foi ineficiente para o carvão da vagem de algaroba, visto que o resultado com o material *in natura* atingiu um máximo de 14,812 g.g⁻¹ no equilíbrio, com concentração de 15,78%.

Palavras-chave: Adsorção; Gasolina; Vagem de Algaroba; CAF; CAFQ.

PAIVA, A. M. S. **Analysis of efficiency of activated carbon from algaroba pod (*Prosopis juliflora*) as an adsorbent in removal of gasoline present in water bodies**, Course Conclusion Work (Biotechnology and Bioprocess Engineering), Federal University of Campina Grande, Sumé-PB, 2023.

ABSTRACT

Problems related to environmental contamination are an important theme and focus on research, especially when it involves fundamental resources such as water, which is vital to life. Contamination arising from industrial leaks represent a major problem when contaminant is gasoline, as its composition can be harmful to health. Thus, adsorption emerges as an extremely effective and viable method, since possibilities of biomasses found easily in nature are applied are real and cause low cost of process. In present case, algaroba (*Prosopis juliflora*) was used, which was efficient in research of Lima and Farias (2019; 2020). From these results and reviewing the literature, it was deduced that application of activated coal could increase adsorption efficiency of algaroba pod in gasoline removal in water. Thus, objective of this work was to evaluate ability to adsorption of algaroba pod coal as an adsorbent agent for removal of hydrocarbon and make a comparison between *in natura* biomass, physically activated coal (PAC) and physically and chemically activated coal (CPAC), regarding amount of contaminant removed from water. For preparation of physically activated charcoal (PAC), algarob was dried in a greenhouse, then ground in knife mill, moving to carbonization in muffle for 30 minutes to 500 °C. For chemical activation, PAC was subjected to agitation with a potassium hydroxide solution (KOH) for 30 minutes under agitation of 140 rpm. Methodology used to kinetics and equilibrium studies was proposed by Lima *et al.* (2014). Experiments were performed to adsorption kinetics study, in which times of 05 to 60 minutes were evaluated (with 5 minutes intervals) and equilibrium adsorption, whose contaminant concentrations ranged from 5 to 50% (with rate of variation of 5%). In results of kinetics, maximum adsorption of PAC occurred at 30 minutes (5,000 g.g⁻¹), and CPAC at 25, 50 and 60 minutes (5,000 g.g⁻¹). In equilibrium, maximum amount adsorbed with presence of PAC was 7.13 g.g⁻¹, with a concentration of 31.06% contaminant, while for CPAC, it was 7.13 g.g⁻¹, with a concentration of 32, 44%. Isotherms confirmed that adsorption of PAC occurred in single and CPAC in multi -ways. However, it can be said that KOH activation was inefficient for algaroba pod coal, as the result with *in natura* material reached a maximum of 14.812 g.g⁻¹, with concentration of 15.78%.

Keywords: Adsorption; Gasoline; Algaroba pod; PAC; CPAC

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAF	Carvão ativado fisicamente
CAFQ	Carvão ativado fisicamente e quimicamente
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
C	Concentração de soluto na fase líquida
q	Capacidade de adsorção do adsorvente
PB	Paraíba
CDSA	Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
°C	Graus Celsius
mm	Milímetro
g	Gramas
h	Horas
rpm	Rotação por minuto
KOH	Hidróxido de potássio
mL	Mililitro
%	Porcentagem
L	Litro
mg	Miligrama

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1 CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS	12
3.1.1 Gasolina	13
3.2 ADSORÇÃO	13
3.2.1 Cinética de adsorção	14
3.2.2 Equilíbrio de adsorção	14
3.2.2.1 Isotermas de equilíbrio	15
3.3 BIOADSORVENTES.....	15
3.3.1 Algaroba	16
3.3.1.1 Carvão ativado de algaroba	17
4 MATERIAL E METODOLOGIA	18
4.1 MATERIAL	18
4.2 METODOLOGIA	18
4.2.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)	19
4.2.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)	23
4.2.3 Cinética de adsorção	25
4.2.4 Equilíbrio de adsorção	26
4.2.5 Isotermas de equilíbrio	26
4.2.5.1 Isoterma de Langmuir	26
4.2.5.2 Parâmetro de equilíbrio	27
4.2.5.3. Isoterma de Freundlich	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	28
5.1.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)	28
5.1.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)	29
5.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	30
5.2.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)	30
5.2.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)	31
5.3 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO (LANGMUIR E FREUNDLICH)	31
5.3.1 Isotermas do sistema CAF.....	31
5.3.2 Isotermas do sistema CAFQ.....	34
6 CONCLUSÕES.....	36
REFERÊNCIAS.....	37

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais tornaram-se cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao crescimento excessivo da população e ao aumento da atividade industrial nas últimas décadas. Nesse sentido, deve-se prestar atenção especial à contaminação das águas naturais, uma vez que as indústrias de petróleo lidam diariamente com problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte, e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados (CORSEUIL; MARINS, 1997).

A gasolina é composta por hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três xilenos orto, meta e para, chamados compostos BTEX, que são solúveis em água e, portanto, podem atingir o lençol freático (CORSEUIL, 1992). Em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano, visto que as substâncias presentes na gasolina são consideradas substâncias depressoras do sistema nervoso central e podem causar leucemia em exposições crônicas (CORSEUIL; MARINS, 1997).

Com relação ao desenvolvimento de novas técnicas visando solucionar a problemática da contaminação de corpos d'água, a adsorção é um método de separação e purificação que possui grande aplicação no tratamento de efluentes. A adsorção é bastante eficaz e muito viável visto que pode ser aplicado com biomassas adsorventes encontradas na vegetação natural, fazendo com que o processo tenha baixo custo e alta eficiência. O processo tem como objetivo a separação de uma substância de interesse em uma fase, isolando-a da outra substância (FARIAS, 2022).

A adsorção é um fenômeno no qual os resultados podem ser obtidos a partir de uma combinação entre fatores físicos ou químicos. Alguns exemplos de fatores que mais influenciam o processo de adsorção são a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. É um processo que também pode ser controlado por fatores tais como natureza do adsorvente, do adsorbato e das condições operacionais (VIDAL *et al.*, 2014). Portanto, a aplicação de diferentes metodologias no adsorvente torna-se um ponto chave para melhorias no desenvolvimento de novas técnicas de adsorção, tendo-se como exemplo o carvão ativado.

O carvão ativado é um material que apresenta alta capacidade de adsorção, sendo eficiente e amplamente utilizado para o tratamento de água e efluentes. Entretanto, há uma problemática em relação à sua aplicação devido ao alto custo da origem da matéria-prima, além das perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, tornando sua utilização, muitas

vezes, onerosa (WERLANG *et al.*, 2013). Carvão pode ser originado de diversos tipos de matéria-prima, além de contar com diferentes tipos de ativação, podendo ser física, como por exemplo a carbonização, ou química, em que são utilizados agentes ativantes como o ácido fosfórico (H_3PO_4), acetato de sódio (CH_3COONa) e hidróxido de potássio (KOH).

Devido aos trabalhos realizados por Lima e Farias (2020), que mostraram a eficiência da vagem de algaroba *in natura*, seca à temperatura ambiente, na adsorção de gasolina contida em corpos d'água, este trabalho visa desenvolver uma linha de pesquisa para explorar diferentes formas de aplicação da vagem de algaroba na técnica de adsorção de contaminantes orgânicos em água. Neste caso, pretende-se avaliar qual o método mais eficaz de ativação do carvão ativado, físico ou físico e químico para, assim, obter um material mais eficiente. Para isso foi observada a cinética de adsorção e o equilíbrio de adsorção de cada material adsorvente, analisando também a forma teórica de adsorção de cada um por meio de isothermas de equilíbrio. É fundamental comparar os resultados obtidos com os resultados da biomassa de vagem de algaroba *in natura* para avaliar a eficácia e se a ativação é compensatória.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a eficiência do carvão ativado fisicamente (CAF) e ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ), obtido a partir de vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*) como adsorvente na remoção de gasolina como contaminante de corpos d'água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar o carvão ativado fisicamente (CAF) e fisicamente e quimicamente (CAFQ), a partir da vagem de algaroba.
- Submeter as amostras do sistema água/gasolina/carvão ativado à técnica de adsorção, utilizando os dois tipos de carvão: ativado fisicamente e ativado fisicamente e quimicamente.
- Obter as curvas cinéticas de adsorção dos sistemas com ambos os carvões.
- Construir as curvas de equilíbrio da adsorção.
- Determinar qual carvão ativado é mais eficiente: CAF ou CAFQ.
- Aplicar modelagem matemática às isotermas de equilíbrio, para avaliar a forma em que ocorreu a adsorção para cada sistema.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS

As atividades humanas se desenvolveram ao longo da história alavancadas por novas tecnologias. O crescente avanço da tecnologia industrial tem resultado na geração de águas residuárias perigosas que, se forem lançadas no sistema público de esgotos, sem pré-tratamento adequado, afetam sua integridade estrutural por conterem poluentes corrosivos, inflamáveis e explosivos (SOUZA; LIMA; SILVA, 2011).

A exploração dos recursos naturais se tornou ainda mais intensa após a Revolução Industrial, quando houve progresso e diversificação da produção industrial. Apesar de toda esta tecnologia influenciar tantas vezes positivamente na economia mundial e promover a geração de empregos e renda para a população, também representa uma fonte geradora de poluição, afetando a qualidade de vida das pessoas e a preservação do meio ambiente (CORREIA; BEZERRA, 2015). O tratamento dessas contaminações é fundamental devido ao papel fundamental que a água representa para a vida no planeta.

Os parâmetros da qualidade da água, alterados por efluentes industriais geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos (NASCIMENTO *et al.*, 2014); portanto, pesquisas para aplicação de alguns métodos com inovações tecnológicas têm estado em foco. Além disso, tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas, em buscar alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino dos contaminantes gerados nos seus processos de produção. A remoção de produtos orgânicos no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamentos convencionais não são capazes de fazê-la de forma eficiente (SOUZA; LIMA; SILVA, 2011).

A gasolina é normalmente transportada em caminhões-tanques, e é armazenada em tanques de aço carbono, que ficam abaixo do solo. Quando ocorrem problemas de vazamento ou infiltração nos tanques, pode provocar a contaminação dos lençóis freáticos. Além disso, a evaporação também pode causar a contaminação do ar por BTEX, que podem retornar às fontes de água por meio da chuva (OSORIO, 2018).

3.1.1 Gasolina

A gasolina é um dos mais importantes produtos derivados do petróleo, obtida a partir dos processos de refino, sendo o segundo combustível mais consumido no Brasil, perdendo apenas para o óleo diesel. Um combustível líquido, é volátil e inflamável, constituído por mais de 400 diferentes compostos, cuja composição final depende da origem do petróleo e dos processos de produção (CARVALHO; DANTAS FILHO, 2013). As propriedades físico-químicas dos compostos da gasolina, tais como solubilidade, pressão de vapor, densidade, viscosidade, peso molecular, polaridade e coeficiente de partição interferem na mobilidade desta na água (FARIAS, 2022).

A gasolina do Brasil possui em sua composição o etanol, o que provoca alterações físicas e químicas no combustível, sendo capaz de alterar um cenário de contaminação no caso de um acidente, podendo levar a uma maior dispersão das plumas de contaminação, além de aumentar a solubilidade de compostos como BTEX em água (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Com a finalidade de remover contaminantes orgânicos da água, têm-se realizados estudos utilizando a técnica de adsorção.

3.2 ADSORÇÃO

Uma das técnicas que apresentam alta eficiência e viabilidade é a adsorção física, cujo processo ocorre pela aplicação de um adsorvente para remoção do contaminante. O que torna esse processo ainda mais viável é a possibilidade da aplicação de biomassas. A adsorção é um importante processo de purificação e separação nas áreas petrolífera, de alimentos, da química fina e da biotecnologia. É uma opção válida para a remoção de poluentes diluídos em efluentes líquidos, bem como para a recuperação de componentes de alto valor agregado diluídos em correntes industriais (SOUZA; LIMA; SILVA, 2011).

Analisando as possibilidades no Cariri Paraibano tem-se a palma forrageira (*Opuntia ficus*), que apresentou-se como uma alternativa eficaz de biomassa para utilização como adsorvente, como mostrado por Lima *et al.* (2016), adsorvendo contaminantes hidrocarbonados presentes em água. Na adsorção é importante entender como ocorre o equilíbrio, que se dá em um ponto no qual não há mudanças nas concentrações do adsorbato na fase sólida nem do soluto na solução (LIMA *et al.*, 2019), ou seja, como apresentado no princípio de Le Châtelier, após a aplicação de uma força, o sistema se ajusta para compensar a

perturbação sofrida e, assim, alcançar seu equilíbrio.

3.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção da adsorção na fase líquida ao longo do tempo, que envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula adsorvente, que deve migrar através dos macroporos para as regiões mais internas desta partícula (VIDAL *et al.*, 2014).

Há diferentes maneiras de conduzir a cinética de adsorção seja por difusão do soluto do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente, adsorção do soluto na superfície do adsorvente e difusão do soluto nos poros do adsorvente (BORBA *et al.*, 2012 *apud* SOUSA, 2019). Testes de cinética são realizados para avaliar a eficácia de um adsorvente e pode ser afetado pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.2.2 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é essencial para a obtenção de informações analíticas acerca de um processo de separação por adsorção. Quando uma certa quantidade de sólido entra em contato com um certo volume de um líquido que contém um soluto que pode ser adsorvido, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. O equilíbrio se estabelece no ponto em que não há mudanças nas concentrações do adsorbato na fase sólida nem do soluto na solução (LIMA *et al.*, 2019).

Quando o adsorbato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q) é determinada.

Para uma análise teórica dos resultados, a aplicação de isotermas é fundamental pois, por meio destas, pode-se explicar teoricamente como ocorre o processo, relacionando a quantidade adsorvida de determinado composto e sua concentração remanescente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.2.2.1 Isotermas de equilíbrio

Para uma análise mais detalhada dos resultados, a aplicação de isotermas é fundamental pois relacionam a quantidade adsorvida de determinado composto (por unidade de massa de sólido solvente) e sua concentração remanescente, ou seja, que ainda se encontra em solução, informações adquiridas quando são utilizados os dados do equilíbrio em isotermas (FERRARINI; FLÔRES; SOARES, 2018). A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções, com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

a) ISOTERMA DE LANGMUIR

A Isoterma de Langmuir analisa a adsorção admitindo que nas superfícies homogêneas todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo adsorbato; portanto, a adsorção de um sítio não afetaria a adsorção do sítio adjacente a este, ou seja, uma adsorção monocamada. Com essa isoterma é possível obter parâmetros tais como a adsorção máxima (Q_m) do sistema (quando acontece a saturação da monocamada) e, também, há a constante de equilíbrio (K), capacidade de adsorção teórica na monocamada (FONTANA, 2016).

b) ISOTERMA DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich é empírica e muito utilizada, pois descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção, em sua maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas, e não assumindo a adsorção em monocamada (MOHAN; SINGH; SINGH, 2006 *apud* FONTANA, 2016).

3.3 BIOADSORVENTES

A aplicação de biomassa é uma fonte vantajosa para ser convertida em adsorventes alternativos por ser limpa e renovável, além de auxiliar na mitigação dos impactos ambientais causados pelo descarte incorreto desses resíduos e evitando a geração de acúmulos posteriores

(PIQUET; MARTELLI, 2022). O processo de adsorção usando biomassas como adsorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes, pois a alta hidrofobicidade e a elevada porosidade são propriedades que agregam a uma força capilar gerando bons resultados de adsorção para as biomassas (SILVA *et al.*, 2012). Um fator que tem incentivado a investigação de novas biomassas adsorventes, como alternativas para o tratamento de efluentes, é o fato de ser uma tecnologia de baixo custo (BATISTA *et al.*, 2012).

A natureza físico-química do material adsorvente implica na capacidade de adsorver substâncias e a taxa com que isso ocorre depende de propriedades, como: a área superficial específica do material, porosidade, distribuição do tamanho e volumes específicos dos poros, além da natureza do material precursor (PIQUET; MARTELLI, 2022). Na literatura podemos encontrar os mais diversos tipos bioadsorventes aplicados a diversos tipos de sistemas, como podemos observar na Tabela 1.

Tabela 1 - Aplicações de bioadsorventes.

Bioadsorvente	Autor	Sistema
PALMA FORRAGEIRA (<i>Opuntia ficus</i>)	SOUSA (2019)	Água/gasolina
VAGEM DE ALGAROBA (<i>Prosopis juliflora</i>)	FARIAS (2022)	Água/gasolina
MANDACARU (<i>Cereus jamacarina</i>)	LIMA <i>et al.</i> (2014)	Água/gasolina
BANANA NANICA (<i>Musa spp</i>)	LEANDRO-SILVA <i>et al.</i> (2020)	Água/cobre(III)
PALHA DE MILHO (<i>Zea mays</i>)	CARDOSO (2018)	Água/gasolina
BAGAÇO DE CANA-DE- AÇÚCAR (<i>Saccharum officinarum</i>)	SOUZA (2011)	Água/óleo diesel

Fonte: Autora, 2023.

3.3.1 Algaroba

A algaroba, introduzida na década de quarenta no Nordeste do Brasil como alternativa para resolver grandes problemas dessa macrorregião, tais como a depredação acelerada das

espécies nativas da caatinga e a escassez de alimentos para os animais nos meses secos do ano, encontra-se atualmente disseminada em praticamente todas as regiões geo-ambientais do Semiárido Nordeste. A rápida expansão da algaroba, fez com que em muitas áreas essa planta exótica seja caracterizada como invasora, provocando desequilíbrio no ecossistema (FÉLIX, 2019).

O estudo da vagem de algaroba como adsorvente para remoção de gasolina presente em água tem sido realizado por LIMA e PAIVA (2022) e FARIAS (2021), o que proporcionou resultados que comprovaram a eficiência adsorptiva dessa biomassa com relação descontaminação da água impregnada com gasolina.

3.3.1.1 Carvão ativado de algaroba

Devido às suas propriedades adsorptivas, a utilização de carvão ativado na remoção de compostos orgânicos de águas e purificação de gases, e ainda como catalisadores e suportes de catalisador, é cada vez mais comum. Suas aplicações se estendem a vários setores, tais como: farmacêutica, química, alimentícia, petrolífero e na filtração de água (ALBUQUERQUE 2002 *apud* BRITO *et al.*, 2015). Os carvões ativados são materiais altamente porosos com elevada área superficial e se constituem nos adsorventes mais utilizados da atualidade, fato relacionado à sua elevada capacidade de adsorção que é reflexo de suas propriedades estruturais. O carvão é originado da desidratação de matérias-primas e ativação seguida de carbonização (BRITO *et al.*, 2015).

Sabendo da eficiência da vagem de algaroba *in natura* como adsorvente e de bons resultados do carvão ativado de algumas biomassas como o umbu (BRITO *et al.*, 2015), ou mesocarpo do coco-da-baía (MORAIS, 2014), é importante estudar a eficiência do carvão ativado da vagem de algaroba. O trabalho desenvolvido por Paiva *et al.* (2013), que realizou a caracterização do carvão ativado da algaroba comparando com o carvão ativado de cajueiro mostrou que o carvão ativado de algaroba possui um maior teor de cinzas, sendo uma boa opção para produção de energia por exemplo, além da porcentagem média de carbono fixo, sendo uma boa matéria-prima para produção de carvão ativado.

4 MATERIAL E METODOLOGIA

4.1 MATERIAL

A solução para simular o meio a ser descontaminado foi produzida com água e gasolina como contaminante orgânico, adquirida nos postos de gasolina em Sumé-PB. Para realizar a adsorção foi utilizada a biomassa da vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*) na forma particulada.

Toda parte experimental foi desenvolvida no Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido (CDSA), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campus Sumé, mais especificamente no Laboratório de Química Analítica e no Laboratório de Solos.

4.2 METODOLOGIA

A partir do trabalho de Lima *et al.* (2014), que utilizou o mandacaru (*Cereus jamacaru*) na forma particulada para remoção da mistura gasolina/óleo diesel, foi utilizada a mesma metodologia, aplicando a vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*) para remoção de gasolina presente em água. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

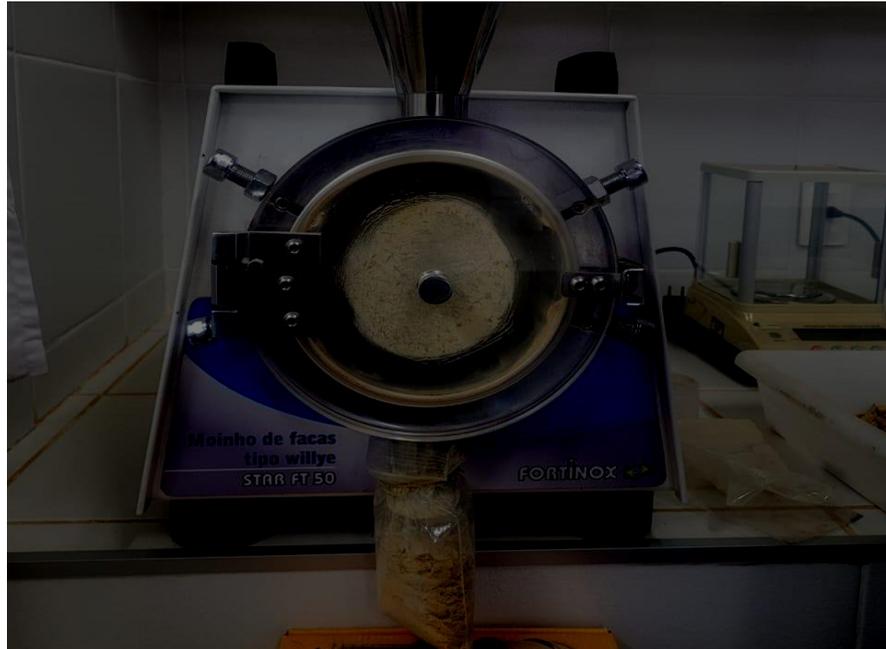
As vagens de algaroba foram coletadas das algarobeiras do próprio CDSA. Após a coleta, as vagens foram quebradas e colocadas em estufa (Figura 1) a 60°C, por 3 dias, para que assim fossem secas e, depois, particuladas utilizando um moinho de facas (Figura 2), para que a granulometria ficasse entre 1 e 2 mm. A seguir, realizou-se o procedimento de transformação em carvão ativado.

Figura 1 - Vagem de algaroba na estufa para secagem a 60°C.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Figura 2 - Moagem da vagem de algaroba seca no moinho de facas.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

4.2.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)

Para a obtenção do carvão ativado foi aplicada a metodologia de Moraes (2014), que utilizou 660 g de biomassa de vagem de algaroba, colocada em mufla por 30 minutos a 500°C para carbonização, conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Fluxograma da produção do carvão ativado fisicamente (CAF) e fisicamente e quimicamente (CAFQ).

Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Cada cadinho colocado na mufla continha 60g de biomassa. Depois desse processo, os cadinhos foram colocados em um dessecador por 24 h (Figura 4).

Figura 4 - Carvão no dessecador.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

As Figuras 5 e 6 consistem da biomassa antes e depois do processo de carbonização, respectivamente.

Figura 5 - Biomassa na forma de pó antes da carbonização.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Figura 6 - Carvão derivado da algaroba após a carbonização.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Para obter melhores resultados na adsorção, o carvão foi submetido a uma lavagem para que as cinzas fossem retiradas dos poros do CAF. Para isso, foram utilizados 30 g de CAF em um *erlenmeyer* com 300 mL de água destilada (Figura 7), o qual foi colocado em mesa agitadora a 140 rpm por 1h.

Figura 7 - CAF (Carvão ativado fisicamente) durante a lavagem.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Após o processo de lavagem, o CAF foi filtrado a vácuo e colocado em estufa por 24h a 35°C (Figura 8).

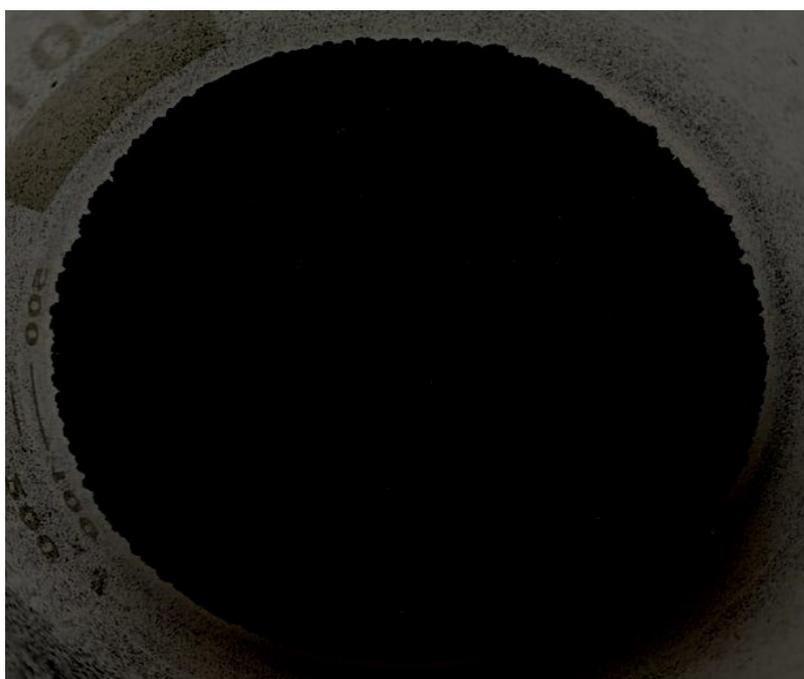
Figura 8 - (Carvão ativado fisicamente) em estufa, após a lavagem.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Após o tempo na estufa, o carvão ativado fisicamente ficou pronto para utilização no processo de adsorção (Figura 9).

Figura 9 - Carvão ativado fisicamente pronto.

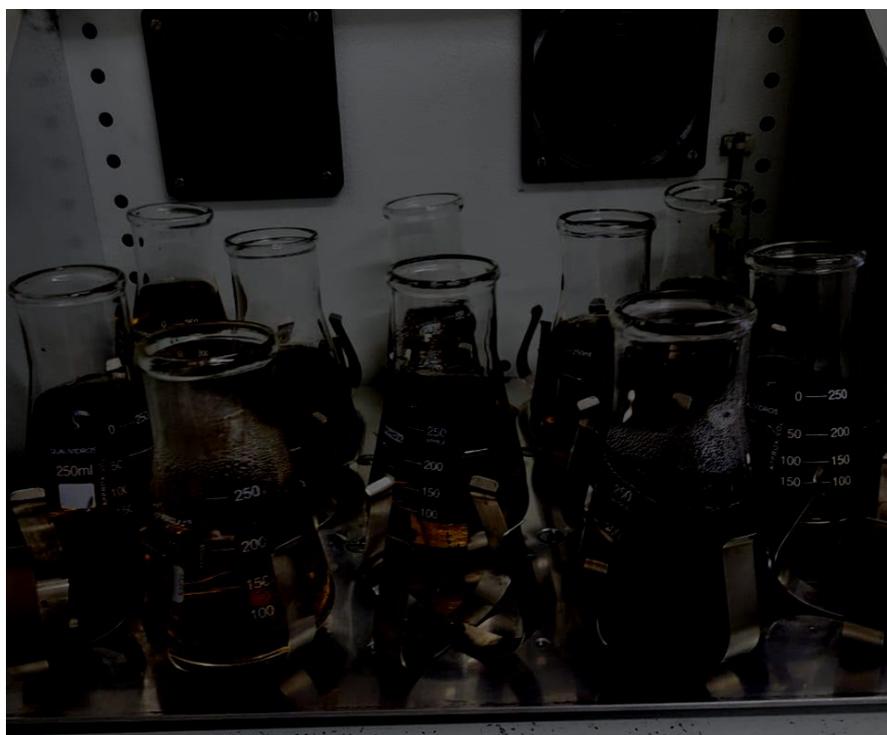


Fonte: Arquivo da autora, 2023.

4.2.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)

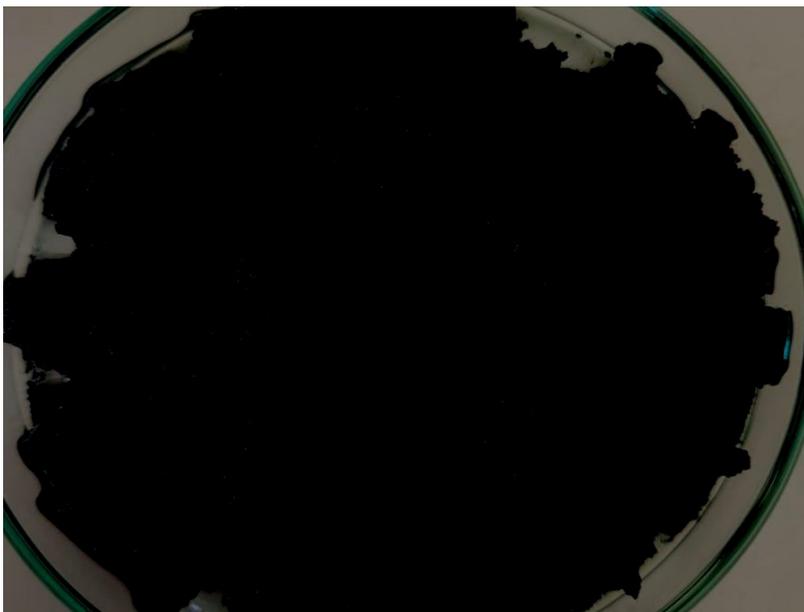
Para o carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) foi utilizada a metodologia de Moraes (2014), na qual com o carvão já ativado fisicamente, foi realizado o processo de ativação com hidróxido de potássio (KOH) em uma solução com água destilada e hidróxido de potássio a 10%. A solução foi colocada em um *erlenmeyer* com 300 mL e 30 g de CAF. Após 30 minutos de agitação em mesa agitadora (Figura 10), por 140 rpm, o carvão foi filtrado a vácuo e colocado em estufa por 24h (Figura 11). Quando o carvão já estava seco foi submetido a uma nova lavagem para retirada do KOH dos poros.

Figura 10 - CAF durante ativação química.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Figura 11 - CAFQ após a ativação química.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Após lavagem e filtração o carvão ficou em estufa novamente por 72h a 38° C. Passado o tempo na estufa, o CAFQ ficou pronto para utilização (Figura 12).

Figura 12 - Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) pronto.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

4.2.3 Cinética de adsorção

Para a cinética foram utilizados 12 frascos de *erlenmeyers* com uma solução de 52 mL, na qual 40 mL eram água, 12 mL de contaminante (gasolina) e 1,2 g de carvão ativado. Todos os frascos foram submetidos à agitação a 130 rpm, em mesa agitadora, por uma variação de tempo de 5 minutos até 60 minutos para analisar a adsorção utilizando CAF e CAFQ (Figura 13). Quando o tempo foi finalizado, a solução foi filtrada e analisada em uma proveta, para medição de volume de gasolina final.

Figura 13 - Frascos *Erlenmeyers* na mesa agitadora durante o processo.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Como resultado, foi obtida a quantidade adsorvida na fase sólida no tempo t , de acordo com a Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

Em que:

q : quantidade adsorvida na fase sólida no tempo t (g. g⁻¹)

C_0 : concentração inicial de adsorbato (g. L⁻¹)

C : concentração de adsorbato no tempo t (g. L⁻¹)

m : massa de material adsorvente (g)

V : volume da solução (L)

4.2.4 Equilíbrio de adsorção

Os experimentos para determinação do equilíbrio foram realizados utilizando-se 10 *erlenmeyers* contendo uma solução de água/gasolina que variou entre 5 a 50% de contaminante, colocados sob agitação por 1h e 130 rpm. Quando o tempo foi finalizado, a solução foi filtrada e analisada por meio de uma proveta, observando quanto de gasolina restou no volume final.

Para a obtenção dos dados de equilíbrio foi utilizada a Equação 2.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Em que:

q : capacidade de adsorção (g. g^{-1})

C_o : concentração inicial do adsorbato (g. L^{-1})

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (g. L^{-1})

V : volume da solução (L)

m : massa do adsorvente (g)

4.2.5 Isotermas de equilíbrio

Foram utilizados dois modelos de isotermas para tentar o ajuste das curvas: Langmuir e Freundlich.

4.2.5.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Admitindo que adsorção ocorra em monocamada, na isoterma de Langmuir, conforme Nascimento *et al.* (2014) tem-se a equação 3:

$$q = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Em que:

q : quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (g. g^{-1})

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio (g. L^{-1})

Q_m : capacidade de adsorção máxima (g. g^{-1})

K_L : constante da isoterma de Langmuir ($L \cdot g^{-1}$)

4.2.5.2 Parâmetro de equilíbrio

O parâmetro de equilíbrio, que indica se a isoterma de adsorção será favorável, foi obtido a partir da equação 4, conforme Pinheiro *et al.* (2013):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot Q_m} \quad (4)$$

4.2.5.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica, a qual é aplicável em sistemas caracterizados por heterogeneidade e admite que a adsorção ocorre em multicamadas. A equação considera o sólido heterogêneo, e aplica uma distribuição exponencial para definir os vários tipos de sítios de adsorção, que possuem diferentes energias adsorptivas (SOUSA, 2019). Utilizou-se a equação 5 para aplicação desta isoterma:

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Em que:

q: quantidade de soluto adsorvido ($mg \cdot g^{-1}$)

C_e : concentração de equilíbrio na solução ($mg \cdot L^{-1}$)

1/n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($mg \cdot g^{-1}$).

Para construir ambas as isotermas, foram utilizados os dados de quantidade adsorvida e concentração final de gasolina, gerando as curvas no software ORIGIN®.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

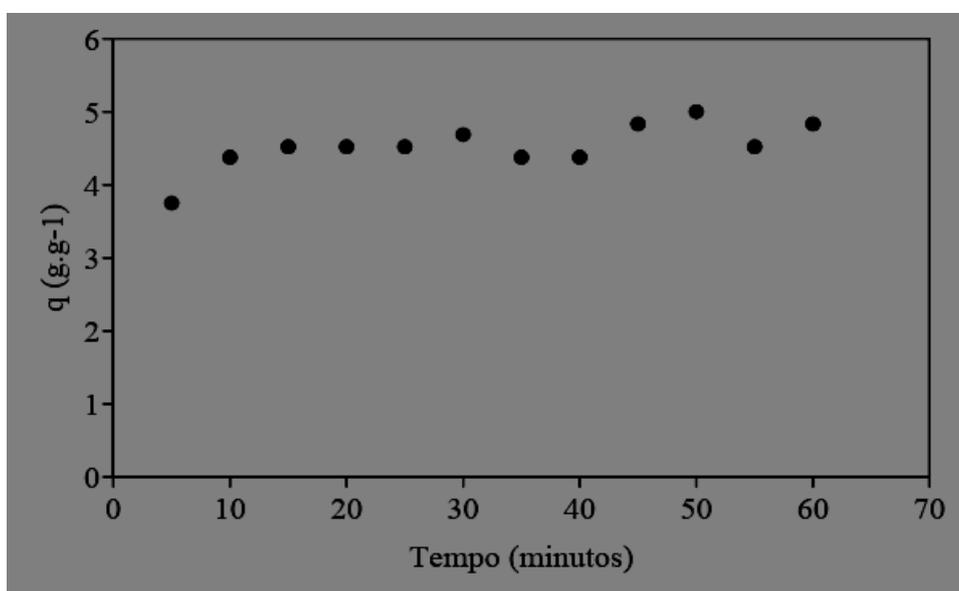
5.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para análise da cinética foram realizados testes com os dois tipos de carvão ativado na mistura de água/gasolina.

5.1.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)

A partir dos dados dos experimentos com o carvão ativado apenas fisicamente foi obtida a Figura 14.

Figura 14 - Curva cinética para sistema de adsorção água/gasolina/CAF.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Analisando a Figura 14, pode-se observar que, nos 05 primeiros minutos já alcança-se uma grande quantidade de gasolina adsorvida, com um pico de adsorção aos 30 minutos, quando o sistema atinge um valor de q de $4,687 \text{ g.g}^{-1}$. A adsorção máxima acontece aos 50 minutos quando o sistema atinge q de $5,000 \text{ g.g}^{-1}$. Entretanto, após esse máximo, a quantidade de gasolina adsorvida diminui, provavelmente por uma saturação da biomassa adsorvente.

No sistema água/gasolina/palma forrageira desenvolvido na pesquisa de Sousa (2019), a adsorção máxima obtida foi de $4,58 \text{ g.g}^{-1}$, e podendo afirmar que o sistema com CAF teve um resultado melhor. O trabalho de Farias (2022), que utilizou a vagem de algaroba *in natura* na

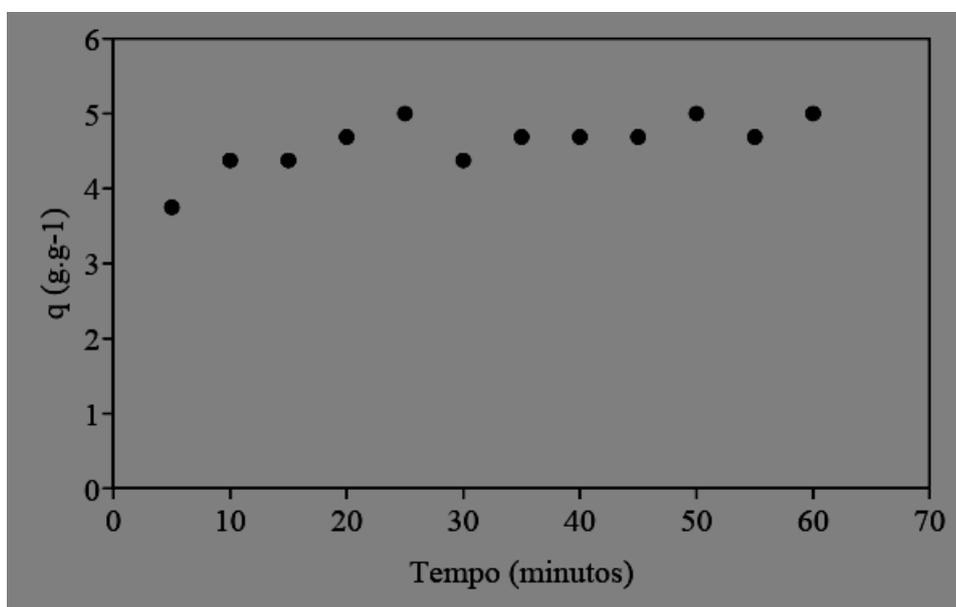
adsorção de gasolina presente em água, obteve um valor máximo da quantidade de contaminante adsorvida, q ($5,625 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$), que ocorreu a partir de 35 minutos, com pequenas variações até os 60 minutos, podendo-se afirmar que o maior tempo de contato possibilitou um melhor resultado.

Comparando com o sistema com carvão ativado fisicamente, pode-se assegurar que o CAF não influenciou positivamente na eficiência de adsorção da vagem de algaroba.

5.1.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)

Na adsorção utilizando o CAFQ foram obtidos resultados semelhantes à adsorção com o CAF, como pode-se observar na Figura 15.

Figura 15 - Curva cinética para sistema de adsorção água/gasolina/CAFQ.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Pode-se observar, na Figura 15, que para o sistema com a utilização do CAFQ, houve picos de adsorção em 25, 50 e 60 minutos, todos com capacidade máxima de adsorção de $5,000 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, resultado igual ao sistema com CAF. Entretanto, como o CAFQ atingiu a eficiência máxima mais rapidamente (25 minutos), pode-se presumir que o CAFQ confere uma maior eficiência à vagem de algaroba do que o CAF.

Feitosa (2018) obteve um pico de quantidade de gasolina adsorvida de $6,05 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ em 55 minutos utilizando a palma forrageira (*Opuntia ficus*). Já no trabalho de Farias (2022), cujo sistema foi realizado com algaroba sem semente, alcançou uma quantidade adsorvida máxima

de $7,083 \text{ g.g}^{-1}$ aos 35 minutos, pode-se afirmar que o CAFQ carvão ativado da vagem de algaroba não aumentou a eficiência adsorptiva da biomassa.

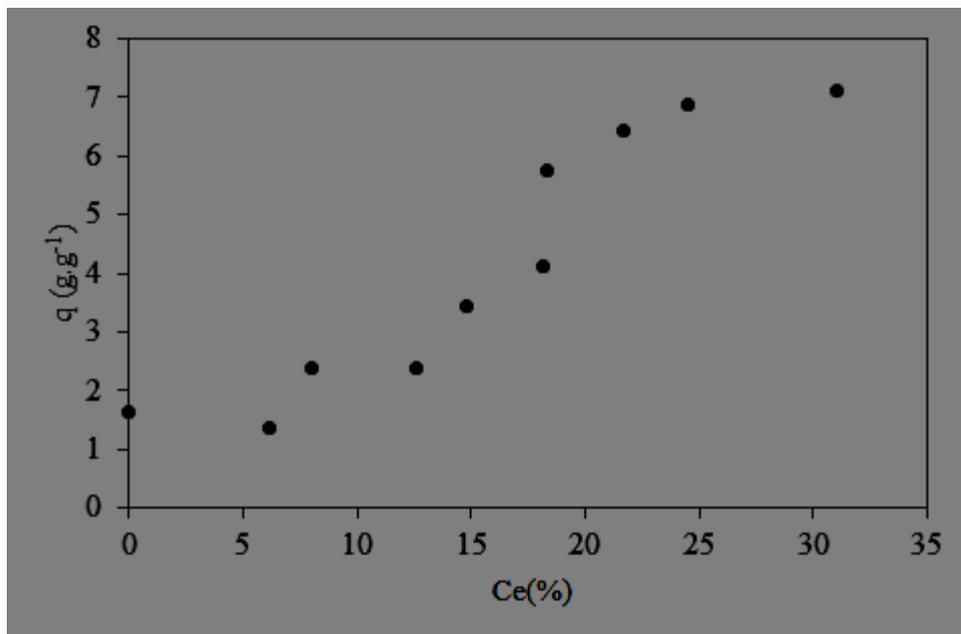
5.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Nesta etapa, observou-se a variação da concentração de gasolina no sistema até que se atingisse o equilíbrio.

5.2.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)

Na Figura 16, pode-se observar a curva de equilíbrio do sistema com a presença do CAF, relacionando a quantidade adsorvida pela concentração final do sistema.

Figura 16 - Curva de equilíbrio para o sistema de adsorção água/gasolina/CAF.



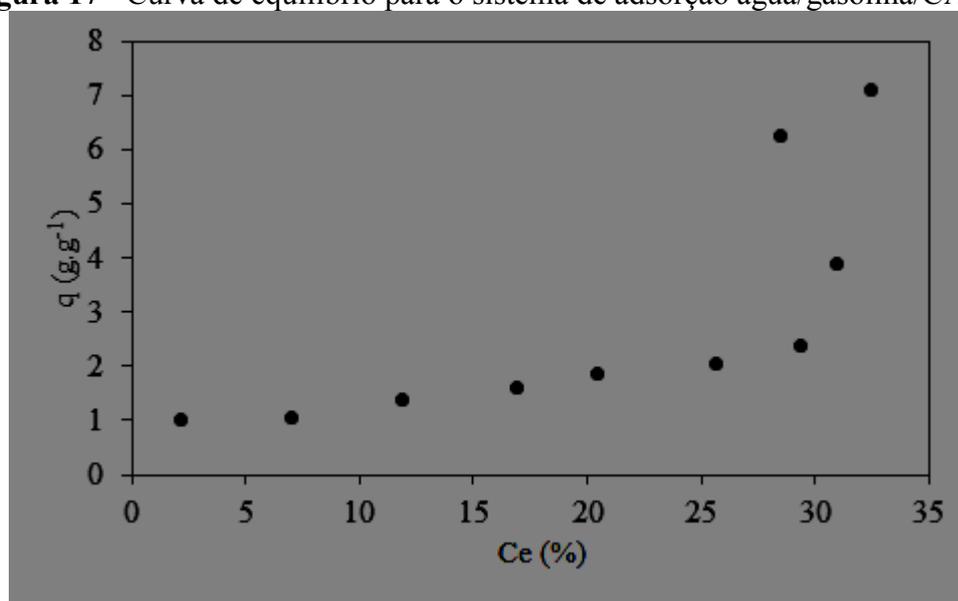
Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Analisando a Figura 16, verifica-se que a quantidade máxima adsorvida de $7,13 \text{ g.g}^{-1}$ ocorreu na 31,06%, um resultado interessante se comparado ao trabalho de Farias (2022), que utilizando a biomassa *in natura* obteve a adsorção em 50% de contaminante igual a $7,5 \text{ g.g}^{-1}$ na concentração de 30,21%. Apesar da proximidade dos valores comparados serem próximos, pode-se afirmar que o carvão ativado fisicamente não contribuiu para o aumento da capacidade adsorptiva da vagem de algaroba.

5.2.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)

Para analisar o equilíbrio do sistema com o CAFQ, pode-se observar a isoterma referente à Figura 17.

Figura 17 - Curva de equilíbrio para o sistema de adsorção água/gasolina/CAFQ.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Na Figura 17 pode-se observar que a quantidade máxima adsorvida com o CAFQ foi de $7,13 \text{ g.g}^{-1}$, o mesmo valor encontrado no sistema água/gasolina/CAF, porém com uma maior concentração final de gasolina (32,44%), enquanto com o CAF a concentração foi de 31,06%. Portanto, o carvão ativado fisicamente obteve maior eficiência no equilíbrio.

Comparando com os dados de equilíbrio com o sistema água/gasolina/biomassa de vagem de algaroba, estudado por Farias (2022), que obteve, em 50% de gasolina, a quantidade adsorvida de $12,5 \text{ g.g}^{-1}$ de capacidade máxima adsorvível com concentração de 12,99%, pode-se assegurar que, para o sistema estudado, a vagem de algaroba *in natura* apresentou um resultado mais eficiente que os sistemas com os carvões ativados.

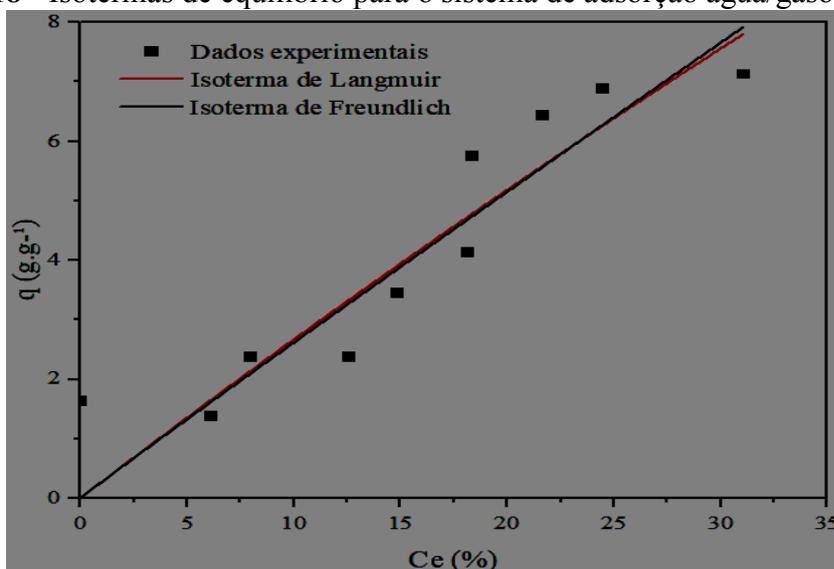
5.3 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO (LANGMUIR E FREUNDLICH)

5.3.1 Isotermas do sistema CAF

Para entender teoricamente a forma como ocorre a adsorção, foram utilizados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, para ajuste das curvas obtidas para o sistema em estudo.

A Figura 18 refere-se às curvas de equilíbrio para o sistema água/gasolina/CAF de vagem de algaroba.

Figura 18 - Isotermas de equilíbrio para o sistema de adsorção água/gasolina/CAF.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Devido à proximidade das curvas na Figura 18, apenas com a análise dos valores numéricos pode-se ver qual isoterma melhor se ajustou. Na Tabela 2 estão listados os resultados obtidos a partir da aplicação da isoterma de Langmuir utilizando as equações 3 e 4.

Tabela 2 - Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo da Isoterma de Langmuir com o CAF.

Parâmetro	Valor/Resultado
K_L (L.g ⁻¹)	0,00304
Q_m (g.g ⁻¹)	90,37
R^2	0,8496
R_L	0,78

Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Observando os parâmetros encontrados, é possível ver que o coeficiente de ajuste (R^2) apresentou um valor considerável, apesar de ser possível observar que o ajuste dos pontos não

ficou adequado ao modelo matemático. O valor da constante de Langmuir indica que a capacidade de adsorção teórica na monocamada (K_L) é pequena, mas ainda positiva quando comparada com as pesquisas de Lima e Paiva (2022) que, utilizando a isoterma de Langmuir na adsorção com vagem de algaroba *in natura*, obteve $K_L=7,71 \text{ L.g}^{-1}$ e um coeficiente de ajuste (R^2) de 0,848.

Para o Parâmetro de equilíbrio, o resultado é considerado positivo, indicando que a isoterma é favorável com um grau considerável de desenvolvimento e espontaneidade da reação admitindo monocamada, visto que, de acordo com Schons (2022), valores de parâmetro de equilíbrio entre 0 e 1 indicam uma isoterma do tipo favorável. A constante máxima de adsorção (Q_m) apresentou um valor diferente do valor experimental, podendo indicar um potencial desse adsorvente em altas concentrações.

Em relação à isoterma de Freundlich, foram obtidos os parâmetros listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo da Isotherma de Freundlich com o CAF.

Parâmetro	Valor/Resultado
$K_F \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	0,2717
n	1,023
R^2	0,8479

Fonte: Autora, 2023.

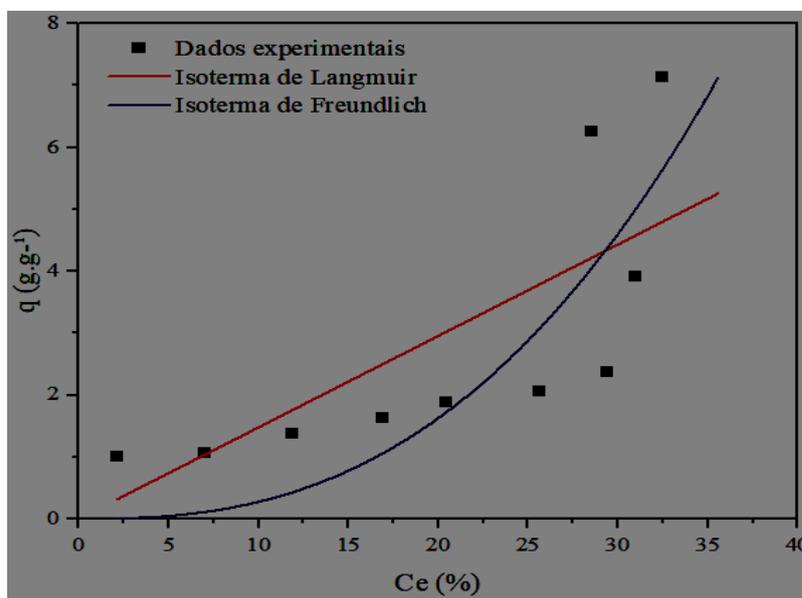
A princípio, pode-se observar que o coeficiente de Freundlich (K_F), relacionado à capacidade de adsorção do sólido, apresenta um valor menor quando comparado ao trabalho de Lima e Paiva (2022), que obtiveram $K_F= 2,92 \text{ mg.L}^{-1}$. A constante de Freundlich (n) indica se o processo é ou não favorável, com valores no intervalo de 1 a 10 sendo indicativos de condições favoráveis do processo de adsorção (CARDOSO, 2018). Assim, tem-se uma constante favorável nesse caso.

Já o coeficiente de ajuste teve um resultado próximo ao da isoterma de Langmuir mas, visto que seus parâmetros não tiveram resultados tão positivos, pode-se afirmar que o CAF tem uma adsorção teórica em monocamada.

5.3.2 Isotermas do sistema CAFQ

A Figura 19 ilustra o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais para o sistema com o carvão ativado fisicamente e quimicamente.

Figura 19 - Isotermas de equilíbrio para o sistema de adsorção água/gasolina/CAFQ.



Fonte: Arquivo da autora, 2023.

A partir da Figura 19, pode-se observar que a isoterma de Freundlich apresenta um melhor ajuste visual aos dados experimentais. Com relação aos parâmetros, a Tabela 4 lista aqueles relacionados pelo modelo de Langmuir.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo da Isoterma de Langmuir com o CAFQ.

Parâmetro	Valor/Resultado
K_L (L.g ⁻¹)	6,686
Q_m (g.g ⁻¹)	22097,95
R^2	0,716
R_L	0,00000677

Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Analisando o coeficiente de ajuste, observa-se um valor menor do que aquele obtido no sistema de água/gasolina/CAF, visto na Tabela 2. A capacidade máxima de adsorção (Q_m) apresentou um valor muito diferente do valor experimental, acarretando em uma falta de ajuste, apesar do bom resultado da capacidade de adsorção teórica na monocamada.

Com o parâmetro de equilíbrio (R_L) foi encontrado o valor de 0,00000677 que, apesar de estar entre 0 e 1, indica uma isoterma do tipo favorável, o valor é extremamente baixo confirmando que com o CAFQ a adsorção não ocorre em monocamada.

Para finalizar a análise de isotermas, a Tabela 5 ilustra os parâmetros obtidos com a isoterma de Freundlich.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos com a aplicação do modelo da Isotherma de Freundlich com o CAF.

Parâmetro	Valor/Resultado
K_F (mg.L ⁻¹)	7,462
n	0,3897
R^2	0,8804

Fonte: Arquivo da autora, 2023.

Pode-se observar que o coeficiente de ajuste apresentou o melhor resultado deste estudo. O coeficiente de Freundlich (K_F) demonstra um resultado positivamente significativo, visto que no trabalho de Lima e Paiva (2022) foi obtido $K_F=2,92$ mg.L⁻¹, com a vagem de algaroba *in natura*. A constante de Freundlich (n) apresentou um valor entre 1 e 10; portanto, tem-se um processo favorável. Sendo assim, pode-se prever que a adsorção do sistema água/gasolina/CAFQ ocorreu em multicamadas.

6 CONCLUSÕES

Analisando os resultados obtidos na cinética, pode-se afirmar que tanto o CAF quanto o CAFQ funcionam como agentes adsorventes eficazes, uma vez que logo a partir dos primeiros 5 minutos há diminuição na quantidade de gasolina na solução. Comparando os resultados da cinética, pode-se concluir que o CAFQ foi mais eficiente, visto que houve picos de adsorção além de resultado máximo da capacidade de adsorção já nos 25 minutos iniciais.

Em relação ao equilíbrio de adsorção tem-se outra situação, o CAF apresentou resultado melhor, entretanto ambos obtiveram a mesma capacidade de adsorção, apenas tendo como diferença a concentração final. Portanto, ambos os resultados são considerados positivos, podendo ser melhor avaliado qual o melhor carvão adsorvente a partir da aplicação de isotermas.

Com a análise das isotermas foram obtidos resultados diferentes. Na aplicação do CAF o ajuste melhor da isoterma de Langmuir confirma que a adsorção ocorreu em monocamada. Entretanto, no sistema água/gasolina/CAFQ, obteve-se um melhor coeficiente de ajuste para a isoterma de Freundlich, apresentando uma melhor adequação e, portanto, um sistema multicamadas.

A partir da análise dos resultados, pode-se afirmar que o carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) é um agente adsorvente mais eficiente, tendo o hidróxido de potássio (KOH) sido o reagente que, provavelmente, aumentou a porosidade do carvão.

Entretanto, comparando com os resultados obtidos na adsorção com a vagem de algaroba apenas particulada *in natura*, ou seja, sem a transformação em carvão ativado, os resultados foram abaixo dos obtidos nesse sistema. Portanto, a ativação com KOH mostrou-se ineficiente para o caso do carvão da vagem de algaroba.

Todavia, estudos envolvendo outras metodologias de ativação, tanto física quanto química, podem ser desenvolvidos e aplicados para aperfeiçoamento da aplicação do carvão da vagem de algaroba, na tentativa de aumentar sua capacidade de adsorção.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, v. 35 n. 3 p. 17-43, 2010.
- BRITO, M. J. P.; BORGES, M. V.; ALVES, M. F.; ALVES, A. N.; SANTOS, M. P. F.; JESUS, F. W. A. de. Síntese de carvão ativado a partir do caroço do umbu e sua aplicação na adsorção de corantes orgânicos. **Caderno de ciências agrárias**, 2015.
- BATISTA, T. S.; LIRA, T. K. B.; SOUZA, J. S. B.; BARROS, T. R. B.; LIMA, V. E. Remoção de chumbo(ii) em efluentes utilizando diferentes biomassas adsorventes. **Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia**, UEPB, Campina Grande-PB, 2012.
- CARDOSO, R. K. P. **Avaliação da capacidade adsortiva da palha do milho na adsorção de compostos hidrogenocarbonados em sistema de leito diferencial**. Trabalho de Conclusão de Curso (Química industrial). Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB, 2018.
- CARVALHO, F. I. M.; DANTAS FILHO, H. A. **Estudo da qualidade da gasolina tipo A e sua composição química empregando análise de componentes principais**. Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém - PA, 2013.
- CORREIA, F. N.; BEZERRA, I. S. **A poluição causada por petróleo e suas consequências para o meio marinho**. Anais CONEPETRO. Realize Editora, Campina Grande-PB, 2015. Disponível em: <https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/10204>. Acesso em: 07 de abril de 2023.
- CORSEUIL, H. X. **Enhanced Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons in Sandy Aquifer Materials by Inoculation Using Biologically Active Carbon Reactors**. PhD dissertation, Ann Arbor, MI, EUA, 1992.
- CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de água subterrâneas por derramamento de gasolina: o problema é grave? **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.2, n.2, p.50-54, 1997.
- FARIAS, I. G. **Estudo comparativo da eficiência adsortiva da vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*) com e sem semente na remoção de gasolina em corpos d'água, utilizando adsorção em leito diferencial**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos), Universidade Federal de Campina Grande, Sumé-PB, 2022.
- FEITOSA, E. D. A. **Estudo da utilização da biomassa casca de palma forrageira seca em estufa para remoção de gasolina contida em água de descarte, utilizando o processo de adsorção**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos), Universidade Federal de Campina Grande, Sumé-PB, 2018.
- FÉLIX, F. T. R. de M. **Analisar a capacidade adsortiva da algaroba (*Prosopis juliflora*) na remoção do corante azul de metileno**. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Ambiental. Universidade federal de Campina Grande, Pombal-PB, 2019.

FERRARINI, F.; FLÔRES, G. B.; SOARES, R. DE P. **Modelagem de isotermas de adsorção utilizando a teoria Cosmo: um estudo preliminar**. 12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Gramado-RS, 2018.

FONTANA, J. F. **Modificação superficial de adsorvente para a adsorção de dibenxotiofeno presente em óleo lubrificante**. Tese (Doutorado), Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2016.

LEANDRO-SILVA, E.; PIPI, A. R. F.; MAGDALENA, A. G.; PIACENTI-SILVA, M. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, 2020.

LIMA, L. M. R.; PAIVA, A. M. S. **Modelagem de Isotermas de Equilíbrio na análise do mecanismo de adsorção de gasolina em mistura heterogênea com água utilizando vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*) como adsorvente**. Projeto de pesquisa PIBIC, Universidade Federal de Campina Grande, Sumé-PB, 2022.

LIMA, L. M. R.; FARIAS, I. G. **Estudo da remoção de gasolina presente em corpos d'água por meio da adsorção em leito diferencial, utilizando vagem de algaroba (*prosopis juliflora*) como bioadsorvente**, Projeto de pesquisa PIBIC, Universidade Federal de Campina Grande, Sumé-PB, 2020.

LIMA, L. M. R.; SOUSA, R. A.; ALBUQUERQUE, T. A. de; FARIAS, I. G.; LIMA, L. M. R. Study of influence of granulometry of cactus pear forage (*Opuntia ficus*) bark biomass on removal of organic contaminants in water bodies by differential bed adsorption technique, In: **Conhecimentos ligados às tecnologias nas ciências exatas**, CATAPAN, Edilson Antonio (Org.). p. 248-261, São José dos Pinhais: Editora Brazilian Journals, 2021.

LIMA, L. M. R.; SILVA, J. L. B. C. da; CAVALCANTE, L. E.; SILVA, E. D. A. F. Avaliação do poder adsorptivo da vagem do Feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) em corpos d'água contaminados com gasolina, utilizando a técnica de adsorção. **I Congresso Internacional de Meio Ambiente e Sociedade**, Campina Grande-PB, 2019.

LIMA, L. M. R.; TAVARES, D.; OLIVEIRA, F. J. da C. OLIVEIRA; SILVA, J. L. B. C. da; MARTINS, T. D. N. MARTINS; LIMA, L. M. R. LIMA. Avaliação do poder adsorptivo da palma forrageira (*Opuntia ficus*) para remoção de contaminantes hidrogenocarbonados em águas de descarte. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Fortaleza-CE, 2016.

LIMA, L. M. R.; COSTA, K. J. B.; OLIVEIRA, E. D. C.; OLIVEIRA, E. K. G.; SANTOS, T. C.; SILVA, V. L. M. M. **Utilização do mandacaru (*Cereus jamacaru*) como biomassa adsorvente de gasolina presente em corpos d'água**. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá-SP, 2014.

MORAIS, E. D. de. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes**. Tese (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/22732/1/EveraldoDantasDeMorais_DISS_ERT.pdf. Acesso em: 15 de abril de 2023.

NASCIMENTO, R. F. de; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. Imprensa Universitária, Fortaleza-CE, 2014.

OSORIO, D. S. G. **Estudo comparativo de sílicas mesoporosas organofuncionalizadas magnéticas como adsorventes de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX)**. 2018. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Pós Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018. Disponível em: <www.teses.usp.br>. Acesso em: 14 jan. 2021.

PAIVA, R. R. de; REBOUÇAS, M. da S.; FERREIRA, M. C.; SANTOS, R. C. de. Caracterização química do Carvão da algaroba (*Prosopis juliflora (Sw) DC*) e cajueiro (*Anacardium occidentale L.*). **IV CONEFLOR –III SEEFLOR**, Vitória da Conquista -BA, 2013.

PINHEIRO, M. H. T.; LEMOS, V.P.; DANTAS, K. das G. F. Especificação e quimissorção de Pb(II) em Rejeito de caulim. **Química nova**, São Paulo-SP, v. 36, n.2, p. 272-278, 2013.

PIQUET, A. B.; MARTELLI, M. C. Bioadsorventes produzidos a partir de resíduos orgânicos para remoção de corantes: uma revisão. **Research, Society and Development**, 2022.

SOUSA, M. S. de. **Produção e caracterização de carvões ativados de caroços de açaí e sua aplicação no tratamento de água de manancial superficial**, Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.

SILVA, L. M. R.; COSTA, F. O.; CARVALHO, E. da S., SILVA, V. L. M. M.; LIMA, L. M. R. Estudo da capacidade de adsorção por solvente para biomassas adsorventes. **Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia**, UEPB, Campina Grande-PB, 2012.

SOUSA, R. A. de; **Estudo da influência do processo de secagem da biomassa casca de palma forrageira (opuntia ficus) na remoção de gasolina em corpos d'água, utilizando o sistema de adsorção em leito diferencial**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos), Universidade Federal de Campina Grande, Sumé-PB, 2019.

SOUZA, R. S.; LIMA, L. M. R.; SILVA, V. L. M. M. Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2011.

SCHONS, E. **Fenômenos interfaciais**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2013. Disponível em: <https://files.cercomp.ufg.br>. Acesso em: 20 de mai. de 2023.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A. de; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. de; CINÉTICA DE ADSORÇÃO. In: NASCIMENTO, R. F. de; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Ufc, 2014. Cap. 3. p. 51-65.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A. de; RAULINO, G. S. C.; MELO, D. de Q.; NASCIMENTO, R. F. de; PRINCÍPIOS BÁSICOS. In: NASCIMENTO, R. F. de; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Ufc, 2014. Cap. 1. p. 13-23.

WERLANG, E. B.; SCHNEIDER, R. de C. de S.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, RS, v.3, n.1, p.156 -167, 2013. Disponível em: <https://online.unisc.br/seer/index.php/jovenspesquisadores/article/view/3600>. Acesso em: 05 mai. 2023.