



**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**

YASMINE VALADARES DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO
OBTIDO DA VAGEM DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora*) COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE GASOLINA PRESENTE EM ÁGUA**

SUMÉ – PB

2024

YASMINE VALADARES DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO
OBTIDO DA VAGEM DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora*) COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE GASOLINA PRESENTE EM 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

2024



O48a Oliveira, Yasmine Valadares de.
Avaliação da eficiência adsorptiva do carvão ativado obtido da vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*) como adsorvente na remoção de gasolina presente em água. / Yasmine Valadares de Oliveira.
- 2024.

47 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. Carvão ativado. 2. Adsorção. 3. Contaminação da água. 4. Hidrocarboneto. 5. Gasolina - remoção em corpo de água. 6. Algaroba. 7. *Prosopis juliflora*. 8. Cinética de adsorção. 9. Biotecnologia. I. Lima, Lenilde Mérgia Ribeiro. II. Título.

CDU: 60(043.1)

Elaboração da Ficha Catalográfica:

Johnny Rodrigues Barbosa
Bibliotecário-Documentalista
CRB-15/626

YASMINE VALADARES DE OLIVEIRA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO
OBTIDO DA VAGEM DE ALGAROBA (*Prosopis juliflora*) COMO
ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE GASOLINA PRESENTE EM 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

Profa. Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima
Orientadora – UAEB/CDSA/UFCG

Prof. Dr. Bruno Rafael Pereira Nunes
Examinador 1 – UAEB/CDSA/UFCG

Profa. Dra. Glauciane Danusa Coelho
Examinadora 2 – UAEB/CDSA/UFCG

Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros
Examinador 3 – UAEB/CDSA/UFCG

Profa. Dra. Adriana De Fátima Meira Vital
Examinadora 4 – UATEC/CDSA/UFCG

Trabalho aprovado em: 21 de maio de 2024.

SUMÉ-PB

“Como não poderia ser de outra forma, dedico esse trabalho ao meu avô José Florêncio (in memoriam), que um dia sonhou comigo e cujo legado continua a inspirar-me a perseguir meus sonhos e alcançá-los. Que sua presença e influência permaneçam vivas em cada palavra deste trabalho, como uma homenagem sincera ao homem extraordinário que ele foi.”

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão primeiramente a Deus, que permitiu que tudo isso acontecesse, pelo dom da vida, sabedoria, força e coragem para prosseguir, e por me guiar e proteger em todo esse caminho.

Aos meus pais, Fernanda Cristina e Jailson Oliveira, pelo apoio incondicional, amor e incentivo, que foram essenciais para que eu pudesse superar os desafios e chegar até aqui.

À minha família, por se fazer presente nessa caminhada, me ajudando em todos os momentos.

Agradeço à minha orientadora, Profa. Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima, pela paciência, inteligência e determinação, que soube me ajudar e orientar com maior responsabilidade e carinho e foi essencial nesse último e atual instante.

Agradeço a meu “amigo acadêmico” Otto Kevin, por ter me ajudado e ter sido parceiro nesses últimos meses, a trazer motivação nos momentos difíceis. Seu incentivo muitas vezes foi fundamental para a realização desse TCC e prezarei pela continuidade dessa amizade.

À minha companheira de laboratório Valdisa Gabriela, que esteve sempre presente quando necessário. Obrigada pelas conversas que muitas vezes aliviaram o estresse do laboratório. Você foi muito importante durante todos os experimentos...uma companheira e tanto.

A cada funcionário do CDSA, que ajudam a manter o campus em funcionamento. Em especial a Novinha, que foi uma grande amiga durante todos esses anos, sempre disposta a ajudar, digamos que uma “mãe” quando necessitei e sempre acreditando no meu potencial.

Aos meus amigos próximos por toda a força, confiança, conselhos que puderam me dar. Obrigada por todo o companheirismo e todos os dias que me fizeram rir e permitiram que eu fizesse o mesmo.

Aos meus professores, meu muito obrigada a cada aprendizado adquirido, crescimento acadêmico e pessoal.

À banca examinadora, aos Professores Dr. Aldre Jorge Morais Barros, Dr. Bruno Rafael Pereira Nunes, Dra. Glauciane Danusa Coelho e Dra. Adriana de Fátima Meira Vital, pela disponibilidade para dividirem comigo seus conhecimentos, suas contribuições serão lembrados com apreço e gratidão.

Ao Laboratório de Solos, nas pessoas da Profa. Dra. Adriana de Fátima Meira Vital e do Prof. Dr. Rivaldo Vital dos Santos, pelo espaço cedido para a realização dos experimentos.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, meus mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

OLIVEIRA, Yasmine Valadares de. **Avaliação da eficiência adsortiva do carvão ativado obtido da vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*), como adsorvente na remoção de gasolina presente em água.** 2024. 46F. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos), Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido, Universidade Federal de Campina Grande – Paraíba – Brasil, 2024.

Atualmente, uma das principais preocupações ambientais é a contaminação do solo e da água por substâncias orgânicas nocivas, tais como gasolina, diesel e outros produtos químicos, os quais representam uma ameaça significativa ao meio ambiente. Na tentativa de solucionar este problema, a adsorção surge como uma solução eficaz de purificação e separação, com várias aplicações, especialmente no tratamento de efluentes. Neste trabalho foi avaliado o desempenho do carvão ativado fisicamente (CAF) e carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) derivado da vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*) na adsorção de gasolina presente em água. Para tanto, foram realizados experimentos de cinética e equilíbrio de adsorção, seguidos da utilização dos modelos isotermas de Langmuir e Freundlich, para identificar qual destes melhor se ajustou aos dados experimentais. O estudo realizado por Paiva (2023) utilizando o carvão ativado derivado da vagem de algaroba mostrou-se eficiente até os 60 minutos de contato da biomassa com a mistura água/gasolina. Sendo assim, este trabalho teve por objetivo analisar se o aumento do tempo de contato proporcionaria resultados mais complexos. Inicialmente houve a preparação da biomassa com a secagem natural, seguindo com a cominuição do material na forma particulada. Para a produção do carvão ativado, foi utilizada a metodologia de Morais (2014) para a carbonização, seguida de lavagem, filtração e secagem, com a obtenção do carvão ativado fisicamente (CAF). Na segunda etapa, seguiu-se com sua ativação química utilizando solução de hidróxido de potássio (KOH) por 30 minutos, sob agitação a 140 rpm, a fim de obter o carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ). Seguiu-se com o estudo da cinética de adsorção em que foram avaliados os tempos 5 a 120 minutos (intervalos de 5 minutos). O estudo de equilíbrio, cujas concentrações variaram de 5% a 50% (taxa de variação 5%), também foi realizado. Como resultado, observou-se que a cinética de adsorção do CAF obteve adsorção máxima de $3,542 \text{ g.g}^{-1}$ nos tempos 25, 60, 80, 105 e 110 minutos, enquanto com o CAFQ, a adsorção máxima foi de $4,583 \text{ g.g}^{-1}$ a 110 minutos. Os estudos de equilíbrio obtiveram capacidade máxima de $7,3 \text{ g.g}^{-1}$ e $8,13 \text{ g.g}^{-1}$, para a biomassa do CAF e CAFQ, respectivamente. As isotermas obtidas confirmaram que, em ambos os sistemas, a adsorção ocorreu em multicamadas, visto que o melhor ajuste ocorreu com o modelo de Freundlich. Todavia, o estudo com mais tempo de contato, embora importante, mostrou-se ser dispensável, em virtude de não terem sido obtidos resultados mais relevantes, quando comparados a estudos anteriores.

Palavras-chave: Carvão ativado; Contaminação; Água. Hidrocarboneto; Adsorção.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Yasmine Valadares de. **Evaluation of adsorption efficiency of activated carbon obtained from mesquite pod (*Prosopis juliflora*), as adsorbent in removal of gasoline present in water.** 2024. 46f. Course Conclusion Work (Biotechnology and Bioprocess Engineering), Federal University of Campina Grande, Sumé-PB – Brazil, 2024.

Currently, one of main environmental concerns is contamination of soil and water by harmful organic substances, such as gasoline, diesel and other chemicals, which represent a significant threat to the environment. In an attempt to solve this problem, adsorption appears as an effective purification and separation solution, with several applications, especially in treatment of effluents. In this work, performance of physically activated carbon (PAC) and physically and chemically activated carbon (PCAC) derived from mesquite pods (*Prosopis juliflora*) in adsorption of gasoline present in water was evaluated. For this purpose, adsorption kinetics and equilibrium experiments were carried out, followed by use of Langmuir and Freundlich isotherm models, to identify which of these best fitted the experimental data. Study carried out by Paiva (2023) using activated carbon derived from mesquite pods proved to be efficient up to 60 minutes of contact between the biomass and water/gasoline mixture. Therefore, this work aimed to analyze if increasing contact time would provide more satisfactory and complete results. The same methodology was used as proposed by Lima *et al.* (2014), in which biomass was initially prepared with natural drying, followed by comminution of material in particulate form. For production of activated carbon, Morais (2014) methodology was used for carbonization, followed by washing, filtration and drying, obtaining physically activated carbon (CAF). In the second stage, chemical activation was followed using potassium hydroxide (KOH) solution for 30 minutes, under stirring at 140 rpm, in order to obtain physically and chemically activated carbon (CAFQ). It was followed by study of adsorption kinetics, in which times 5 to 120 minutes (5-minute intervals) were evaluated. Equilibrium study, whose concentrations varied from 5% to 50% (5% variation rate), was also carried out. As a result, it was observed that adsorption kinetics of CAF obtained a maximum adsorption of 3.542 g.g^{-1} at times 25, 60, 80, 105 and 110 minutes, while with CAFQ, maximum adsorption was 4.583 g.g^{-1} at 110 minutes. Equilibrium studies obtained maximum capacity of 7.3 g.g^{-1} and 8.13 g.g^{-1} , for CAF and CAFQ biomass, respectively. Isotherms obtained confirmed that, in both systems, adsorption occurred in multilayers, since the best fit occurred with Freundlich model. However, study with longer contact time, although important, proved to be unnecessary, as more relevant results were not obtained when compared to previous studies.

Keywords: Activated carbon; Contamination; Water. Hydrocarbon; Adsorption.

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura molecular dos compostos BTEX	14
Figura 2 – Processo de adsorção: (1) difusão para a superfície do adsorvente; (2) migração para o interior dos poros do adsorvente; (3) formação da monocamada de adsorbato	15
Figura 3 – Etapas da Cinética de adsorção	18
Figura 4 – Representação das formas possíveis de isothermas de adsorção	19
Figura 5 – Fluxograma das etapas desenvolvidas	24
Figura 6 – Seleção da vagem de algaroba para secagem natural	25
Figura 7 – Carvão derivado da vagem de algaroba após carbonização	25
Figura 8 – Fluxograma do processo do carvão ativado	26
Figura 9 – Carvão derivado da algaroba no dessecador	26
Figura 10 – Carvão ativado fisicamente (CAF) durante a lavagem	27
Figura 11 – Carvão ativado fisicamente (CAF) pronto	27
Figura 12 – Ativação química do carvão	28
Figura 13 – Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) após a filtração	28
Figura 14 – Frascos Erlenmeyer contendo a mistura água/gasolina/biomassa na mesa agitadora	29
Figura 15 – Análise volumétrica após tempo de agitação	30
Figura 16 – Frascos Erlenmeyer contendo a mistura água/gasolina/biomassa na mesa agitadora para estudo de equilíbrio	31
Figura 17- Análise volumétrica com diferentes concentrações após tempo de agitação	32
Figura 18 – Cinética de adsorção para sistema água/gasolina/CAF	33
Figura 19 – Cinética de adsorção para sistema água/gasolina/CAFQ	34
Figura 20 – Curva de equilíbrio para o sistema de adsorção gasolina/água/biomassa do CAF	35
Figura 21 – Curva de equilíbrio para o sistema de adsorção gasolina/água/biomassa do CAFQ	36
Figura 22 – Isothermas de equilíbrio do CAF	37
Figura 23 – Isothermas de equilíbrio do CAFQ	39

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1 CONTAMINAÇÃO HÍDRICA POR HIDROCARBONETOS	13
3.1.1 Gasolina	14
3.2 ADSORÇÃO	15
3.2.1 Fatores que influenciam na adsorção	16
3.2.2 Cinética de adsorção	17
3.2.3 Equilíbrio de adsorção	18
3.3 SECAGEM	21
3.3.1 Biomassa adsorvente	21
3.3.2 Algaroba	22
3.3.2.1 Carvão ativado de algaroba	23
4 MATERIAL E METODOLOGIA	23
4.1 MATERIAL	23
4.2 METODOLOGIA	24
4.2.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)	25
4.2.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)	28
4.2.3 Cinética de Adsorção	29
4.2.4 Equilíbrio de Adsorção	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	32
5.1.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)	33
5.1.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)	34
5.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	35
5.2.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)	35
5.2.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)	36
5.3 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO LAMGMUIR E FREUNDLICH	37
5.3.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)	37
5.3.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)	39
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

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. Além disso, podem estar presentes compostos voláteis que, se forem transferidos para a atmosfera das tubulações de esgoto ou em estações elevatórias, ocasionam problema de saúde aos operadores e danos ao meio ambiente (Sapia; Morita, 2003).

A gasolina tem em sua constituição vários hidrocarbonetos, dentre estes os compostos aromáticos, que constituem a fração mais tóxica. Na gasolina do Brasil, existe a adição de 27% de etanol, provocando um aumento da solubilidade dos compostos como os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno); assim, a presença de etanol pode viabilizar um maior espalhamento do contaminante, promovendo, desta forma, uma maior área de contaminação e, conseqüentemente, um maior prejuízo em relação à poluição ambiental (Farias, 2022).

Na busca de alternativas visando solucionar a problemática da contaminação em corpos d'água, o processo de adsorção usando biomassa como adsorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes. O efeito de diversas biomassas vem sendo estudado para a remoção de metais pesados de efluentes industriais e também no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, como é o caso dos efluentes de petróleo (Carvalho, 2014).

O carvão ativado é comumente utilizado por apresentar resistência mecânica e química, área superficial específica, alta porosidade, capacidade de remoção de íons metálicos e afinidade por compostos poluentes tais como agrotóxicos, corantes e metais, apresentando assim uma alta capacidade de adsorção (Moreira; Gonçalves; Beretta, 2013).

A partir da realização de trabalhos anteriores por Lima e Farias (2020), nos quais se observou a eficiência da vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*) *in natura* na adsorção de gasolina contida em corpos d'água, posteriormente foi realizado um trabalho por Paiva (2023) objetivando melhorar a eficiência adsorptiva da vagem de algaroba, utilizando o método do carvão ativado dessa biomassa, experimentando as ativações de carvão ativado fisicamente (CAF) e carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ). Concluiu-se que houve uma eficiência satisfatória com a presença do carvão ativado. Sendo assim, o presente trabalho utiliza a mesma metodologia apresentada por Paiva (2023), mas com o dobro do tempo de contato, a fim de verificar se é possível obter melhores resultados, sendo analisados cinética e equilíbrio de adsorção de cada material adsorvente, compreendendo também a forma teórica de adsorção de cada sistema por meio de isotermas de equilíbrio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o poder adsorptivo do processo de adsorção utilizando como biomassa a vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*), na forma de carvão ativado fisicamente (CAF) e ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ), como adsorvente na remoção de gasolina presente em água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir os carvões ativados CAF e CAFQ.
- Submeter o sistema em estudo à cinética no processo de adsorção gasolina/água com ambos os carvões para avaliação da capacidade adsorptiva.
- Obter as curvas de equilíbrio com ambos os carvões, para formatação das isotermas de adsorção.
- Estudar o poder adsorptivo de ambos os carvões quando colocados em contato com a gasolina, por meio das isotermas obtidas pela análise de equilíbrio.
- Determinar qual o carvão mais eficiente: CAF e CAFQ.
- Comparar os resultados obtidos com trabalho anterior que utilizou tempo de contato inferior (60 minutos).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CONTAMINAÇÃO HÍDRICA POR HIDROCARBONETOS

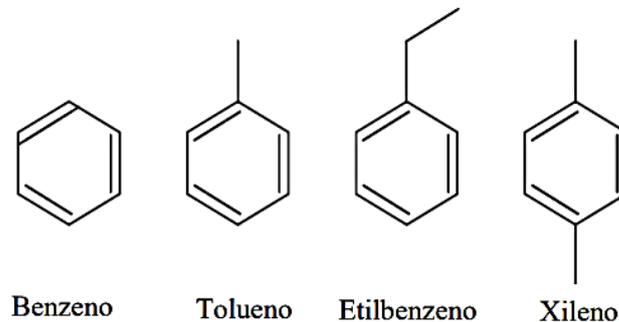
O grande aumento da industrialização e o desenvolvimento econômico no Brasil, devido ao crescimento da demanda de recursos de tecnologia e produção, têm acarretado prejuízos ao meio ambiente. A preocupação com o meio ambiente tem aumentado significativamente, o que gera diversos estudos de controle de impactos ambientais, recuperação de áreas degradadas e contaminadas (Amorim, 2016).

De acordo com Carvalho (2014), os prejuízos que as águas residuárias causam ao meio ambiente dependem muito da sua composição química, da quantidade e da velocidade com que estas são lançadas ao meio e da capacidade deste em neutralizar os efeitos adversos causados pelos poluentes por meio das próprias características ambientais específicas.

Na tentativa de diminuir a contaminação, causada principalmente por vazamentos de combustíveis, têm sido realizadas inúmeras pesquisas de remediação de locais contaminados por hidrocarbonetos, com destaque para as técnicas de biorremediação, por serem consideradas mais seguras, menos onerosas e menos agressivas ao meio ambiente (MARCHAL *et al.*, 2003; MARIANO *et al.*; 2008; RODRIGUES *et al.*, 2015; NASCIMENTO, 2018).

Em um derramamento de gasolina, as atenções para a contaminação do lençol freático estão voltadas para a presença dos hidrocarbonetos monoaromáticos formados por substâncias orgânicas voláteis benzeno, tolueno, etil benzeno e xileno (orto-, meta-, para-) denominados BTEX, representados na Figura 1, na água utilizada para o abastecimento da população (CORSEUIL; ALVAREZ, 1996 *apud* AMORIM, 2016).

Figura 1 – Estrutura molecular dos compostos BTEX.



Fonte: www.brainly.com.br, 2024.

Segundo Osorio (2018), 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.

3.1.1 Gasolina

A gasolina é um dos combustíveis fósseis mais amplamente utilizados em todo o mundo, desempenhando um papel fundamental no transporte e na economia global. Um produto derivado do petróleo bruto, sendo composta principalmente por hidrocarbonetos leves, com cadeias de carbono variáveis.

A gasolina comercializada no Brasil é bastante diferenciada da de outros países, pois é misturada com 24% de etanol. Deste modo, as interações entre o etanol e os compostos BTEX podem causar um comportamento completamente diferente no deslocamento da pluma do que aquele observado em países que utilizam gasolina pura (Fernandes; Corseiul, 1996).

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, 2016, *apud* FARIAS, 2022).

Segundo Tiburtius, Zamora e Leal (2004) *apud* Sousa (2019), o maior problema da contaminação por intermédio da gasolina está relacionado à existência dos hidrocarbonetos

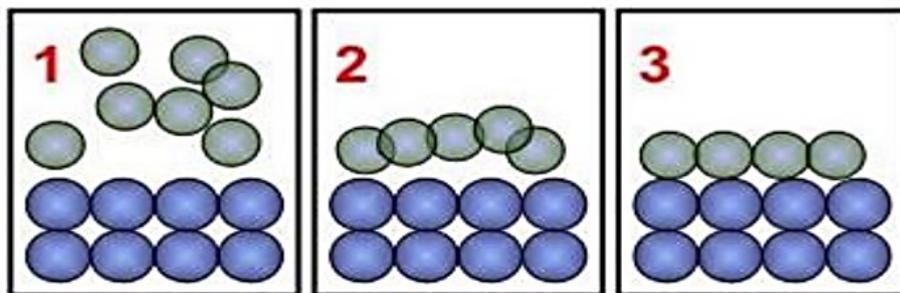
aromáticos, dentre os quais se destacam benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX). Os compostos aromáticos BTEX totalizam cerca de 10 a 59% da gasolina, enquanto os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62%, sendo os hidrocarbonetos aromáticos geralmente mais tóxicos do que os compostos alifáticos.

A gasolina, sendo um combustível amplamente disponível e relativamente econômica, acaba sendo uma escolha atraente para estudos e pesquisas de tecnologias que promovam a remoção de contaminantes orgânicos na água. Dentre as técnicas mais utilizadas, destaca-se a adsorção.

3.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo em que os contaminantes ficam presos na superfície dos adsorventes, conforme ilustrado na Figura 2. O mecanismo envolvido na adsorção é a remoção de moléculas ou íons (adsorbato) presentes em uma fase gasosa ou líquida remanescente em uma superfície sólida (adsorvente). Às vezes, um líquido também é usado como adsorvente. A superfície adsorvente está envolvida apenas neste processo de adsorção e o adsorbato não deve penetrar na estrutura do adsorvente (Rathi; Kumar, 2021).

Figura 2 – Processo de adsorção: (1) difusão para a superfície do adsorvente; (2) migração para o interior dos poros do adsorvente; (3) formação da monocamada de adsorbato.



Fonte: www.slideplayer.com.br, 2024.

A técnica de adsorção utilizando biomassas como adsorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes. O efeito de diversas biomassas vem sendo estudado para a remoção de metais pesados de efluentes industriais (Cossich *et al.*, 2002) e, também, no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, como é o caso dos efluentes de petróleo (Lima, 2010).

A adsorção é um método bem conhecido para remover substâncias indesejadas de águas e solos contaminados. Há várias formas de se aplicar o processo de adsorção.

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto à sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resulta em uma reação química. Portanto, a quimissorção é bem mais forte que a fisissorção (Nascimento *et al.* 2014).

3.2.1 Fatores que influenciam na adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, tais como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (Nascimento *et al.*, 2014).

a) Área Superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (Sekar; Sakthi; Rengaraj, 2004).

b) Propriedades do Adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (Domingues, 2005).

c) Propriedades do Adsorbato

As propriedades do adsorbato ou da substância que está sendo adsorvida em uma superfície sólida (o adsorvente) dependem da natureza da substância e das condições do processo de adsorção conforme a polaridade.

Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos ou aminas) são bastante comuns em materiais lignocelulósicos. Tais grupos têm uma afinidade por metais bastante conhecida, promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente (Nascimento *et al.*, 2014).

d) Velocidade e Agitação

A velocidade de agitação do sistema solução/adsorvente pode influenciar a adsorção devido à redução da resistência da camada periférica ao redor da partícula do adsorvente. Quando agitadas, as partículas do adsorvente e as moléculas do adsorbato adquirem movimentação na solução, resultando em uma chance ainda maior de ocorrer a adsorção (Domingues, 2005).

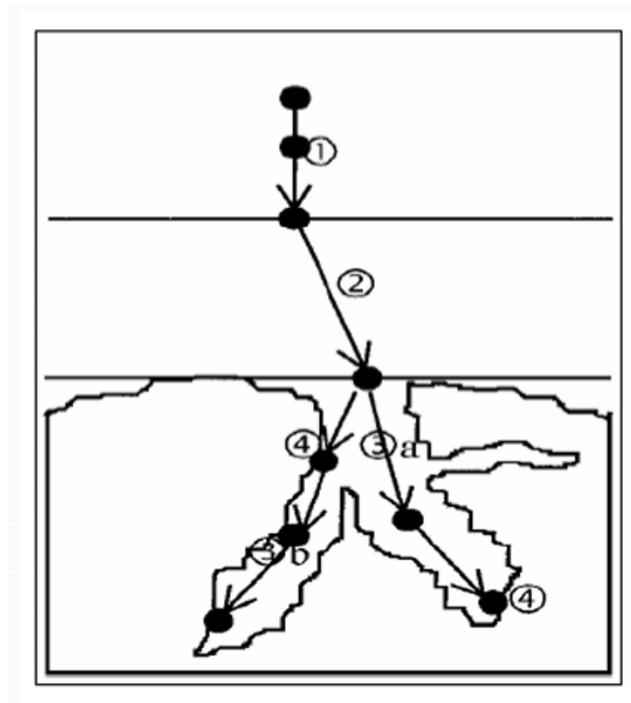
3.2.2 Cinética de adsorção

A adsorção é uma técnica útil e simples, que permite a coleta de dados cinéticos, sem necessidade de qualquer instrumento sofisticado (Honorio, 2013).

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato, tais como natureza, massa molecular e solubilidade, e do adsorvente, tais como a natureza e estrutura de poros (Claudino, 2003).

De modo geral, representada pela Figura 3, a cinética de adsorção pode ser conduzida por meio dos diferentes processos de adsorção: 1) difusão do soluto do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente (difusão no filme líquido estagnado); 2) adsorção do soluto na superfície do adsorvente; 3 e 4) difusão do soluto nos poros do adsorvente (BORBA *et al.*, 2012 *apud* SOUSA, 2019).

Figura 3 – Etapas da Cinética de adsorção.



Fonte: www.images.app.google.com, 2024.

Testes de cinética são realizados para avaliar a eficácia de um adsorvente e podem ser afetados pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorbato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (Nascimento *et al.*, 2014).

3.2.3 Equilíbrio de adsorção

O processo de estudo da adsorção de um dado adsorvente requer o conhecimento de informações de equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula (Furlan, 2008).

O estudo do equilíbrio fornece informações fundamentais para a seleção de um adsorvente adequado. Segundo Moraes (2005), as informações das isotermas de equilíbrio podem fornecer a estimativa da quantidade aproximada de adsorvente necessária para um dado processo e, conseqüentemente, o tamanho do equipamento requerido para a operação de adsorção em condições de equilíbrio.

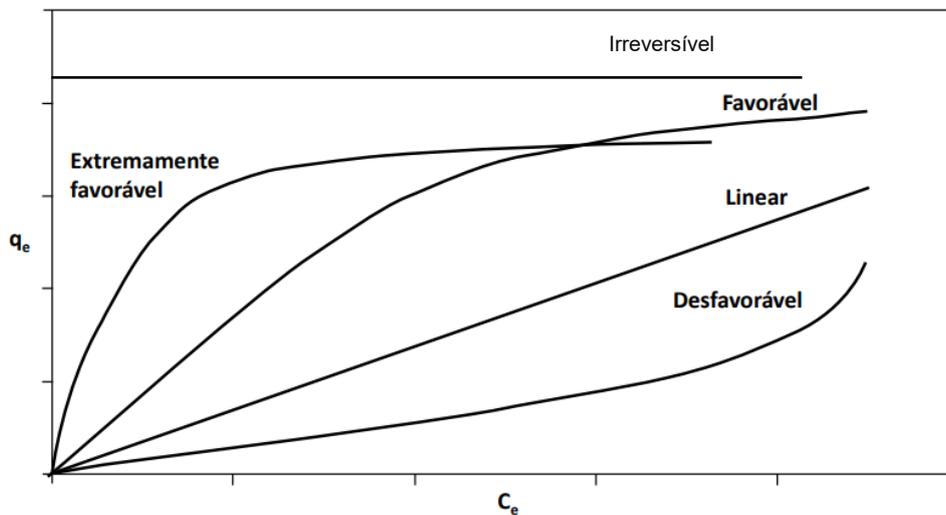
A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (Fernandes, 2005).

a) Isotermas de equilíbrio

A forma mais frequente de se investigar o tipo de interação existente entre soluto e adsorvente é através da realização de isotermas de adsorção, as quais relacionam as quantidades de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, a uma dada temperatura, em condições de equilíbrio termodinâmico (Borges, 2002). Por meio das isotermas pode-se especificar o equilíbrio e seu tratamento teórico, pois estas estabelecem a primeira informação experimental para a escolha entre diferentes adsorventes, para determinada aplicação (Sousa, 2019).

As isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura (Nascimento *et al.*, 2014). As curvas obtidas apresentam-se de várias formas (Figura 4), fornecendo informações de suma importância para o mecanismo de adsorção.

Figura 4 – Representação das formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.*, 2014.

Para representar essas isotermas existem diversos modelos matemáticos, sendo os mais usuais aqueles propostos por Freundlich e Langmuir.

a.1 ISOTERMA DE FREUNDLICH

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em

superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (Nascimento *et al.*, 2014). O modelo matemático assim atribuído se dá por meio da Equação 1:

$$qe = Kf \cdot Ce^{1/n} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1})

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

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície

K_f : constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg.g^{-1})

a.2 ISOTERMA DE LANGMUIR

Esse modelo baseia-se na ideia de que as moléculas do adsorbato são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios livres, definidos e localizados. Portanto, o ponto máximo de adsorção corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as moléculas adsorvidas (Carvalho, 2010 *apud* Amorim, 2016). O modelo de Langmuir está representado pela Equação 2:

$$q = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 2})$$

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.g^{-1})

O parâmetro de equilíbrio, que indica se a isoterma de adsorção será favorável, foi obtido a partir da Equação 3, conforme PINHEIRO *et al.* (2013) *apud* PAIVA (2023):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot Q_m} \quad (\text{Equação 3})$$

Muitas das vezes, torna-se necessário algum tipo de beneficiamento da biomassa para sua utilização na técnica de adsorção. A grande maioria das biomassas vegetais passa pelo processo de secagem para que possa apresentar sua eficiência máxima de adsorção.

3.3 SECAGEM

A secagem é o processo de remoção da umidade ou líquido de um determinado material. Esse processo é comumente utilizado em várias indústrias, tais como alimentos, química, farmacêutica e têxtil, entre outras. Existem diferentes métodos de secagem, incluindo secagem ao ar livre (*in natura*), secagem por convecção (uso de ar quente), secagem por irradiação (como secagem por radiação infravermelha) e secagem por dessecante (uso de substâncias que absorvem a umidade). A escolha do método de secagem depende das propriedades do material a ser seco e das condições específicas do processo. É uma operação unitária na qual envolve reduzir o teor de líquidos em sólidos (Martins *et al.*, 2020).

De acordo com Geankoplis (1998) *apud* Nascimento (2018), a secagem é a retirada de pequenas quantidades de água em um período relativamente pequeno de certo sólido, enquanto a remoção de grandes quantidades de água ou outro solvente é realizada pela evaporação. A água ou o líquido em estudo é removido na forma de vapor com relação ao seu ponto de ebulição. Na secagem, a água quase sempre é removida como vapor de água. A água também pode ser removida de sólidos mecanicamente por prensagem, centrifugação ou vaporização.

A secagem *in natura* é um método para remoção de umidade de materiais, utilizando o ar ambiente e a energia solar e é comum em áreas onde recursos são limitados ou para produtos que se beneficiam da secagem lenta e suave, o material é exposto ao ar em condições adequadas de temperatura e umidade para permitir que a água evapore. A exposição ao sol pode acelerar o processo, já que a energia solar aquece o material e aumenta a taxa de evaporação.

3.3.1 Biomassa adsorvente

O conceito de biomassa compreende todas as matérias orgânicas utilizadas como fontes de energia. Os resíduos agrícolas, madeira e plantas — tais como a cana de açúcar, o eucalipto e a beterraba, colhidos com o objetivo de produzir energia, sendo utilizado para processos de adsorção — são os exemplos mais comuns da biomassa (Nascimento, 2018).

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 *apud* Paiva, 2023).

A técnica de adsorção usando biomassas como adsorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes. Dentre a vegetação da região do semiárido paraibano, a algaroba vem se destacando como biomassa para remoção de compostos orgânicos em corpos d'água, conforme estudos já realizados (Lima; Farias, 2020; Lima; Paiva, 2022).

3.3.2 Algaroba

A espécie *Prosopis juliflora* ocorre naturalmente no México, América Central e norte da América do Sul (Peru, Equador, Colômbia e Venezuela). Além das regiões de origem, foi introduzida para cultivos de forragem e madeira no Brasil, Sudão, Sahel, África do Sul e Índia. No Brasil, é cultivada, principalmente, na Região Nordeste, sendo que a sua introdução ocorreu a partir de 1942, em Serra Talhada, Pernambuco, com sementes procedentes de Piura, no Peru. Existem também registros de duas outras introduções que foram realizadas em Angicos, Rio Grande do Norte, em 1946, por meio de sementes oriundas do Peru e, em 1948, com sementes do Sudão. A partir daí, sua expansão para os demais estados ocorreu através da regeneração natural e plantios (Embrapa, 2009).

A algarobeira (*Prosopis juliflora*) é um dos maiores sucessos de adaptação entre as espécies introduzidas nas regiões semiáridas (Cavalcante *et al.*, 2020). Podem ser encontradas em solos extremamente pobres, algumas vezes rochosos, sendo que algumas espécies são muito tolerantes à salinidade e apresentam sobrevivência surpreendente (Braga *et al.*, 2009 *apud* Farias, 2022).

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 (2022), o que proporcionou resultados que comprovaram a eficiência adsortiva dessa biomassa com relação à descontaminação da água impregnada com gasolina (Paiva, 2023).

3.3.2.1 Carvão ativado de algaroba

Carvões ativados são adsorventes antigos usados na indústria. São largamente usados nos tratamentos de água residencial e de efluentes industriais, além de servirem como catalisadores e suporte de catalisadores. Industrialmente, possuem um significativo interesse e são aplicados em diversos casos, como no tratamento de poluentes atmosféricos e adsorção de compostos orgânicos. Além disso, podem ser utilizados na remoção de pesticidas, compostos orgânicos dissolvidos e metais pesados (Legrouri *et al.*, 2005).

De uma maneira geral, quase todos os compostos com alto teor carbono podem ser transformados em carvão ativado. São exemplos: ossos de animais, serragem, alga, casca de coco, casca de babaçu, diversas madeiras, caroços de frutas, carvões minerais, resíduos de petróleo, dentre outros materiais carbonáceos. A escolha do material a ser ativado depende da sua pureza, preço e potencial de ativação (Gurses *et al.*, 2006).

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) e 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 (Paiva, 2023).

4 MATERIAL E METODOLOGIA

Toda a parte experimental foi realizada no Laboratório de Solos do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido (CDSA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), câmpus Sumé-PB.

4.1 MATERIAL

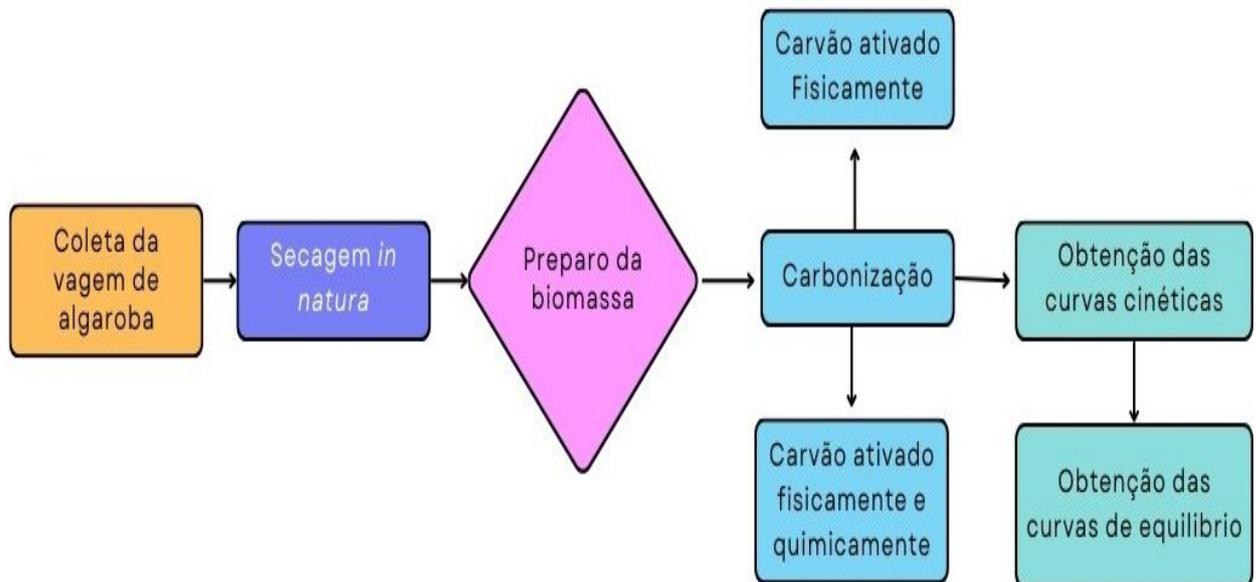
Para o desenvolvimento desse trabalho foi utilizado como composto orgânico a gasolina, obtida nos postos de combustível em Sumé-PB, e como adsorvente ou biomassa, a vagem de algaroba em sua forma particulada.

4.2 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento dos experimentos, foi utilizada a metodologia baseada em Lima *et al.* (2014), a qual utilizou o mandacaru (*Cereus jamacaruna*) como biomassa na adsorção de gasolina em água.

O fluxograma ilustrado na Figura 5 representa todas as etapas desenvolvidas desde a coleta da vagem de algaroba, o processo de secagem, obtenção do carvão ativado até as curvas cinéticas e isotermas de equilíbrio. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas.

Figura 5 – Fluxograma das etapas desenvolvidas.



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

As amostras de coleta da biomassa vagem de algaroba foram obtidas nas algarobeiras no município de Sumé- PB do Sítio Lote 31; em seguida, foram quebradas e colocadas para secagem natural por alguns dias (Figura 6).

Figura 6 – Seleção da vagem de algaroba para secagem natural.



Fonte: Arquivo da autora, 2024.

Logo após o processo de secagem ocorreu a pulverização da biomassa, utilizando o moinho de facas, obtendo um material uniforme com a granulometria entre 1 e 2mm, assim avançando para etapa do procedimento de transformação em carvão ativado.

4.2.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)

Para a obtenção do carvão ativado utilizou-se a metodologia de Moraes (2014), na qual foi obtida a carbonização à temperatura de 500°C por 30 minutos na mufla, em que cada cadinho obtinha 60g de biomassa (Figura 7).

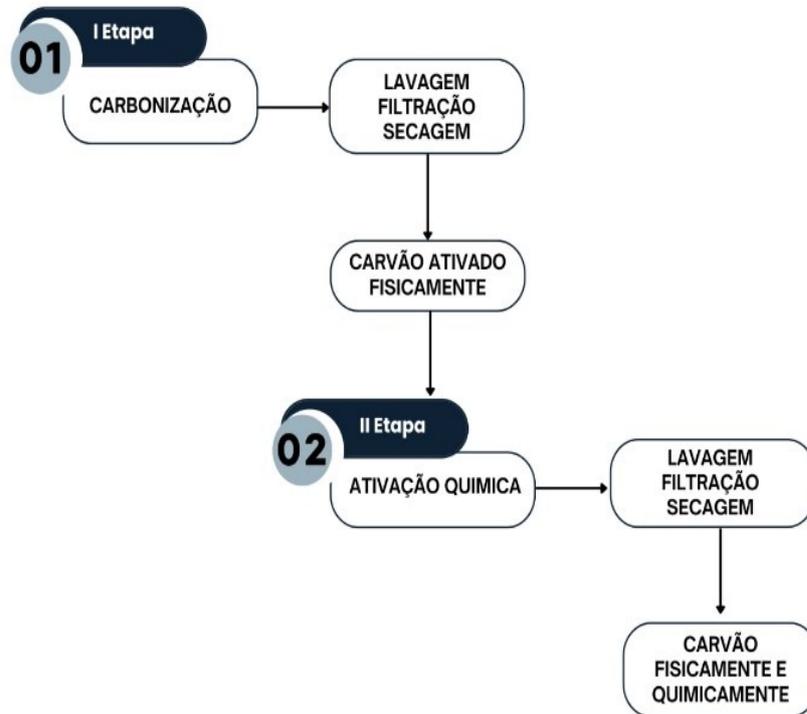
Figura 7 – Carvão derivado da vagem de algaroba após carbonização.



Fonte: Arquivo da autora, 2024.

No fluxograma esquematizado na Figura 8 podem-se visualizar todas as etapas para a obtenção do carvão ativado.

Figura 8 – Fluxograma do processo do carvão ativado.



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Após saírem da mufla, os cadinhos foram colocados no dessecador pelo período de 24h (Figura 9).

Figura 9 – Carvão derivado da algaroba no dessecador.

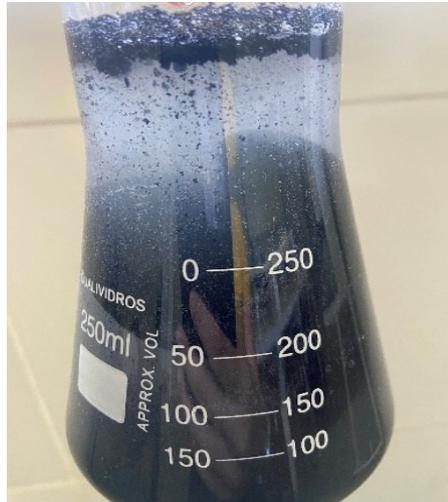


Fonte: Arquivo da autora, 2024.

Após o resfriamento, a fim de que o carvão alcançasse a temperatura ambiente, este foi submetido a um processo de lavagem com a finalidade de retirar as cinzas do poros da

carbonização, em um frasco *erlenmeyer* com 300 mL de água destilada, utilizando 30g de CAF, o qual foi colocado em mesa agitadora a 140 rpm por 1h (Figura 10).

Figura 10 – Carvão ativado fisicamente (CAF) durante a lavagem.



Fonte: Arquivo da autora, 2024.

Logo após a lavagem, o CAF foi filtrado a vácuo e colocado em estufa pelo período de 24h à temperatura constante de 30°C.

Finalizado o tempo de estufa, o carvão ativado fisicamente ficou pronto para a utilização da análise adsortiva, conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Carvão ativado fisicamente (CAF) pronto.



Fonte: Arquivo da autora, 2024.

4.2.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)

Para a obtenção do carvão ativado fisicamente e quimicamente utilizou-se a metodologia de Morais (2014), realizou-se o processo de ativação com solução de hidróxido de potássio (KOH) a 10% em água destilada (300 mL). A solução foi colocada em um frasco *erlenmeyer* contendo 30 mL e 30 g de CAF, sendo levado à mesa agitadora pelo período de 30 minutos a uma agitação de 140 rpm (Figura 12); em seguida, o carvão foi filtrado a vácuo (Figura 13) e levado à estufa por 24h a temperatura constante de 30°C.

Figura 12 – Ativação química do carvão.



Fonte: Arquivo da autora, 2024.

Figura 13 – Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) após a filtração.



Fonte: Arquivo da autora, 2024.

Após o tempo de estufa, o carvão passou pelo processo de lavagem para a retirada dos poros de KOH e, novamente, foi realizada a filtração. Em seguida, o material foi levado para a estufa pelo período de 72h (3dias) à temperatura de 38°C. Finalizado o tempo de estufa, o CAFQ estava pronto para ser submetido à análise adsortiva.

4.2.3 Cinética de Adsorção

Para a obtenção das curvas cinéticas foram utilizados 24 frascos *erlenmeyer* (100 mL), contendo soluções em quantidades fixas de água (40 mL), gasolina (12 mL) e carvão ativado (1,2 g) (Figura 14), sendo colocados na mesa agitadora a 130 rpm pela variação de 0 a 120min (2h), com intervalos de 5 minutos para cada frasco. Após cada tempo de agitação, as amostras foram submetidas à filtração em peneira comum e, com o auxílio de provetas (Figura 15), realizou-se aferição volumétrica dessas amostras ao final do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato, para que fosse possível determinar o volume de gasolina adsorvido.

Figura 14 – Frascos Erlenmeyer contendo a mistura água/gasolina/biomassa na mesa agitadora.



Fonte: Arquivo da autora, 2024.

Figura 15 – Análise volumétrica após tempo de agitação.



Fonte: Arquivo da autora, 2024.

Os resultados foram obtidos por meio da Equação 4, a qual fornece a quantidade adsorvida na fase sólida, no tempo t :

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

q : quantidade adsorvida na fase sólida no tempo t ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_0 : concentração inicial de adsorbato ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

C : concentração de adsorbato no tempo t ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

m : massa de material adsorvente (g)

V : volume da solução (L)

4.2.4 Equilíbrio de Adsorção

No procedimento para a obtenção das isotermas de equilíbrio foram utilizados 10 frascos *erlenmeyers*, aos quais foram adicionadas quantidades fixas de 1,2g de carvão ativado e uma solução de água e gasolina contendo concentrações diferentes de gasolina de 5 a 50%, com variação de 5% para cada frasco, para um volume total da solução gasolina/água de 52 mL (Tabela 1). Após o preparo, os frascos com a mistura foram submetidos à mesa agitadora pelo período de 120 min (2h) com rotação de 130 rpm (Figura 16). Após o tempo de agitação ser encerrado, as amostras foram filtradas em peneira comum e, em seguida, com o auxílio de provetas, seus volumes foram aferidos, determinando o volume final da gasolina presente em água (Figura 17).

Tabela 1 – Valores das concentrações água e gasolina no estudo de equilíbrio.

Concentração (%)	Gasolina (mL)	Água (mL)
5	2,6	49,4
10	5,2	46,8
15	7,8	44,2
20	10,4	41,6
25	13,0	39,0
30	15,6	36,4
35	18,2	33,8
40	20,8	31,2
45	23,4	28,6
50	26,0	26,0

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Figura 16 – Frascos Erlenmeyer contendo a mistura água/gasolina/biomassa na mesa agitadora para estudo de equilíbrio.



Fonte: Arquivo da autora, 2024.

Figura 17- Análise volumétrica com diferentes concentrações após tempo de agitação.



Fonte: Arquivo da autora, 2024.

Para a obtenção dos dados de equilíbrio foram obtido por meio da Equação 5:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

q : capacidade de adsorção ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_0 : concentração inicial do adsorbato ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

V : volume da solução (L)

m : massa do adsorvente (g)

Os dados obtidos do equilíbrio de adsorção foram ajustados utilizando os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich anteriormente apresentados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

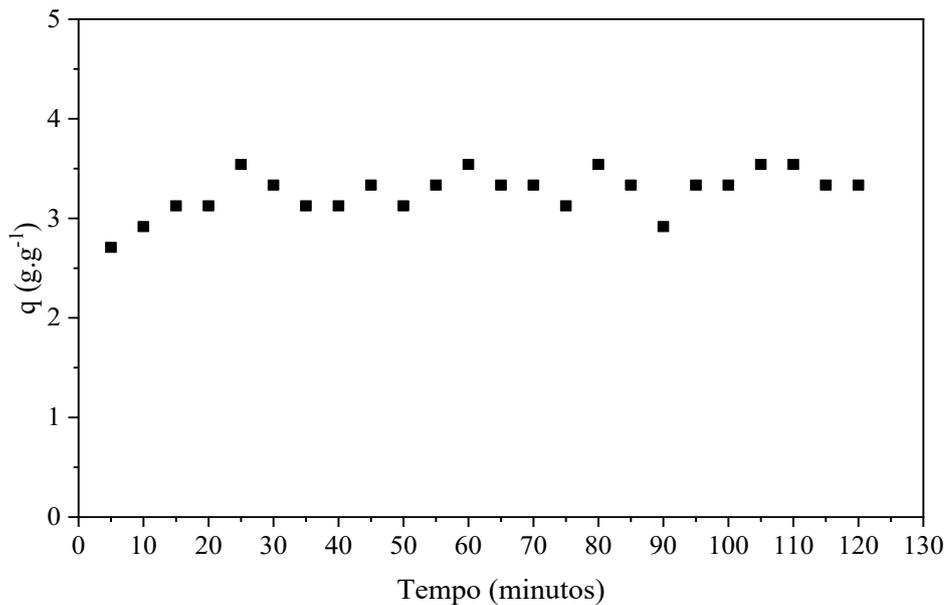
5.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para as curvas de cinética de adsorção foram realizados testes com o carvão ativado fisicamente (CAF) e o carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ), utilizando o processo de adsorção.

5.1.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)

Os experimentos realizados com o carvão ativado fisicamente (CAF) resultaram na Figura 18.

Figura 18 – Cinética de adsorção para sistema água/gasolina/CAF.



Fonte: Dados da autora, 2024.

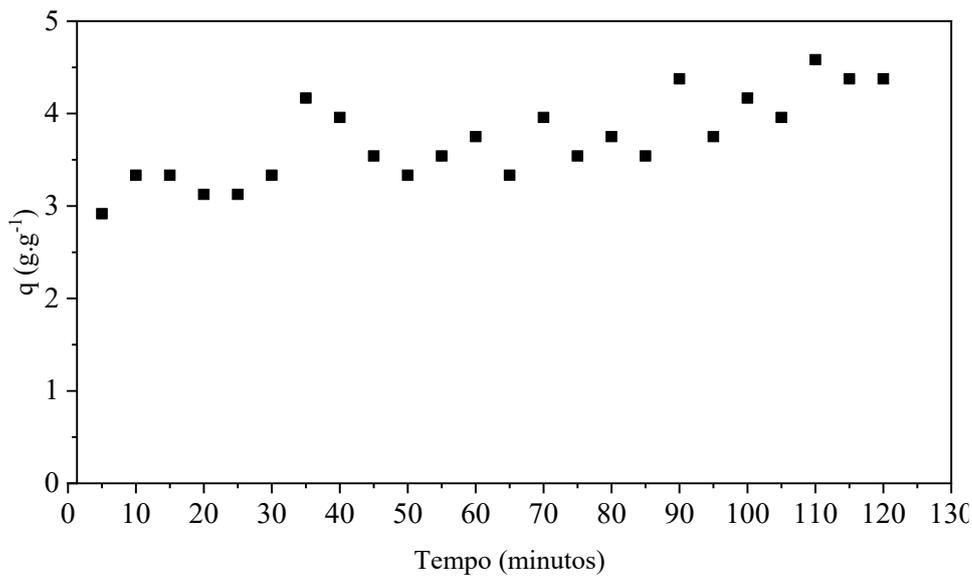
A eficácia da adsorção foi observada desde os primeiros 5 minutos de contato com o adsorvente, atingindo o pico máximo de adsorção aos 25 minutos, com valor de 3,542 g.g⁻¹. Ao longo do tempo, houve pequenas variações na concentração, com redução para 2,917 g.g⁻¹ aos 90 minutos, enquanto nos tempos de 25, 60, 80, 105 e 110 minutos a concentração foi maior, alcançando 3,542 g.g⁻¹. O trabalho de Paiva (2023), com o máximo de tempo de contato de 60 minutos, obteve adsorção máxima aos 50 minutos, com $q = 5,000 \text{ g.g}^{-1}$, assim confirmando que com tempo de contato maior não houve aumento na capacidade de adsorção.

A comparação entre o sistema utilizando o carvão ativado fisicamente (CAF) e o trabalho de Farias (2022) com vagem de algaroba *in natura*, a qual alcançou uma adsorção máxima de 5,625 g.g⁻¹, revela que, embora o processo do sistema água/gasolina/CAF tenha sido aceitável, não houve uma influência positiva significativa em sua eficiência.

5.1.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)

A curva cinética do carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) está apresentada na Figura 19.

Figura 19 – Cinética de adsorção para sistema água/gasolina/CAFQ.



Fonte: Dados da autora, 2024.

De acordo com os resultados da Figura 19, nos testes realizados com o carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ), observou-se um pico de adsorção aos 35 minutos, com uma concentração máxima de 4,167 g.g⁻¹, e a máxima adsorção foi alcançada aos 110 minutos, com uma concentração de 4,583 g.g⁻¹. Estes resultados indicam uma maior eficiência do CAFQ em comparação com o CAF e com maior tempo de contato.

No entanto, o estudo de Paiva (2023) alcançou capacidade máxima de adsorção de 5,000 g.g⁻¹ em 25, 50 e 60 minutos, enquanto Farias (2022) obteve resultado superior com o sistema de algaroba sem semente, com adsorção máxima de 7,083 g.g⁻¹ aos 35 minutos. Sendo assim, sugere-se que o aumento do tempo de exposição do carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) derivado da vagem de algaroba não aumenta sua eficiência adsorvente.

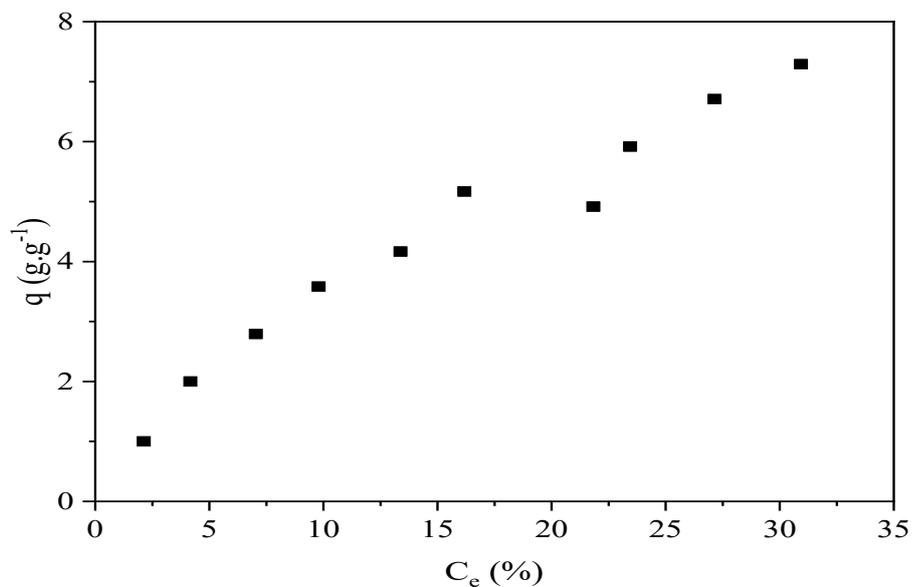
5.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Através dos dados experimentais obtidos nessa etapa observou-se a variação da concentração de gasolina no sistema até que atingisse o equilíbrio.

5.2.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)

A curva de equilíbrio de adsorção do carvão ativado fisicamente (CAF) da vagem de algaroba está ilustrada na Figura 20.

Figura 20 – Curva de equilíbrio para o sistema de adsorção gasolina/água/biomassa com CAF.



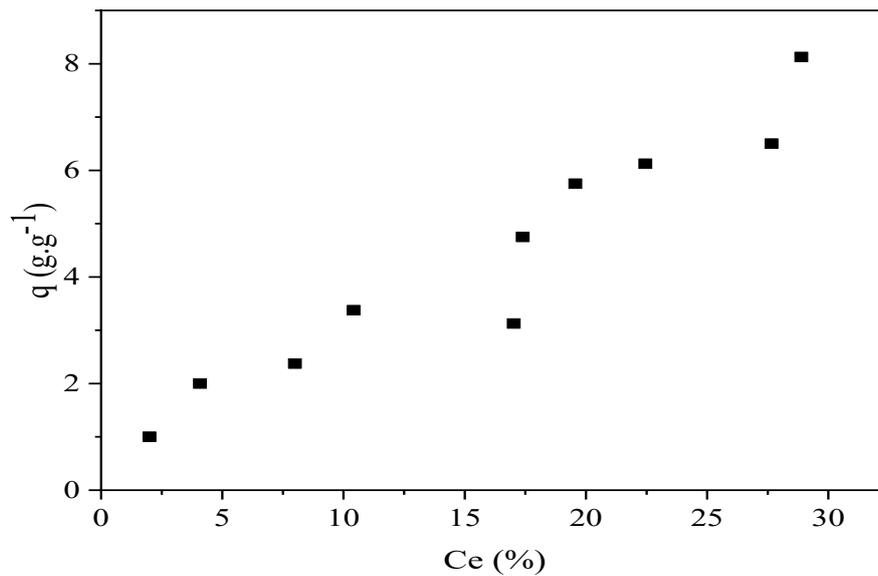
Fonte: Dados da autora, 2024.

De acordo com a Figura 20, é possível observar que a adsorção máxima ocorreu em $q = 7,292 \text{ g.g}^{-1}$ com 30,94% restante de contaminante, apresentando resultado inferior ao de Farias (2022), que obteve capacidade máxima de $8,67 \text{ g.g}^{-1}$ com 38,24% e superior ao de Paiva (2023), tendo $q = 7,13 \text{ g.g}^{-1}$ com 31,06%. Pode-se observar valores aproximados ao de Paiva (2023), assim confirmando que o carvão ativado fisicamente não contribuiu para o aumento da capacidade adsortiva da vagem de algaroba.

5.2.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)

A curva de equilíbrio do carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) da vagem de algaroba está representada na Figura 21.

Figura 21 – Curva de equilíbrio para o sistema de adsorção gasolina/água/biomassa do CAFQ.



Fonte: Dados da autora, 2024.

Analisando a Figura 21, é possível observar que a adsorção de 50% de contaminante resultou em uma concentração final de 28,9%, com uma capacidade máxima de adsorção de 8,13 g.g⁻¹, o que representa um resultado eficaz e adequado. Esse resultado é comparável ao estudo de Paiva (2023) que, em condições similares, obteve 7,13 g.g⁻¹ a uma concentração de 31,06%.

Por outro lado, o estudo de Farias (2022) revelou uma capacidade máxima adsorvida de 8,67 g.g⁻¹ com concentração de 38,24% no equilíbrio. Esses resultados são considerados muito satisfatórios, evidenciando a grande eficácia da vagem de algaroba *in natura* como adsorvente no sistema estudado. Além disso, observa-se que a utilização do carvão ativado fisicamente e quimicamente não aumenta significativamente a capacidade de adsorção da vagem de algaroba.

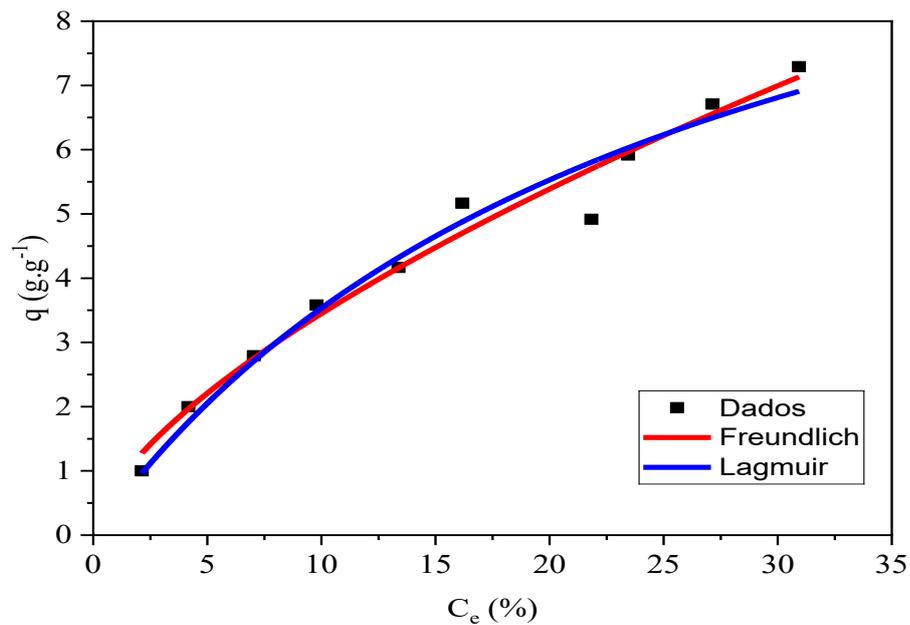
5.3 ISOTERMAS DE EQUILIBRIO LANGMUIR E FREUNDLICH

Os dados experimentais obtidos no estudo de equilíbrio em adsorção foram utilizados para a obtenção das isotermas utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich, representados nas Figuras 22 e 23.

5.3.1 Carvão ativado fisicamente (CAF)

A Figura 22 ilustra a isoterma de equilíbrio com o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich do carvão ativado fisicamente (CAF) da vagem de algaroba.

Figura 22 – Isotermas de equilíbrio do CAF.



Fonte: Dados da autora, 2024.

Na Figura 22, ambas as isotermas exibem concavidade inclinada para baixo, sugerindo que podem ser consideradas favoráveis. Além disso, a análise visual indica que o modelo que melhor se ajusta é o modelo de Langmuir. A confirmação mais robusta dessa afirmação pode ser obtida por meio dos dados numéricos coletados. A Tabela 2 representa os parâmetros de equilíbrio obtidos a partir do modelo de Langmuir.

Tabela 2 – Parâmetros do modelo de Langmuir do CAF.

Parâmetro	Valor/Resultado
Qm (g.g ⁻¹)	12,70456
K _L (L.g ⁻¹)	0,3852
R ²	0,96855
R _L	0,96462

Fonte: Dados da autora, 2024.

Após análise, pode-se concluir que os dados apresentam um valor considerável, com coeficiente $R^2 = 0,96855$ refletindo um bom ajuste do processo de adsorção a esse modelo. Conforme mencionado por Schons (2022), valores de parâmetros de equilíbrio entre 0 e 1 indicam uma isoterma favorável, sugerindo que a adsorção ocorre em uma monocamada, na qual apenas uma camada de moléculas é adsorvida sobre a superfície do adsorvente.

Os dados obtidos em relação ao modelo de Freundlich estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3- Parâmetros de Freundlich do CAF.

Parâmetro	Valor/Resultado
K _F (mg. L ⁻¹)	0,78406
N	1,55425
R ²	0,97349

Fonte: Dados da autora, 2024.

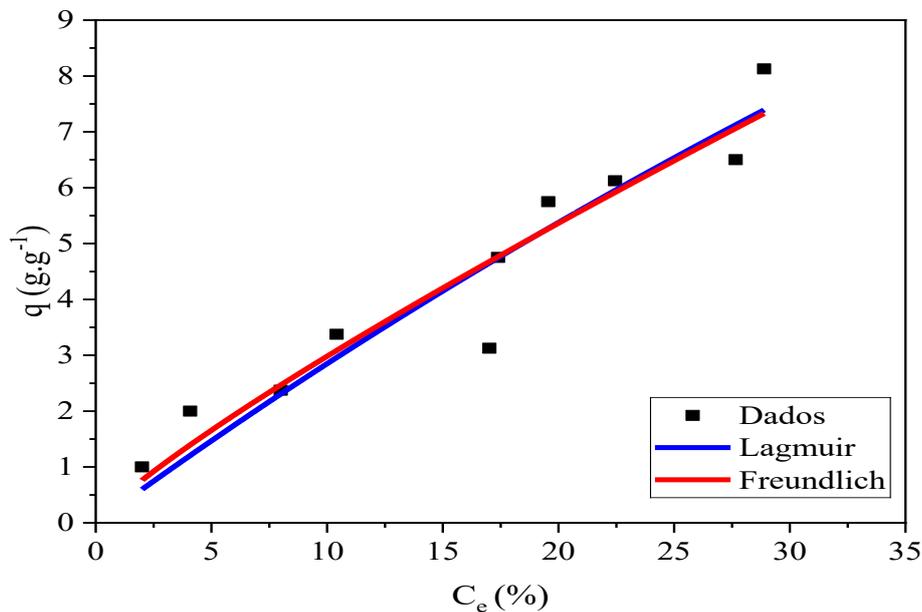
A constante de Freundlich (n) é um indicador no processo de adsorção, cujo valor entre 1 e 10 indica condições favoráveis, conforme observado por Cardoso (2018) *apud* Paiva (2023). Neste caso, com $n = 1,55425$, pode-se afirmar que a adsorção é favorável. Comparando com o estudo de Paiva (2023), que apresentou um coeficiente de Freundlich (K_F) de 0,2717 mg.L⁻¹, relacionado à capacidade de adsorção do sólido, observa-se que o coeficiente apresentou valor maior, confirmando o ajuste favorável.

Os dados experimentais da isoterma de Freundlich resultaram em valores superiores aos da isoterma de Langmuir, confirmando que o processo de adsorção do CAF ocorreu em multicamadas, havendo adsorção de mais de uma molécula em um sítio do adsorvente.

5.3.2 Carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ)

Na Figura 23 está representada a isoterma de equilíbrio com o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich para o carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) obtido a partir da vagem de algaroba.

Figura 23 – Isotermas de equilíbrio do CAFQ.



Fonte: Dados da autora, 2024.

Analisando a proximidade das curvas das isotermas na Figura 23 não é possível compreender visualmente qual isoterma melhor se ajusta; logo, é necessário analisar por meio dos valores numéricos obtidos dos parâmetros.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros obtidos com o modelo de Langmuir, utilizando as equações 2 e 3.

Tabela 4 – Parâmetros do modelo de Langmuir do CAFQ.

Parâmetro	Valor/Resultado
Q_m (g.g ⁻¹)	47,3912
K_L (L.g ⁻¹)	0,0064
R^2	0,90491
R_L	0,89302

Fonte: Dados da autora, 2024.

O coeficiente de ajuste R^2 foi mais baixo do que o obtido na adsorção do CAF. Além disso, o parâmetro de equilíbrio, igual a 0,89302, confirma a favorabilidade do processo. Os dados obtidos pelo modelo de Freundlich estão disponíveis na Tabela 5.

Tabela 5- Parâmetros do modelo de Freundlich do CAFQ.

Parâmetro	Valor/Resultado
K_F (mg. L ⁻¹)	0,4236
n	1,17996
R^2	0,91188

Fonte: Dados da autora, 2024.

Observando os parâmetros encontrados, é possível observar que a constante de Freundlich (n), por estar entre 1 e 10, representa um processo favorável. O coeficiente de Freundlich (K_F), comparado ao de Paiva (2023) de $K_F = 7,462 \text{ mg.L}^{-1}$, apresenta um valor muito baixo da sua capacidade de adsorção.

Os coeficientes de ajuste (R^2) para ambos os sistemas do CAF e CAFQ da vagem de algaroba apresentaram ser melhores para o modelo de Freundlich, em relação ao modelo de Langmuir, confirmando a adsorção em multicamadas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados com os estudos de carvão ativado fisicamente (CAF) e carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) derivado da vagem de algaroba, obtidos a partir dos experimentos de cinética confirmaram uma adsorção bastante rápida, nos primeiros 5 minutos de contato, conferindo ao carvão ativado propriedade adsorvente eficaz na remoção de gasolina presente em água. Comparando ambos os materiais, pode-se concluir que o carvão ativado fisicamente e quimicamente é mais eficiente no estudo da cinética de adsorção do que o carvão fisicamente ativado.

O estudo de equilíbrio de adsorção reforçou que o CAFQ é mais eficiente como biomassa adsorvente do que o CAF, visto que apresentou valores mais significativos de capacidade de adsorção, com quantidade de gasolina remanescente menor. Pode-se prever que o hidróxido de potássio (KOH) adicionado ao CAFQ, provavelmente, aumentou a porosidade do carvão.

As isotermas obtidas no estudo de equilíbrio foram melhor ajustadas ao modelo de Freundlich, indicando que o processo de adsorção ocorreu em multicamadas.

Apesar da confirmação de que o carvão ativado fisicamente e quimicamente (CAFQ) é mais eficiente na remoção de gasolina presente em água, o estudo realizado com 120 minutos mostrou que o tempo de contato não exerce influência na adsorção do sistema estudado, visto que não trouxe resultados mais significativos que o apresentado por Paiva (2023), que realizou seus experimentos em 60 minutos.

Assim, a partir dos estudos da cinética de adsorção, equilíbrio de adsorção e das isotermas obtidas a partir do sistema carvão ativado da algaroba/água/gasolina, conclui-se e confirma-se que a algaroba é um adsorvente eficaz. Pode-se sugerir estudos posteriores com a algaroba como biomassa para descontaminação de água com outras substâncias químicas presentes.

REFERÊNCIAS

- AMORIM, F. V. **Estudo do poder adsorptivo do resíduo gerado na produção de cerveja utilizando sistema em leito diferencial**. 2016. 52 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2016.
- ANDRADE, L. N. de. **Avaliação do uso da oxidação química in situ em solos ferríferos para remediação de água subterrânea contaminada pela mistura gasolina/etanol**. 2016. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H., BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa qg e amarelo reativo 3r em carvão ativado. **Engevista**, V. 14, n. 2. p. 135- 142, agosto 2012.
- BORGES, A. M. **Utilização do resíduo do resíduo do processamento de camarão na adsorção de anions**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- BRAGA, A. P.; EZEQUIEL, J. M. B.; BRAGA, Z. C. A. da C.; MENDONÇA JÚNIOR, A. F. de. Composição química e digestibilidade da vagem de algarobeira (*Prosopis juliflora*, (SW) DC) submetida a diferentes tratamentos térmicos, *Revista Caatinga (Mossoró)*, v. 22, n. 1, p. 256-262, janeiro/março de 2009.
- 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**, 7(2), 56–61. 2015.
- CARDOSO, R. K. P. **Avaliação da capacidade adsorptiva 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, E. S. **Reuso do Mesocarpo de Coco na Remoção de Contaminantes Derivados de Petróleo Presentes em Corpos D'água, Utilizando Sistema de Adsorção em Leito Diferencial**. Trabalho de Conclusão em Química Industrial, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.
- CAVALCANTE, A. M. de M; ALMEIDA, R. D; MELO, A. M; MORAIS, B. A. Modelos de predição da cinética de secagem dos grãos da algaroba/ Models of prediction of drying kinetics of algaroba grains, **Brazilian Journal of Development**, v. 6, p. 11192-11209, 2020.
- CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de trufa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, P. J. J. Natural bioremediation of aquifer material contaminated with gasoline-ethanol mixtures, *Rev. Microbiol.*, v.27, n.1, p.19-26, 1996.
- COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; TAVARES, C. R. G.; CARDOZO FILHO, L.; RAVAGNANI, T. M. K. **Modelagem da Biossorção de Cromo pela Alga Marinha *Sargassum sp.* em Coluna de Leito Fixo**. III Encontro Brasileiro de Adsorção – III EBA, Recife - PE, pp. 231-240, 2002.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.** 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

EMBRAPA. **Algaroba (*Prosopis juliflora*): Árvore de Uso Múltiplo para a Região Semiárida Brasileira,** Colombo-PR, p. 1517-5030, 2009.

FARIAS, I. G. **Estudo comparativo da eficiência adsorptiva 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.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERNANDES, M.; CORSEUIL, H. X., **Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: Efeito cosssolvência.** In 3º Simpósio ÍtaloBrasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiente, Gramado, junho, 1996.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação de adsorção no tratamento de efluentes têxteis.** 2008. 1151f. Dissertação (Mestrado) Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias.** 3ª Edición, México: CECSA, 1998.

GURSES, A.; DOCGAR, C.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M; BAYRAK, R. Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials B131** p.254-259, Abril 2006.

HONORIO, J. F.; **Emprego da Casca de Soja como Adsorvente na Remoção de Corantes Reativos Têxteis.** Dissertação de defesa para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Toledo, PR, 2013.

LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZZINE M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASCLAIR R. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal Or Hazardous Materials B118** p. 259-263, Fevereiro 2005.

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.

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 biossorvente,** Projeto de pesquisa PIBIC, Universidade Federal de Campina Grande, Sumé-PB, 2020.

- LIMA, L. M. R. **Estudo da Ampliação de Escala na Adsorção de Contaminantes Orgânicos Presentes em Efluentes Aquosos Mediante Leito Fixo de Biomassa**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, 2010.
- MARCHAL, R.; PENET, S.; SOLANO-SERENA, F.; VANDECASTEELE, J.P. Gasoline and diesel oil biodegradation. *Oil & Gas Science Technology*, v. 58, n. 4, p. 441-448, 2003.
- MARIANO, A. P.; BONOTTO, D. M.; ANGELIS, D. F. de; PIRÔLLO, M. P. S.; CONTIERO, J. (2008) Biodegradability of commercial and weathered diesel oils. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 39, n. 1, p. 133-142.
- MARTINS, F. P.; BOSH NETO, J. C.; SILVA, A. J. O.; SIQUEIRA, A. M. de O. Secagem: uma revisão, **The Journal of Engineering and Exact Sciences – jCEC**, Vol. 06 N. 04 (2020).
- MORAIS, V. L. M. de. **Purificação de efluentes contaminados com hidrocarbonetos por adsorção em leito fixo de biomassa**. 2005. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2005.
- MOREIRA, J. C.; GONÇALVES, E. S.; BERETTA, M. Contaminantes Emergentes - Desafios e Perspectiva. 2010. **Revista de Química Industrial**, n. 51, p. 4–13, out. 2013.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G.S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ed. Fortaleza-CE. Imprensa Universitária, 256p., 2014.
- NASCIMENTO, V. de F. **Avaliação da eficiência da adsorção em leito diferencial, utilizando casca de palma forrageira (*Opuntia stricta*) como bioissorvente, na remoção de contaminantes orgânicos em corpos d’água**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos). 40 f. Universidade Federal de Campina Grande, Sumé-PB, 2018.
- 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: Acesso em: 21 março. 2024.
- PAIVA, A. M. S. **Análise da eficiência do carvão ativado da vagem de algaroba (*Prosopis juliflora*) como adsorvente na remoção de gasolina presente em corpos d’água**, Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos), Universidade Federal de Campina Grande, Sumé-PB, 2023.
- PIQUET, A. B.; MARTELLI, M. C. Bioadsorventes produzidos a partir de resíduos orgânicos para remoção de corantes: uma revisão. **Research, Society and Development**, 2022.
- 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.
- RATHI, B. S., KUMAR, P. S. Aplicação de processo de adsorção para remoção eficaz de contaminantes emergentes de água e águas residuais. **Meio Ambiente: Poluição**. 280, 2021.
- RODRIGUES, E.M.; KALKS, K.H.M.; FERNANDES, P.L.; TÓTOLA, M.R. (2015) Bioremediation strategies of hydrocarbons and microbial diversity in the Trindade Island shoreline - Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 2, p. 517-525.
- SAPIA, P. M. A.; MORITA, D. M. Critérios de Recebimento de Efluentes não Domésticos em Sistemas Públicos de Esgotos: Uma Análise Crítica. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental – Artigo Técnico**, v. 08, n. 3, pp.145-156, 2003.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**. V.279, Issue 2, 2004, p. 307-313.

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.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. Contaminação De Águas Por Btxs E Processos Utilizados Na Remediação De Sítios Contaminados. **Revista Química Nova**, Curitiba-PR, Vol. 27, Nº. 3, 441-446, 2004.