



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KAREN MARCELA BARROS DA COSTA

DESACIDIFICAÇÃO DE FRAÇÕES DESTILADAS DE PRODUTO LÍQUIDO
ORGÂNICO DO CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE ÓLEOS
VEGETAIS VIA ADSORÇÃO EM γ -ALUMINA E LAMA VERMELHA ATIVADA

BELÉM
2015

KAREN MARCELA BARROS DA COSTA

DESACIDIFICAÇÃO DE FRAÇÕES DESTILADAS DE PRODUTO LÍQUIDO
ORGÂNICO DO CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE ÓLEOS
VEGETAIS VIA ADSORÇÃO EM γ -ALUMINA E LAMA VERMELHA ATIVADA

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química do Instituto de
Tecnologia da Universidade Federal do
Pará como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Química.**

ORIENTADORES:

Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
(FEQ/ITEC/UFPA)

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(Seção de Engenharia Química-IME/RJ)

BELÉM
2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Costa, Karen Marcela Barros da, 1989-

Desacidificação de frações destiladas de produto líquido orgânico do craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais via adsorção em γ -alumina e lama vermelha ativada / Karen Marcela Barros da Costa. - 2015.

Orientador: Nélcio Teixeira Machado;

Coorientador: Luiz Eduardo Pizarro Borges.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2015.

1. Adsorção. 2. Óleos vegetais-desacidificação. 3. Destilação. I. Título.

CDD 22. ed. 660.284235

KAREN MARCELA BARROS DA COSTA

DESACIDIFICAÇÃO DE FRAÇÕES DESTILADAS DE PRODUTO LÍQUIDO
ORGÂNICO DO CRAQUEAMENTO TERMO-CATALÍTICO DE ÓLEOS
VEGETAIS VIA ADSORÇÃO EM γ -ALUMINA E LAMA VERMELHA ATIVADA

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química do Instituto de
Tecnologia da Universidade Federal do
Pará como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Química.

DATA DA AVALIAÇÃO: 16 / 04 / 2015

CONCEITO: _____

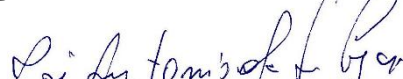
BANCA EXAMINADORA



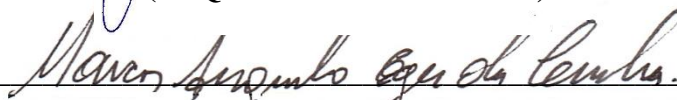
Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado
(FEQ-ITEC-UFGA-Orientador)



Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(Seção de Engenharia Química-IME-RJ-Co-Orientador)



Prof. Dr. Eng. José Antônio da Silva Souza
(FEQ-ITEC-UFGA-Membro)



Prof. Dr. Eng. Marcos Augusto Eger da Cunha
(CCNT-UEPA-Membro Externo)

Prof.^a Dr.^a Marilena Emmi Araújo
(FEQ-ITEC-UFGA-Suplente)

BELÉM
2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que sem Ele nada é possível.

Aos meus pais e meus irmãos pelo incentivo e por estarem sempre ao meu lado apoiando minhas decisões. Não encontro palavras capazes de expressar a gratidão e o amor que sinto por eles. Em especial a minha mãe, pelo amor, estímulo, carinho, compreensão e apoio nas decisões, nos estudos e na vida.

Ao meu orientador, professor Nélio Teixeira, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, no qual muito aprendi; pelas muitas oportunidades acadêmicas que me foram oferecidas ao longo do curso, confiança em meu trabalho e principalmente por seu interesse em orientar este trabalho. Meu muito obrigado.

Ao também orientador, professor Luiz Borges, pelos conhecimentos transmitidos durante o período em que estive em seu laboratório, pela paciência, confiança, amizade e atenção. Obrigada, pelas valiosas discussões e sugestões que foram imprescindíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

A grande parceira neste trabalho, Andreia Mancio, que não mediu esforços para pôr em prática a temática, mesmo diante de todos os obstáculos que encontramos. Obrigada pelo incentivo e por todos os ensinamentos repassados.

Aos funcionários (Nanhum e Ribamar) e alunos de graduação, mestrado e doutorado do THERMTEK pela convivência, companheirismo, troca de conhecimentos e experiências e por toda ajuda durante a realização dos experimentos e análises fundamentais para compreensão deste trabalho. Em especial aos alunos de IC (Ingrid, Marcos e Edward) que ajudaram nos experimentos, obrigada pela amizade, paciência, incansável esforço e vários momentos de descontração.

Aos amigos do IME, em especial à Marcilene Silva, Sargento Grazielle e Sargento Sérgio, pela ajuda na realização das análises e principalmente pela amizade.

A Ingrid Vasconcelos, que esteve presente sempre que precisei, pelos conselhos, cumplicidade, companheirismo e por ser uma verdadeira amiga.

A Helder Miyagawa, pessoa mais que especial, melhor amigo. Que esteve ao meu lado apoiando-me nos momentos de angústia e desamino. Obrigada pelo incentivo, paciência, por estar ao meu lado sempre, pelo amor e carinho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E por fim, agradeço a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o processo de adsorção de ácidos graxos livres residuais (ácidos carboxílicos) presentes em frações destiladas provenientes do Produto Líquido Orgânico (PLO) obtido por craqueamento termo-catalítico de óleo vegetal. O objetivo foi a desacidificação das frações destiladas obtidas a partir da destilação do PLO. Os experimentos foram realizados empregando diferentes frações destiladas empregando três diferentes adsorventes, γ -Alumina, Lama Vermelha Ativada Termicamente (400°C) e Lama Vermelha Ativada Quimicamente com soluções de HCl em diferentes concentrações (0.25, 1 e 2M). A capacidade do adsorvente em relação à adsorção de ácidos graxos livres foi avaliada por meio de estudos cinéticos, medindo-se a variação da concentração de ácidos graxos livres presentes antes e após a adsorção, através da determinação do Índice de Acidez. Os resultados indicaram que o aumento da concentração de ácidos iniciais diminui a capacidade de adsorção do adsorvente, mostrando que o processo é menos eficiente para concentrações mais elevadas. Para os experimentos com diferentes porcentagens de adsorventes vimos que ao se utilizar 0,5% de adsorvente obtemos a maior eficiência na remoção dos ácidos graxos, a qual vai diminuindo com o aumento da porcentagem de adsorvente. O adsorvente mais eficiente foi a Lama Vermelha ativada com 1M de HCl, onde foi obtida uma redução de 98% dos ácidos graxos para uma amostra com índice de acidez inicial 4 mg KOH/g. A modelagem matemática indicou que o modelo cinético que melhor representa o processo foi o modelo Cinético de Pseudo-2ª Ordem. Portanto, os resultados mostraram que os adsorventes utilizados são, na sua maioria, eficientes na remoção dos ácidos graxos livres e que a concentração inicial de ácidos na amostra tem efeito direto sobre o desempenho da adsorção dos mesmos.

Palavras-chaves: Adsorção, Óleos Vegetais, Desacidificação, Destilação

ABSTRACT

This paper studied the adsorption of residual free fatty acids (carboxylic acids) present in distilled fractions from the Liquid Organic Product (PLO) obtained by thermal catalytic cracking of vegetable oil. The objective was to deacidification of distilled fractions obtained from the distillation of the PLO. The experiments were performed using different distilled fractions using three different adsorbents, γ -Alumina, Red Mud Thermally activated (400 °C) and Red mud chemically activated with solutions of HCl in different concentrations (0.25, 1 and 2M). The adsorbent capacity relative to adsorption of free fatty acids was evaluated by means of kinetic studies, measuring the change in concentration of free fatty acids present before and after adsorption by determining the Acid Number. The results indicated that increasing the initial concentration of acids decreases the adsorption capacity of the adsorbent, showing that the process is less effective at higher concentrations. For experiments with different percentages of adsorbents seen that when using 0.5% adsorbent to obtain greater efficiency in the removal of fatty acids, which decreases with increasing percentage of adsorbent. The most efficient adsorbent was red mud activated with 1M HCl, which was obtained a reduction of 98% of the fatty acids to a sample with an initial acid number of 4 mg KOH/g. Mathematical modeling indicated that the kinetic model that best represents the process was the Pseudo Second- Order. Therefore, the results show that the adsorbents used are mostly effective in the removal of free fatty acids and the initial concentration of acids in the sample has a direct effect on the performance of adsorption thereof.

Keywords: Adsorption, Vegetable Oils, Deacidification, Distillation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Craqueamento de um Triglicerídeo	11
Figura 3.2: Reação global para o craqueamento primário	15
Figura 3.3: Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarbonilação.....	15
Figura 3.4: Diferentes grupos terminais presentes na alumina.	38
Figura 3.5: Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer et al. (1938).....	48
Figura 5.1: Espectros de Infravermelho de Hidróxido de Alumínio e γ - Alumina.....	65
Figura 5.2: Espectros de Infravermelho de Lama Vermelha e Lama Vermelha Ativada a 400°C.	67
Figura 5.3: Espectros de Infravermelho de Lama Vermelha, Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 0.25M, Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 1M e Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 2M.....	68
Figura 5.4: Difrátogramas de Raios X do Hidróxido de Alumínio e γ -Alumina.....	69
Figura 5.5: Difrátogramas de Raios X da Lama Vermelha e Lama Vermelha Ativada Termicamente a 400°C.	70
Figura 5.6: Difrátogramas de Raios X da Lama Vermelha e Lama Vermelha Ativada com solução de HCl (0,25M, 1M e 2M).....	71
Figura 5.7 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Hidróxido de Alumínio.....	72
Figura 5.8 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em γ -Alumina.....	73
Figura 5.9: Distribuição de Volume de Poros do Hidróxido de Alumínio pelo método BJH.	74
Figura 5.10: Distribuição de Volume de Poros da γ -Alumina pelo método BJH.	74
Figura 5.11 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Lama Vermelha.....	76
Figura 5.12 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Lama Vermelha Ativada Termicamente (400°C).....	77
Figura 5.13 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Lama Vermelha ativada com solução de HCl (0.25M).....	77
Figura 5.14 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl (1M).....	78

Figura 5.15 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl (2M).....	78
Figura 5.16 - Distribuição de Volume de Poros da Lama Vermelha pelo método BJH.	79
Figura 5.17: Distribuição de Volume de Poros da Lama Vermelha Ativada Termicamente (400°C) pelo método BJH.	80
Figura 5.18: Distribuição de Volume de Poros da Lama Vermelha Ativada com 0.25M de HCl pelo método BJH.....	80
Figura 5.19: Distribuição de Volume de Poros da Lama Vermelha Ativada com 1M de HCl pelo método BJH.	81
Figura 5.20: Distribuição de Volume de Poros da Lama Vermelha Ativada com 2M de HCl pelo método BJH.	81
Figura 5.21: Espectros de Infravermelho de amostras de Frações destiladas na faixa de destilação do Diesel, antes e após o processo de adsorção em γ -alumina. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 1,55 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.	84
Figura 5.22: Espectros de Infravermelho de amostras de Frações destiladas na faixa de destilação do Diesel, antes e após o processo de adsorção em Lama Vermelha ativada (400°C). Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 1,58 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.	85
Figura 5.23: Espectros de Infravermelho de amostras de Frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina, antes e após o processo de adsorção em Lama Vermelha ativada (solução de HCl 1M). Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.	86
Figura 5.24: Remoção de ácidos graxos livres utilizando γ -Alumina como adsorvente. Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.	88
Figura 5.25: Remoção de ácidos graxos livres utilizando Lama vermelha ativada (400°C) como adsorvente. Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel	

com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, 5% de adsorvente, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.....	89
Figura 5.26: Remoção de ácidos graxos livres utilizando Lama vermelha ativada com soluções de HCl em diferentes concentrações (0,25M, 1M e 2M) como adsorvente, em diferentes porcentagens. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina, velocidade de agitação 160 rpm, tempo de contato 60 minutos e temperatura ambiente.	91
Figura 5.27: Remoção de ácidos graxos livres utilizando Lama vermelha ativada com solução de HCl em diferentes concentrações como adsorvente. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina, velocidade de agitação 160 rpm, tempo de contato 60 minutos, 2% de adsorvente e temperatura ambiente.	93
Figura 5.28: Eficiência na remoção dos Ácidos Graxos Livres em diferentes adsorventes. A) γ - Alumina; B) Lama Vermelha Ativada (400°C); C) Lama Vermelha Ativada (HCl 0,25M); D) Lama Vermelha Ativada (HCl 1M) e E) Lama Vermelha Ativada (HCl 2M).....	94
Figura 5.29: Modelo Cinético de Pseudo – 1ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em γ - Alumina. Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.....	96
Figura 5.30: Modelo Cinético de Pseudo – 1ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres Lama Vermelha Ativada (400°C). Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.	97
Figura 5.31: Modelo Cinético de Pseudo – 1ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 0,25 M. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.	97
Figura 5.32: Modelo Cinético de Pseudo – 1ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 1M. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.	98
Figura 5.33: Modelo Cinético de Pseudo – 1ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 2M. Condições de adsorção: fração	

destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.	98
Figura 5.34: Modelo Cinético de Pseudo – 2ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em γ - Alumina. Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.	100
Figura 5.35: Modelo Cinético de Pseudo – 2ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada (400°C). Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.	101
Figura 5.36: Modelo Cinético de Pseudo – 2ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 0.25 M. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.	101
Figura 5.37: Modelo Cinético de Pseudo – 2ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 1M. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.	102
Figura 5.38: Modelo Cinético de Pseudo – 2ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 2M. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.	102
Figura 5.39: Isoterma de adsorção de ácidos graxos livres em γ -alumina.....	105
Figura 5.40 - Linearização da isoterma aplicando o modelo de Langmuir.	106
Figura 5.41 - Linearização da isoterma aplicando o modelo de Freundlich.	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 - Ácidos graxos mais comuns nos óleos vegetais (BARNWAL e SHARMA, 2005).....	6
Tabela 3. 2 - Propriedades dos Bio-óleos (AGBLEVOR et al, 2010).....	20
Tabela 3. 3 - Propriedades da gasolina (HUA et al, 2008).....	21
Tabela 3. 4 - Propriedades do óleo diesel (HUA et al, 2008).....	22
Tabela 3. 5 - Composição da Gasolina (BIELANSKY, et al. 2010).....	23
Tabela 3. 6 - Resultados das reações de craqueamento utilizando diferentes catalisadores (JUNMING et al., 2010).....	27
Tabela 3. 7 - Resultados do número de ácidos carboxílicos e índice de acidez (mg KOH/g).....	27
Tabela 3. 8 – Composição química (%) da Lama Vermelha procedentes de diferentes regiões.....	40
Tabela 3. 9 – Quantidade de solubilidade de Na, Al e Fe presentes na Lama Vermelha ativada com HCl (ALTUNDOGAN et al, 2002).....	41
Tabela 4. 1 - Frações destiladas destinadas a desacidificação por adsorção.	57
Tabela 4. 2 - Massa de amostra utilizada de acordo com o Índice de Acidez.....	58
Tabela 4. 3 – Variáveis empregadas nos experimentos.....	63
Tabela 5. 1 – Propriedades físicas do Hidróxido de Alumínio e γ -Alumina.....	75
Tabela 5. 2 – Propriedades físicas da Lama Vermelha (LV), Lama Vermelha Ativada Termicamente (400°C) (LV-400°C) e Lama Vermelha Ativada com HCl (0.25, 1 e 2M).....	83
Tabela 5. 3 - Parâmetros do Modelo de Pseudo-1 ^a Ordem.....	99
Tabela 5. 4 - Parâmetros do Modelo de Pseudo-2 ^a Ordem.....	103
Tabela 5.5 - Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para a adsorção de ácidos graxos livres em γ -Alumina.....	107
Tabela 5.6 - Comparação da capacidade de desacidificação dos diferentes adsorventes.	110

LISTA DE SIGLAS

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS

BOL – BIO-ÓLEO LEVE

BOP – BIO-ÓLEO PESADO

CG-MS – CROMATOGRAFIA GASOSA COM ESPECTÔMETRO DE MASSA

FCC – CRAQUEAMENTO FLUIDO CATALÍTICO

FTIR – INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

HCl – ÁCIDO CLORÍDRICO

IA – ÍNDICE DE ACIDEZ

IUPAC - INTERNACIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

NAC – NÚMERO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

PLO – PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

REY – RARE EARTH-Y

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS	4
3.2 ÓLEOS VEGETAIS NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	4
3.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	7
3.3.1 MICROEMULSÃO.....	7
3.3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO	8
3.3.3 CRAQUEAMENTO.....	8
3.3.3.1 CRAQUEAMENTO TÉRMICO.....	10
3.3.3.2 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO.....	13
3.4.1 FRAÇÕES DESTILADAS	20
3.4.2 ACIDEZ DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO E FRAÇÕES.....	23
3.5 ADSORÇÃO	28
3.5.1 FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO	29
3.5.2 ADORVENTE.....	33
3.5.2.1 γ -ALUMINA	37
3.5.2.2 LAMA VERMELHA	39
3.5.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	42
3.5.3.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	43
3.5.3.1.1 CINÉTICA DE PSEUDO 1ª ORDEM	45
3.5.3.1.2 CINÉTICA DE PSEUDO 2ª ORDEM	45
3.5.3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	46
3.5.3.2.1 ISOTERMAS DE LANGMUIR.....	50
3.5.3.2.2 ISOTERMAS DE FREUNDLICH.....	52
3.5.4 ADSORÇÃO LÍQUIDA	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 MATERIAIS	56
4.1.1 ADSORVENTES	56

4.2.1.1 ALUMINA	56
4.2.1.2 LAMA VERMELHA	56
4.1.2 FRAÇÕES DESTILADAS	56
4.2 MÉTODOS	57
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS LÍQUIDAS	57
4.2.1.1 ÍNDICE DE ACIDEZ.....	57
4.2.1.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	58
4.2.2 PREPARO DOS ADSORVENTES	59
4.2.2.1 ALUMINA	59
4.2.2.2 LAMA VERMELHA	59
4.2.2.2.1 LAVAGEM	59
4.2.2.2.2 ATIVAÇÃO TÉRMICA	59
4.2.2.2.3 ATIVAÇÃO QUÍMICA.....	60
4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	60
4.2.3.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	60
4.2.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	61
4.2.3.3 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO E VOLUME TOTAL DE POROS	61
4.2.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	64
5.1.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	64
5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DR-X)	69
5.1.3 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO E VOLUME TOTAL DE POROS	72
5.1.3.1 ALUMINA	72
5.1.3.2 LAMA VERMELHA	76
5.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	87
5.2.1 ENSAIOS CINÉTICOS	87
5.2.1.1 TEMPO DE EQUILÍBRO.....	88
5.2.1.2. EFEITO DA PORCENTAGEM DE ADSORVENTE.....	90
5.2.1.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HCl.....	92

5.2.1.4. EFEITO DO TIPO DE ADSORVENTE.....	94
5.2.2 ESTUDOS CINÉTICOS	96
5.2.2.1 CINÉTICA DE PSEUDO – 1ª ORDEM.....	96
5.2.2.2 CINÉTICA DE PSEUDO – 2ª ORDEM.....	100
5.2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	104
5.3 AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS ADSORVENTES	109
5.4 AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DO PROCESSO	110
6. CONCLUSÕES.....	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
<i>ANEXOS</i>	140
ANEXO A	141
ANEXO B	151
ANEXO C	160
ANEXO D	167

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, existe um crescente interesse da sociedade mundial por fontes de energia renováveis, principalmente aquelas que contribuem para reduzir a emissão de gases na atmosfera que causem o efeito estufa e as possibilidades de chuva ácida, consequências das fontes tradicionais de energia fóssil. As elevadas emissões de gases de efeito estufa são a principal causa das mudanças climáticas globais (FELICI, 2008).

Craqueamento catalítico é uma via alternativa para a produção de biocombustíveis a partir de óleos vegetais e gorduras animais (HUA et al, 2008). No processo clássico de craqueamento de óleos vegetais, os triglicerídeos são transformados em moléculas de estrutura simples através do aquecimento a temperaturas acima de 350 °C, normalmente sob a ação de catalisadores. Os produtos obtidos são constituídos de carbono e hidrogênio, semelhantes aos hidrocarbonetos e olefinas presentes nos derivados de petróleo, com frações nas faixas do diesel, gasolina, e querosene (LHAMAS, 2013).

O bio-óleo obtido via craqueamento consiste de muitos contaminantes que são os responsáveis pelo baixo valor econômico dos produtos. O produto líquido também pode ser modificado, no sentido de apresentar propriedades próximas as dos combustíveis refinados, acrescentados em matérias-primas de petróleo ou podem conter substâncias químicas em concentrações recuperáveis econômicos (ISAHAK et al., 2012).

Uma desvantagem do processo de craqueamento de óleos vegetais é a acidez do produto líquido obtido, o que é devido principalmente à presença de ácidos graxos livres no produto. A presença de compostos oxigenados no bio-óleo é o principal problema que limita seu uso como fonte de combustível (ADJAYE & BAKHSHI, 1995a, 1995b; GUO et al, 2003; ZHANG et al, 2007). Visando a melhoria do produto líquido obtido, o Laboratório de Separações Térmicas (THERMTEK) da Universidade Federal do Pará vem estudando processos que tem como objetivo principal a desacidificação do produto obtido, entre eles, a adsorção.

Oasmaa et al. 2010, destaca em seu trabalho o uso do Índice de Acidez como um indicador de qualidade na estabilização de óleo de pirólise. Esta análise foi incluída como medida definitiva de ácido no óleo, usado na indústria de processamento de petróleo, com a crença de que sua redução seria um fator importante para facilitar o

tratamento de bio-óleo atualizado em refinarias de petróleo existentes para reduzir as importações de petróleo.

A redução do índice de acidez para abaixo de 5 é devido à diminuição de compostos carboxílicos presentes no óleo de pirólise. Assim, o índice de acidez se mostra como uma ferramenta básica para medir a acidez dos hidrocarbonetos. Porém, há poucos trabalhos na literatura aplicando esta metodologia para determinação da acidez de bio-óleos ou de suas frações destiladas (OASMAA et al., 2010).

Moléculas de fases fluidas, ou seja, gases, vapores, e líquidos, podem aderir à superfície dos sólidos ou de outras fases líquidas. Este fenômeno é chamado de adsorção (KELLER & STAUDT, 2005). Ela ocorre, em princípio, a qualquer temperatura e pressão, e para todas as espécies químicas conhecidas até agora (GREGG & SING, 1982; ROUQUEROL et al, 1999; RUTHVEN, 1984).

Vários estudos têm sido conduzidos para se determinar a quantidade de espécies adsorvidas sob condições determinadas (concentração e temperatura) ou a seletividade do processo de adsorção quando dois ou mais compostos adsorvíveis estão presentes na solução (SUZUKI, 1990; FOUST, 1980; RUTHVEN, 1994; GEANKOPLIS, 1993).

Frequentemente observa-se o equilíbrio dinâmico entre o número de moléculas, e as moléculas desorvidas num determinado intervalo de tempo. Uma situação deste tipo é chamada de equilíbrio da adsorção (DUONG, 1998; DABROWSKI, 2002; RUDZINSKI & PANCZYK, 2002).

Dependendo da força ou energia de interação pelo qual as moléculas ligam-se à superfície do adsorvente, pode-se distinguir duas formas de adsorção fisissorção e quimissorção (STEELE, 1974; ADAMSON & CAST, 1997).

O processo de adsorção é economicamente viável e produz um produto de alta qualidade. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo.

Neste trabalho será investigado o processo de desacidificação de frações destiladas obtidas via craqueamento termo-catalítico do óleo de palma. Foram realizados inicialmente experimentos de adsorção em sistema de batelada e em seguida foi determinado o índice de acidez das amostras, posteriormente foi realizada a Espectrometria de Infravermelho para que a mesma corroborasse com os resultados obtidos na determinação do índice de acidez.

1. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como principal objetivo a desacidificação de frações destiladas na faixa de destilação de gasolina e diesel obtidas via craqueamento termo-catalítico de óleo de palma.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Pré-tratamento e ativação dos materiais sólidos precursores dos adsorventes (Hidróxido de Alumínio e Lama Vermelha);
- Caracterização dos adsorventes (Alumina e Lama Vermelha);
- Caracterização físico-química das frações destiladas na faixa de destilação de gasolina e diesel obtidas via craqueamento termo-catalítico de óleo de palma;
- Montagem experimental dos testes de adsorção;
- Caracterização físico-química das frações destiladas de gasolina e diesel após a adsorção;
- Investigar a influência dos parâmetros de processo na cinética da adsorção;
- Investigar a influência do tipo de adsorvente na cinética da adsorção;
- Modelagem matemática da cinética da adsorção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

As suscetíveis crises do petróleo que se instauram nas últimas décadas, aliadas ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizaram a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo (POUSA et al, SUAREZ & MENEGHETTI, 2007). As pesquisas se concentraram no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007).

Com as diversas experiências vivenciadas pelas crises do petróleo surge o conceito de biocombustíveis que são combustíveis produzidos a partir da biomassa (matéria orgânica), isto é, a partir de fontes renováveis (CLERY, 2001 e LIMA, 2004).

A biomassa é um material vegetal orgânico que armazenou a energia solar na forma de energia química. As fontes mais conhecidas no mundo são cana-de-açúcar, milho, soja, semente de girassol, resíduos florestais e da agropecuária (bagaço de cana-de-açúcar, esterco), os óleos vegetais (buriti, babaçu, mamona, dendê, etc), os resíduos urbanos (aterro sanitário, lodo de esgoto) e alguns resíduos industriais (da indústria madeireira, de alimentos e bebidas, de papel e celulose, beneficiamento de grãos) (PETROBRAS, 2007).

No Brasil, a Lei 11.097/05 define biocombustíveis como “um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

3.2 ÓLEOS VEGETAIS NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

A biomassa tem atraído muita atenção nos últimos tempos, pois, se trata de uma fonte de energia renovável e sua utilização de forma sustentável não provoca danos ao meio ambiente. Dentre as fontes de biomassa prontamente disponíveis, os óleos vegetais têm sido largamente investigados como candidatos a programas de energia renovável (RAMOS, 2003).

Os óleos vegetais são substâncias líquidas de origem vegetal, insolúveis em água, solúveis em solventes orgânicos; e que consistem predominantemente por

combinação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol, resultando no triacilglicerol e mais três moléculas de água (LAWSON, 1985).

Conforme a espécie de oleaginosa há variações na composição química do óleo vegetal que são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (NETO et al, 2000) e os triglicerídeos são formados por moléculas derivadas da glicerina com diferentes tipos de ácidos graxos e eles são solúveis em água a temperaturas baixas e moderadas (MACHADO, 2009).

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, contendo o número de insaturações maior que o de saturações, conferindo-lhes menor ponto de fusão, sendo normalmente líquidos à temperatura ambiente (REDA & CARNEIRO, 2007).

Os óleos e as gorduras são compostos, predominantemente, por triglicerídeos. Quimicamente, os triglicerídeos ou triacilgliceróis são ésteres de ácidos graxos com glicerol. Os triacilgliceróis de óleos e gorduras contêm tipicamente diferentes tipos de ácidos graxos. Assim dependendo da composição em ácidos graxos do triacilglicerol o óleo ou gordura apresenta características peculiares (MORETO & FETT, 1998).

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares, que diferem no número de carbonos que constituem a sua cadeia e também na presença de insaturações (OLIVEIRA *et al*, 2008). Os ácidos graxos sem duplas ligações são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados ou poli-insaturados.

Os ácidos graxos são compostos que possuem como grupo funcional o ácido carboxílico. Os ácidos carboxílicos presentes nos óleos e gorduras contêm de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular e podem ser saturados ou insaturados. As insaturações podem variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros *cis*, especialmente nos óleos e gorduras naturais (ALLINGER et al, 1976). Os 3 ácidos graxos que compõem os triglicerídeos podem ser iguais ou diferentes, essa característica que diferencia um óleo de outro, assim como uma gordura de outra (NETO, 2000).

Os ácidos graxos ocorrem como substâncias livres e esterificadas, sendo a maior parte encontrada esterificada com o glicerol (Glicerídeo). Quanto maior o peso molecular do ácido graxo, maior o ponto de fusão. Os ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos, isso é devido à configuração *cis* da ligação dupla presente, interferir com a organização cristalina, reduzindo a atração de Van der Waals, entre as moléculas (ALLINGER et al, 1976).

Os triacilgliceróis formados, principalmente, por ácidos graxos saturados possuem pontos de fusão elevados e são sólidos à temperatura ambiente. São o que chamamos de gorduras. Os de grande proporção de ácidos graxos insaturados e poli-insaturados possuem pontos de fusão mais baixos e são comumente designados de óleos (MORETTO & FETT, 1998).

Os ácidos graxos de ocorrência natural nos óleos e gorduras possuem, em geral, uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal, característico dos ácidos orgânicos, o grupo carboxila (SOLOMONS, 1996).

Os ácidos graxos mais comuns na composição química dos óleos vegetais são o ácido palmítico, oléico e linoleico. O primeiro é encontrado em proporções que variam entre 40 a 50% da composição em ácidos graxos dos óleos provenientes dos frutos de certas espécies de palmeiras, como o óleo de palma (*Elaeis guineensis*, Jacq). Já o óleo de soja apresenta em sua composição, o ácido oléico e linoléico como os ácidos graxos mais abundantes (COSTA NETO et al, 2000).

Ácidos graxos diferem entre si, basicamente, pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e posição das ligações insaturadas. Estas diferenças na estrutura química influenciam diretamente nas propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras. Estes ácidos são divididos em saturados, insaturados e incomuns. Estes últimos apresentam um número ímpar de átomos de carbono, como o caso do ácido margárico e outros de estruturas mais complexas (HARTMAN & ESTEVES, 1982). A Tabela 3.1 apresenta as fórmulas químicas e nomenclaturas dos ácidos graxos mais comuns (BARNWAL e SHARMA, 2005).

Tabela 3. 1 - Ácidos graxos mais comuns nos óleos vegetais (BARNWAL e SHARMA, 2005)

Ácido Graxo	Nomenclatura	Nº de átomos de Carbono/Insaturações	Fórmula química
Láurico	Dodecanóico	12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Estearico	Octadecanóico	18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Arachidico	Eicosenóico	20:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Lignocericico	Tetracosanóico	24:0	C ₂₄ H ₄₄ O ₂
Oléico	Cis-9-Octadecanóico	18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Linoleico	Cis-9, Cis-12-Octadecadienóico	18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
Linolenico	Cis-9, Cis-12, Cis-15-Octadecatrienóico	18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂
Euricico	Cis-13-Docosanóico	22:1	C ₂₂ H ₄₂ O ₂

Outras substâncias encontradas em óleos e gorduras são os fosfolipídios e substâncias insaponificáveis. Os fosfolipídios são estruturas formadas por moléculas de ácidos graxos e fosfatos ligados à molécula de glicerol. Já os insaponificáveis são compostos por ceras, hidrocarbonetos, pigmentos, álcoois alifáticos, antioxidantes como os tocoferóis e esteróis (LAGO, 1997).

3.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Mediante a busca por inovação e ratificação de metodologias de síntese dos biocombustíveis, etanol, biodiesel, biogás, h-bio, bio-óleo e produto líquido orgânico, vêm sendo desenvolvidas tecnologias, as quais utilizam fontes renováveis encontradas na natureza como óleos e gorduras vegetais, gorduras animais, polímeros (polietileno e polipropileno), óleos residuais entre outros (SANTOS, 2013).

Reações como a “esterificação, transesterificação, fermentação e transformações térmicas também conhecidas como craqueamento ou pirólise” são exemplos de tecnologias aplicadas atualmente para a obtenção de energia proveniente de fontes renováveis (SANTOS, 2011).

Os processos primários de produção de biodiesel e similares a partir de óleos e gorduras, sejam em escala de laboratório ou industrialmente, envolvem basicamente três processos (HANK-JOO et al, 2004): micro emulsões, transesterificação e craqueamento.

3.3.1 MICROEMULSÃO

Microemulsão é definida como uma dispersão coloidal em equilíbrio de microestruturas fluidas e opticamente isotrópicas com dimensões da ordem de 1 a 150 nm, formadas por dois líquidos normalmente imiscíveis e por um ou mais anfífilos iônicos ou não-iônicos. São termodinamicamente estáveis e translúcidas (MA & HANNA, 1999).

Microemulsões podem ser feitas com óleos vegetais, um éster e um dispersante (cosolvente), ou com óleos vegetais, um álcool e um surfactante, com ou sem diesel de petróleo. Solvente como metanol, etanol e 1-butanol podem ser utilizados. Testes com micro emulsões em motores inviabilizaram o seu uso devido à ocorrência de depósitos de carbono e combustão incompleta (SRIVASTAVA & PRASAD, 2000).

3.3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a reação de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool para formar um éster e glicerol. Um catalisador geralmente é empregado para aumentar a taxa e o rendimento da reação. Devido à reversibilidade da reação, excesso de álcool geralmente é utilizado para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos. A relação estequiométrica é de 1 mol de triacilglicerol e 3 mols de álcool. Este processo é largamente utilizado para produção de biodiesel (MA & HANNA, 1999; MEHER et al, 2006; SRIVASTAVA & PRASAD, 2000).

O processo global é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis em que são formados di- e monoacilgliceróis como intermediários (SCHUCHARDT *et al*, 1998).

Entre os álcoois que podem ser usados na transesterificação estão o metanol, etanol, propanol, butanol. Metanol e etanol são os mais frequentemente utilizados, especialmente o metanol, que por apresentar vantagens físicas e químicas, como cadeia carbônica curta e polaridade, quando comparado com o etanol, o que faz reagir mais rapidamente com os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais (MA & HANNA, 1999).

Entretanto o uso do metanol apresenta algumas desvantagens como a alta toxicidade e o fato de ser usualmente obtido a partir do petróleo. Se metanol ou etanol forem utilizados, os processos podem então ser chamados de metanólise (MEHER et al, 2006) e etanólise (ENCIMAR et al, 2007), respectivamente.

A reação de transesterificação de triglicerídeos produz uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes de cadeia linear e glicerol como coproduto.

3.3.3 CRAQUEAMENTO

O processo de craqueamento consiste na decomposição térmica de materiais orgânicos na presença de calor e ausência de ar. O craqueamento é um método utilizado para a produção de combustíveis líquidos e sólidos transformando moléculas de cadeias carbônicas maiores e mais complexas em moléculas mais simples e leves, com o objetivo de aumentar a proporção dos produtos mais voláteis constituintes do petróleo (SPEIGHT, 2008).

Suarez et al. (2007) define que o craqueamento de óleos vegetais consiste na quebra das moléculas em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores. Os produtos formados nesta reação são hidrocarbonetos muito semelhantes aos do petróleo, além de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos.

No processo de craqueamento térmico ou termo-catalítico de óleos e gorduras, os triglicerídeos são inicialmente decompostos em derivados do glicerol e ácidos graxos. Por sua vez, estes são transformados em hidrocarbonetos e a partir deste ponto o subsequente craqueamento destes hidrocarbonetos é similar ao craqueamento de frações de petróleo (SANTOS et al, 1998).

O mecanismo reacional do craqueamento de óleos e gorduras foi inicialmente proposto por Chang (1947) e confirmado, mais recentemente, por Gusmão (1989). Nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos. Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos (GUSMÃO, 1989).

Os chineses Chang e Wan propuseram o primeiro mecanismo reacional para a decomposição térmica de triacilglicerídeos, este mecanismo baseia-se em 16 etapas de reações, entre elas temos a decomposição dos triacilglicerídeos, decomposição dos ácidos graxos, cetenos e aldeídos, alquilação, aromatização e isomerização de parafinas e polimerização de olefinas.

A utilização de craqueamento é notória desde a primeira e a segunda guerra mundial, onde devido à falta de óleo diesel no mercado internacional utilizavam-se dessa rota para obtenção de combustíveis (HANNA, 1999; DEMIRBAS, 2003).

A primeira pirólise de óleo vegetal foi realizada em uma tentativa de sintetizar o petróleo a partir desta matéria prima. Este processo foi testado no início do século XX, chegando a ser usado para o suprimento de combustíveis líquidos durante a década de 1940 na China. A partir da 1ª Guerra, estudos sobre a pirólise térmica e catalítica têm sido realizados para se obter produtos adequados que podem ser utilizados como combustíveis (SANTANA, 2010).

O craqueamento de óleos tem sido investigado há mais de 100 anos, especialmente em áreas do mundo onde há falta de depósitos de petróleo (MA & HANNA, 1999). As primeiras tentativas de produção de hidrocarbonetos pela degradação química de óleos vegetais ou gorduras animais foram realizadas, em 1888 com os trabalhos de Engler e Seidner sobre craqueamento térmico de óleos vegetais, em

temperaturas próximas a 900°C, sob uma pressão entre 4 e 10 atm. Os pesquisadores encontraram hidrocarbonetos alcanos, alcenos e aromáticos no produto destilado. Este trabalho serviu para sustentar a hipótese da origem orgânica do petróleo (MORAES, 1982).

Desde o final da década de 70, pesquisas vêm sendo desenvolvidas no IME, visando o uso de óleos vegetais como fonte renovável de energia. A princípio, foram pesquisados vários óleos vegetais, onde foi evidenciada a necessidade da pré-hidrogenação do óleo, para aumentar o rendimento em hidrocarbonetos na faixa do diesel. Entretanto, no estudo da acidez de catalisadores sólidos, foram comparados catalisadores ácidos de Brønsted e Lewis suportados, de diferentes forças ácidas. Utilizou-se além do óleo de soja não hidrogenado, o de babaçu, o de pinhão-manso e bravo. Paralelamente, foram estudados ácidos carboxílicos, como composto modelo e a reforma de óleo vegetal sobre catalisadores ácidos suportados e à base de nióbio, zeólitas modificadas ou não por terras raras, visando aumentar o rendimento em biocombustível (GONZALEZ et al, 2008).

Na Universidade Federal do Pará, o Grupo de Separações Térmicas (THERMTEK) vem desenvolvendo diversos trabalhos que tem como escopo o craqueamento de oleaginosas de origem amazônica, além de operações que melhorem a qualidade do produto obtido.

O craqueamento de óleos vegetais, dependendo da matéria prima, produz um biocombustível que atende as especificações do óleo diesel no Brasil (resolução ANP 15 de 17 de Julho de 2006) o que possibilita o uso direto desses combustíveis em motor diesel (RIBEIRO et al, 2004).

O estudo da conversão de óleos vegetais em hidrocarbonetos via craqueamento, é uma possibilidade promissora para a obtenção de combustíveis líquidos alternativos. Este processo apresenta uma vantagem importante: a composição química das misturas de hidrocarbonetos obtidos é próxima daquela dos derivados do petróleo, permitindo utilizar uma tecnologia já disponível nas indústrias de petróleo, não onerando o país com investimentos dispendiosos (BENEDITO et al, 2000).

3.3.3.1 CRAQUEAMENTO TÉRMICO

A pirólise ou craqueamento térmico é a conversão dos óleos e gorduras em uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes à do óleo diesel.

Esse processo ocorre por meio da quebra das moléculas de óleos e gorduras através do aquecimento da substância, na ausência de ar ou oxigênio, em temperaturas superiores a 450°C (HANNA, 1999). Nesse processo, o efeito térmico é o único responsável pela quebra das cadeias carbônicas dos triésteres presentes inicialmente, resultando em uma mistura de compostos constituída principalmente de hidrocarbonetos, e em menor quantidade, de compostos oxigenados (PRADO & ANTONIOSI FILHO, 2009).

Durante o processo de craqueamento, com o aumento da temperatura, a agitação das partículas do sistema tende a aumentar assim como a vibração das diversas ligações químicas ali presentes. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química supera a energia potencial que os mantém unidos, dá-se início ao processo de degradação térmica conhecida como craqueamento de triacilglicerídeos (FARIA et al, 2002; LIMA et al, 2004). Ao atingir a temperatura aproximada de 400 °C, a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais iniciam seu processo de degradação, marcadas pela quebra das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídeo que está sendo utilizado (ADEBANJO et al, 2005; QUIRINO, 2006).

Segundo Suarez (2006), a decomposição térmica de triglicerídeos pode produzir compostos, como alcanos, alquenos, alcadienos, aromáticos, ácidos carboxílicos, além de monóxido e dióxido de carbono e água (Figura 3.1).

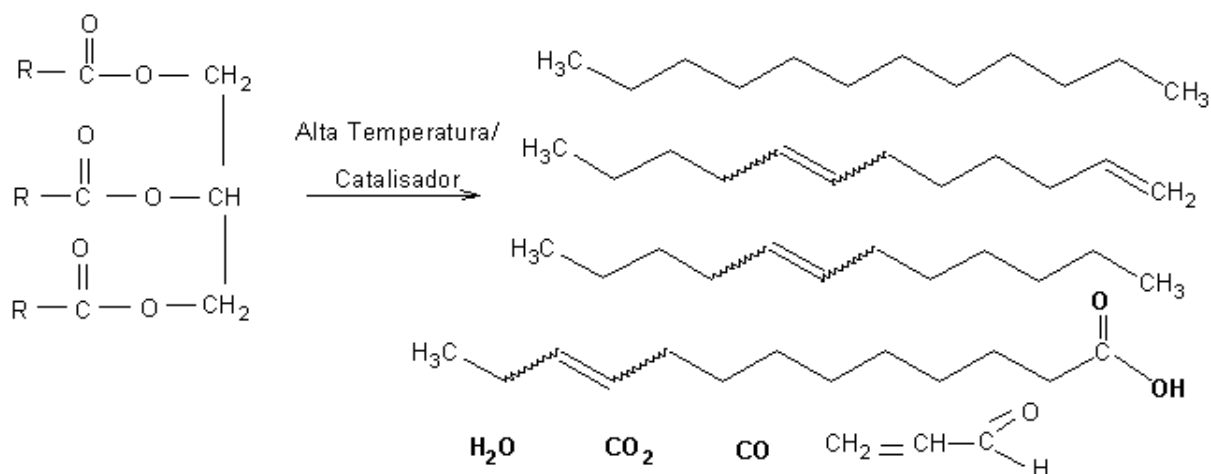


Figura 3.1: Craqueamento de um Triglicerídeo

Fonte: Adaptado de Suarez, 2006.

As substâncias obtidas após a pirólise possuem quatro fases distintas: gasosa, líquido orgânico, aquosa e coque (WILLIAMS & HORNE, 1995). A fração identificada como líquido orgânico obtida da decomposição do óleo vegetal possui propriedades semelhantes ao combustível diesel (SRIVASTAVA & PRASAD, 2000).

Vários trabalhos de craqueamento térmico foram realizados usando diferentes tipos de matérias-primas como óleo de tungue (CHANG & WAN, 1947); óleo de pequi e babaçu (ALENCAR *et al.*, 1983); óleo de girassol e soja (SCHWAB *et al.*, 1988); óleo de canola (IDEM *et al.*, 1996); óleo da fruta de macaúba (FORTES *et al.*, 1999); óleo de colza (SENSOZ *et al.*, 2000); óleo de mamona e palma (LIMA *et al.*, 2004); banha de porco (ADEBANJO *et al.*, 2005); óleo de canola (SADRAMELI & GREEN, 2006); óleo de palma (ROCHA *et al.*, 2007) e sebo bovino, borra de soja, gordura de aves (SANTOS *et al.*, 2010).

Lima *et al.* (2004) realizaram o craqueamento térmico dos óleos de soja, mamona e palma, na faixa de temperatura de 350-400 °C. Os produtos obtidos foram destilados de acordo com a temperatura de destilação das frações de petróleo, após a destilação os produtos foram separados em frações destiladas que apresentassem propriedades físico-químicas semelhantes com as especificadas para combustíveis fosseis. Os produtos obtidos nos diferentes experimentos de craqueamento térmico apresentaram em sua composição química, alcanos, alcenos, alcadienos e ácidos carboxílicos. Os produtos do craqueamento térmico do óleo de mamona apresentaram maior rendimento da fração pesada e maior percentual de ácidos graxos.

Wiggers (2007) realizou experimentos de craqueamento térmico de óleo de soja degomado e óleo de fritura, avaliando tecnicamente a produção de biocombustíveis. Os experimentos realizados a 525°C obteve produtos semelhantes às frações de gasolina e de óleo diesel de petróleo. As amostras do produto líquido orgânico foram analisadas mostrando que existem diferentes pontos de ebulição para uma determinada faixa de temperatura para cada combustível.

Santos *et al.* (2010), estudaram o craqueamento térmico de resíduos industriais (borra de soja, sebo bovino e os resíduos da indústria de aves. Em todos os experimentos, foram obtidas misturas de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. O produto líquido obtido foi então destilados, obtendo-se como produto compostos orgânicos na faixa do diesel, os quais foram caracterizados, mostrando a presença de olefinas, parafinas, ácidos carboxílicos e ésteres. As características físico-químicas dos produtos combustíveis foram determinadas usando métodos ASTM combinados com as

especificações brasileiros para o gasóleo. Os biocombustíveis obtidos foram, principalmente, compostos por hidrocarbonetos com propriedades físico-químicas que corresponderam aos parâmetros especificados para o combustível diesel brasileiro. Em alguns casos, os parâmetros foram melhores do que os especificados pela legislação brasileira, como por exemplo, o índice de cetano.

Biswas e Sharma (2013) estudaram a cinética do craqueamento térmico do óleo de pinhão manso utilizando análise termogravimétrica em diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C.min⁻¹), sob fluxo de nitrogênio, a partir da temperatura ambiente até 800 °C. Os autores também realizaram o craqueamento do óleo de pinhão manso em um reator descontínuo, nas temperaturas de 300, 350 e 375 °C. Os dois métodos revelaram que existe uma conversão completa do óleo de pinhão manso.

Os resultados da análise termogravimétrica mostraram que ocorreram perdas de massas, a partir de 220°C, a qual é devido à perda de água presente no óleo e outra entre 350 e 480 °C a qual é atribuída a degradação do óleo vegetal. Os resultados do craqueamento térmico do óleo de pinhão manso indicaram que a partir da temperatura de 375 °C começa a acontecer o processo de transformação do óleo em produto líquido. O rendimento máximo em produto líquido orgânico foi de 73%.

Embora, o processo de craqueamento envolva uma dispendiosa utilização de temperatura é uma forma de obtenção de biodiesel, óleo diesel e outros de maneira simples (SUAREZ, 2006). É válido dizer que a ausência de catalisador permite a presença de compostos oxigenados indesejáveis no produto, aumentando ligeiramente a acidez deste (RODRIGUES, 2007).

3.3.1.2 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO

O uso de apenas altas temperaturas para realizar o craqueamento apresenta a grande desvantagem que é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, tornando o produto final levemente ácido. Para alterar a seletividade dos produtos da pirólise de triglicerídeos, além da variação da temperatura, diferentes estratégias têm sido adotadas, entre elas a principal é o uso de catalisadores heterogêneos (Da ROCHA FILHO, 1992).

No craqueamento termo-catalítico de triglicerídeos, comumente chamado de pirólise catalítica, quando o catalisador utilizado é um sólido, ocorre a pirólise da biomassa seguida da conversão dos vapores pelo catalisador. Com o desenvolvimento do melhor contato entre o catalisador e a biomassa, por exemplo, pela impregnação com

ácido ou base que alterem a rota de degradação da biomassa, estaria se aproximando de um processo de pirólise catalítica ou craqueamento termo-catalítico (SILVA, 2011).

No craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais ou gorduras animais, as moléculas dos triglicerídeos decompõem-se em ácidos graxos, sendo que o subsequente craqueamento destes resulta em uma mistura de hidrocarbonetos com características físico-químicas similares aos derivados do petróleo (ACIKGOZ *et al.* 2004).

O processo de craqueamento termo-catalítico geralmente é realizado utilizando-se catalisadores sólidos ácidos com boa seletividade e tamanho de poro apropriado (NGO, 2010). Nas reações de craqueamento catalítico via ácida, os catalisadores mais estudados são as zeólitas com destaque para a HZSM-5. Esta zeólita apresenta grande número de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted e alta seletividade para a formação de hidrocarbonetos lineares de cadeia curta, cíclicos alifáticos e aromáticos, diminuindo a quantidade de resíduos formados e aumentando conseqüentemente o rendimento em produtos líquidos, principalmente aromáticos na faixa de temperatura da gasolina (MAHER *et al.* 2007).

A utilização de catalisadores permite a remoção dos produtos oxigenados diminuindo a acidez do produto final. O uso de catalisadores em processos de obtenção de biocombustíveis a partir de óleos e gorduras pode resultar no aperfeiçoamento do tempo da reação química e na formação de maiores alíquotas dos produtos desejados, por meio da seletividade química inerente a cada tipo de catalisador (VONGHIA *et al.*, 1995; CHARUSIRI & VITIDSANT, 2005).

Diversos catalisadores têm sido estudados para a produção de hidrocarbonetos a partir de óleos vegetais e gorduras animais, entre os quais destacam-se os argilominerais, tais como, as zeólitas, bentonitas, aluminossilicatos e sílica ativada (SUAREZ *et al.*, 2004).

Para alguns autores, o craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais e gorduras animais ocorrem em duas etapas sucessivas e distintas, como mostrado nas Figuras 3.2 e 3.3.

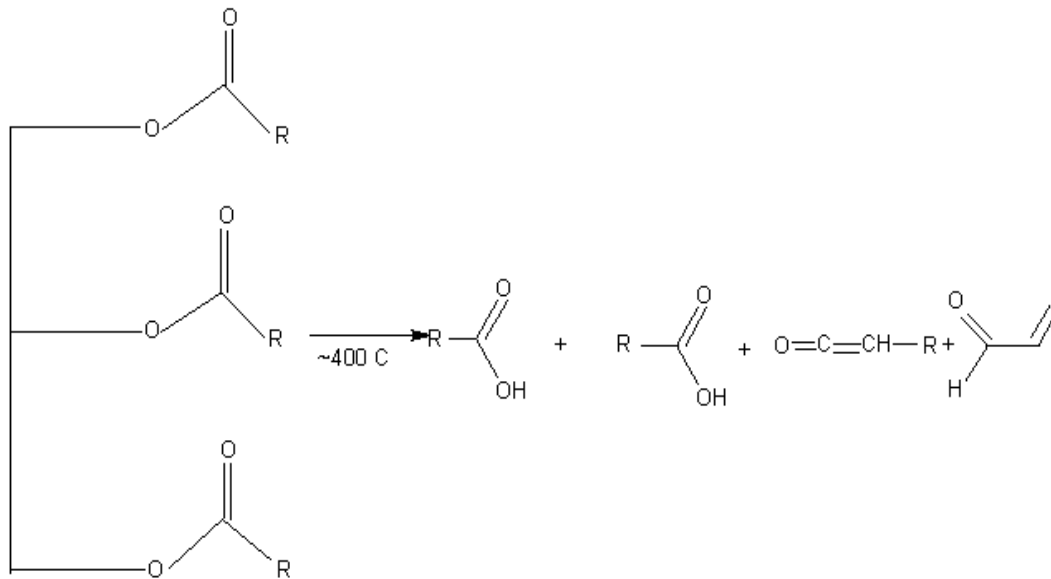


Figura 3.2: Reação global para o craqueamento primário

Fonte: (Lhamas, 2013)

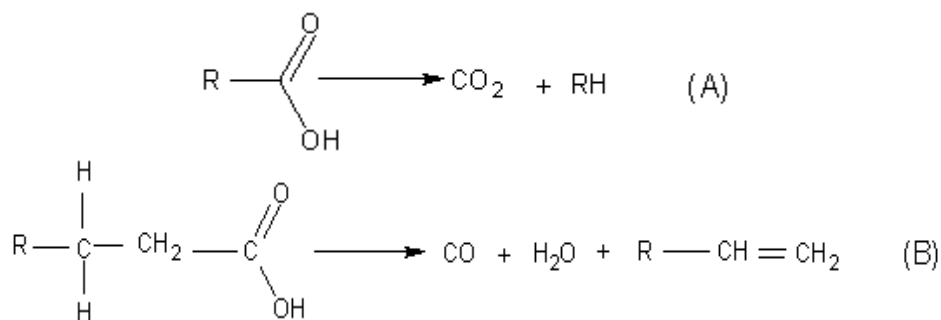


Figura 3.3: Desoxigenação de ácidos carboxílicos: (A) Descarboxilação e (B) Descarboxilação

Fonte: (Quirino, 2006)

Na primeira etapa, conhecida como craqueamento primário, ocorre a decomposição das moléculas dos triglicerídeos produzindo principalmente ácidos carboxílicos, enquanto na segunda etapa, denominada de craqueamento secundário, acontece a degradação dos ácidos graxos produzidos na primeira etapa, essa degradação pode ocorrer através de duas reações: a descarboxilação e a descarboxilação (QUIRINO, 2006).

Na primeira reação são formados alcanos e dióxido de carbono, na segunda reação ocorre a formação de alenos, água e monóxido de carbono. Assim, ao fim das duas etapas de craqueamento temos a formação de uma mistura de hidrocarbonetos com

propriedades similares aos produtos do petróleo (CHANG & WAN, 1947; ALENCAR *et al.*, 1983; IDEM *et al.*, 1996). Experimentalmente, verificou-se, por meio da composição dos produtos finais, que os dois mecanismos acontecem simultaneamente durante um processo simples de pirólise, mas que a presença de catalisadores pode favorecer uma determinada rota (QUIRINO, 2006).

Os estudos sobre os mecanismos reacionais mostram a complexidade do craqueamento de óleos vegetais e gorduras animais e os produtos formados. Este fato deve-se a variedade de estruturas dos triglicerídeos e das várias possibilidades de reações sucessivas que podem ocorrer, dependendo das condições operacionais utilizadas e as características físico-químicas do catalisador empregado (PRADO & ANTONIOSI FILHO, 2009).

Tamunaidu e Bathia (2007), em seu trabalho estudaram a produção de frações de gasolina via craqueamento termo-catalítico de óleo de palma utilizando zeólita (REY) como catalisador. A temperatura de craqueamento foi na faixa de 400-500 °C. O craqueamento termo-catalítico do óleo de palma obteve produto líquido orgânico (PLO), gás, coque e água. Sendo muito pequena a quantidade de coque formada.

Os resultados mostram que a conversão do óleo de palma aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de residência, variando de 55 a 94%, sendo os melhores resultados obtidos à temperatura de 500 °C obtendo ao final do processo uma conversão de 93,5%. Para o rendimento em fração de gasolina, os melhores valores foram de 59.1% à temperatura de 450 °C e razão de catalisador/óleo de 6 g/g.

Li *et al.*, (2009), em seu trabalho estudaram o craqueamento termo-catalítico do óleo de semente de algodão, utilizando uma mistura de LK-98 e CHZ-4 como catalisador. A temperatura de reação foi 400-500°C. O craqueamento termo-catalítico do óleo de semente de algodão teve como produtos, Produto Líquido Orgânico (PLO), gás, coque e água.

O rendimento em produtos gasosos alcançou o maior valor de 28.8% a 500 °C, razão de catalisador/óleo de 10 g/g. O rendimento em combustíveis leves (faixa de 360 °C) diminuiu com o aumento da razão catalisador/óleo de 6 para 10 g/g. Os combustíveis leves diminuíram significativamente com a temperatura indicando que uma maior fração de combustíveis leves foi convertida em gás e coque.

Para o rendimento em frações de gasolina que era o maior interesse do trabalho, houve um aumento de 25.1% a 400 °C para 33.7% a 500 °C, mas diminuiu com o tempo de residência de 50 para 90 segundos. O melhor valor de fração de gasolina de 33.7%

foi alcançado a 500 °C, razão de catalisador/óleo de 10 g/g e tempo de residência de 50 segundos.

Mota et al (2014), estudaram o craqueamento termo-catalítico do óleo de palma, utilizando carbonato de sódio (Na_2CO_3) como catalisador. A temperatura de reação foi de 450 °C. O craqueamento termo-catalítico do óleo de palma obteve como produtos, Produto Líquido Orgânico (PLO), gás, coque e água. O produto líquido orgânico (PLO) obtido no craqueamento foi destilado na faixa de temperatura de 235-306 °C, em uma coluna Vigroux, com três fases, a fim de se obter frações de óleo diesel como (diesel verde).

Os resultados mostraram que o rendimento em PLO foi de 66%. O rendimento obtido na destilação fracionada de PLO foi de 16,39% em fração de diesel verde. As análises físico-químicas mostraram que o PLO produzido apresentou índice de acidez de 1,02 mg de KOH/g, valor de éster de 13,33 mg KOH/g, valor de saponificação Valor de 14,35 mg KOH/g e Viscosidade Cinemática 2,02 mm²/s. A análise cromatográfica mostrou que o diesel verde era composto por 91,38% de hidrocarbonetos, e 8,62% de compostos oxigenados.

3.4 PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO

O produto líquido de pirólise de biomassa, conhecido como bio-óleo ou ainda Produto Líquido Orgânico, é uma mistura complexa de várias centenas de compostos orgânicos que exibem uma vasta gama de funcionalidade química (BRIDGWATER, 2003). O bio-óleo é um líquido orgânico viscoso, castanho escuro, e apresenta compostos altamente oxigenados (ZILNIK & JAZBINSEK, 2011). É uma mistura complexa de compostos oxigenados com uma quantidade significativa de água, originada pela humidade da biomassa e das reações, podendo conter ainda pequenas partículas de carvão e metais alcalinos dissolvidos provenientes das cinzas. A sua composição depende do tipo de biomassa, das condições de processo, do equipamento e da eficiência na separação do carvão e na condensação (BRIDGWATER, 2003; FAHMI et al., 2007).

Os produtos obtidos a partir de craqueamento incluem gás, produto líquido orgânico, água e coque. O produto líquido orgânico obtido através do craqueamento de diferentes biomassas revelou conter 5-10% de ácidos orgânicos, 5-20% de aldeídos e

hidroxialdeídos, 0-10% de cetonas e hidroxicetonas, 20-30% de fenólicos, e 15-30% de água (SUKHBAATAR *et al.*, 2009).

Quando o craqueamento é apenas térmico, o produto líquido orgânico apresenta um elevado índice acidez em decorrência da grande quantidade de ácidos graxos livres que não sofreram desoxigenação no craqueamento secundário (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006; PRADO & ANTONIOSI FILHO, 2009).

O craqueamento termo-catalítico de biomassa é uma das tecnologias promissoras que melhoram a compatibilidade de bio-óleos com abastecimentos das refinarias de petróleo. Esta técnica tem sido extensivamente estudada por mais de 20 anos, e tem demonstrado sucesso na conversão de biomassa em combustível menos oxigenado (BRIDGWATER, 2012).

O uso de catalisadores para craqueamento térmico de óleo vegetal oferece a vantagem de menor temperatura de reação, maior taxa de conversão, menor tempo de residência e de melhor qualidade do produto obtido (ONG & BHATIA, 2010).

Yigezu e Muthukumar (2014), testaram o potencial de utilização de óxidos metálicos para o craqueamento termo-catalítico de óleo vegetal sobre a conversão e a distribuição do produto. Os produtos líquidos orgânicos (PLOs) obtidos foram destilados em quatro componentes principais com base na sua temperatura de destilação (TD): $TD < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ = hidrocarboneto leve; $80\text{ }^{\circ}\text{C} \leq$ gasolina $< 140\text{ }^{\circ}\text{C}$; $140\text{ }^{\circ}\text{C} \leq$ querosene $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; e óleo pesado $\geq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A conversão máxima de PLO foi de 87,6% utilizando V_2O_5 como catalisador na temperatura de reação de $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 40 minutos de tempo de residência. A conversão mínima foi de 55,1% com MoO_3 como catalisador a um tempo de residência de 30 minutos e $390\text{ }^{\circ}\text{C}$. A análise CG-MS indicou a formação de ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos e cetonas.

As propriedades físico-químicas dos PLOs apresentaram-se dentro dos limites de especificações D6751 da ASTM para o biodiesel padrão (B100). A densidade mínima observada foi de $864,8\text{ kg/m}^3$, enquanto que a máxima foi $883,1\text{ kg/m}^3$ a $15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estes valores correspondem estreitamente com a ASTM D6751 valores (B100). Os valores de viscosidade foram $3,19\text{-}4,23\text{ mm}^3/\text{s}$. Para os experimentos utilizando como catalisador Co_3O_4 , KOH e ZnO, a viscosidade cinemática dos PLOs diminuiu a medida que a temperatura de craqueamento foi aumentada. Por outro lado, a viscosidade cinemática diminuiu quando se aumentou a temperatura para MoO_3 , NiO e V_2O_5 .

Já para o rendimento das frações destiladas, a quantidade máxima correspondente à faixa de destilação de hidrocarbonetos leves (18,73%) foi obtida quando o óleo foi craqueado a 320 °C com MoO_3 , para a faixa de destilação da gasolina (33,62%) foi obtida usando catalisadores de V_2O_5 em 320 °C. Utilizando o catalisador de NiO a 350 °C houve produção máxima de produtos na faixa de destilação de querosene (24,91%), a fração de óleo pesado (90,93%) foi máxima quando nenhum catalisador foi utilizado em 350 °C. As distribuições de produtos destilados foram distintas para os diferentes catalisadores utilizados.

Ertas e Hakki Alma (2010), estudaram a pirólise do resíduo de extração da folha de louro (*Laurus nobilis* L.) sob diferentes condições em um reator de leito fixo com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . As propriedades básicas de combustível do bio-óleo foram investigadas de acordo com as normas ASTM.

A densidade do bio-óleo foi de 1133 kg m^{-3} , apresentando-se relativamente mais elevada que a do combustível diesel (854 kg m^{-3}). O bio-óleo foi produzido sob condições que proporcionassem um produto final com baixo teor de água, neste caso o produto obtido não apresentou água. A viscosidade cinemática do bio-óleo (61 cSt) foi mais elevada do que a de No. 2 diesel. A qualidade do bio-óleo analisado foi menor do que o diesel devido ao alto teor de oxigênio, o qual interfere na estabilidade do bio-óleo e baixo teor de carbono e hidrogênio. A acidez do bio-óleo apresentou um pH na faixa de 2-4 o que foi atribuído ao teor de ácidos presentes no bio-óleo (7-12%).

A curva de destilação do bio-óleo foi simulada e mostrou que na faixa de 240-310 °C o bio-óleo apresentou frações na faixa de destilação de diesel e querosene, e pode ser usado como combustível, quando misturado com produtos comerciais de petróleo. As caracterizações (FTIR e GC-MS) do bio-óleo e de suas frações mostraram que o bio-óleo pode ser usado de forma eficiente, como combustíveis para transportes.

Agblevor et al. (2010), estudaram o craqueamento termo-catalítico de Choupo, utilizando HZSM-5 como catalisador para obter bio-óleos estáveis e assim eliminar possíveis etapas secundárias de estabilização. Os experimentos foram realizados em reator de leito fluidizado, com temperatura média de 450 °C. As propriedades físico-químicas dos bio-óleos estão apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3. 2 - Propriedades dos Bio-óleos (AGBLEVOR et al, 2010)

Propriedade	Bio-óleo	Bio-óleo Fracionado
Viscosidade (cP) a 40 °C	56,27	11,24
Teor de umidade (%)	23,74	8,59
pH	2,53	3,53
Densidade (g/cm³)	1,216	1,116
Índice de Acidez (mg KOH/g de óleo)	91,05	41,01

Os bio-óleos apresentaram teor de umidade relativamente elevado além de pH ácido. O índice de acidez para o bio-óleo fracionado foi muito menor do que para o bio-óleo (Tabela 2.3). O valor da viscosidade para o bio-óleo fracionado (11,2 cP) foi mais baixa do que para o bio-óleo (56,2 cP). Os bio-óleos apresentaram aumento linear da viscosidade com o tempo de armazenamento o que está diretamente ligado a estabilidade dos bio-óleos (DIEBOLD, 2000).

O valor da acidez do produto líquido orgânico é geralmente elevado, devido à presença de ácidos carboxílicos, tais como ácido fórmico e ácido acético (AGBLEVOR 1995; DIEBOLD & BRIDGWATER, 2002). No entanto, os compostos fenólicos também podem aumentar a acidez de bio-óleos. A forte acidez pode corroer componentes tubulações e queimadores (WRIGHT et al., 2008). A corrosividade do produto líquido orgânico é mais severa quando o teor de água é alto e também quando o mesmo é usado às altas temperaturas (CZERNIS, 1999). A remoção destes ácidos orgânicos é uma alternativa para diminuir a corrosividade do produto líquido orgânico.

Além disso, é importante ressaltar que a remoção de ácidos carboxílicos a partir de bio-óleos não garante valores de pH mais elevados. Assim, a fração de outros compostos que contribuem para a acidez, como por exemplo fenóis (ácidos fracos) teria que ser diminuída consideravelmente, para alcançar números mais baixos de valores de índice de acidez (MANTE & AGBLEVOR, 2014).

3.4.1 FRAÇÕES DESTILADAS

O produto líquido orgânico oriundo do craqueamento de triglicerídeos contém hidrocarbonetos distribuídos nas faixas de temperatura de destilação da gasolina, querosene e do diesel do petróleo (LIMA *et al.*, 2004; PRADO & ANTONIOSI FILHO, 2009). As referidas frações obtidas a partir do PLO também apresentam propriedades

químicas e físicas bem próximas dos combustíveis de origem fóssil (LIMA *et al.*, 2004; QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006). As faixas de ponto de ebulição são definidas de acordo com a faixa de ebulição dos produtos petrolíferos nas três frações: fração de gasolina (60-120 °C), fração de querosene (120-180 °C) e da fração diesel (180-200 °C) (GARY & HANDWERK, 2001).

Hua *et al.*, (2008) estudaram o craqueamento termo-catalítico de óleos vegetais, gordura animal e blends com gasóleo de vácuo para obter, frações de gasolina e frações de diesel. A Temperatura de reação foi 500 °C. A gasolina produzida apresentou concentração de aromáticos, olefinas e i-alcanos. As propriedades do combustível produzido a partir da rota de craqueamento de óleos vegetais e gordura animal nas frações de gasolina e óleo diesel também foram estudadas no trabalho e são apresentadas nas Tabelas 3.3 e 3.4.

Tabela 3. 3 - Propriedades da gasolina (HUA *et al.*, 2008)

Propriedades	Valores	GB17930-2006
Índice de octano	95.6	93
Destilação 10% recuperado	61	≤ 70
Temperatura/°C		
50% recuperado	105	≤ 120
90% recuperado	165	≤ 190
Ponto final de ebulição	190	≤ 205
Goma/mg (100ml)⁻¹	3	≤ 5
Período de indução/min	132	≥ 480
Enxofre/% (por massa)	0	≤ 0.05
Corrosividade ao cobre (50°C, 3h)	>1	1
Benzeno/% (por volume)	1.75	≤ 2.5
Aromáticos/% (por volume)	28.19	≤ 40
Olefinas/% (por volume)	41.24	≤ 35
Oxigênio/% (por volume)	2.11	≤ 2.7

Tabela 3. 4 - Propriedades do óleo diesel (HUA et al, 2008)

Propriedade	Valores	GB252-2000
Cor	2.5	3.5
Estabilidade oxidativa/mg (100 ml)⁻¹	2.1	≤ 2.5
Enxofre/% (por massa)	0	≤ 0.2
Acidez/mg KOH (100 ml)⁻¹	1.9	≤ 7
Resíduo de carbono/% (por massa)	0.44	≤ 0.3
Cinzas/% (por massa)	0.002	≤ 0.01
Corrosividade ao cobre (50°C, 3h)	1	1
Viscosidade cinemática/mm².s⁻¹	3.91	3.0-7.0
Ponto de solidificação/°C	< -30	No. – 20 diesel
Ponto de Fulgor/°C	72	≥ 45
Índice de cetano/min	31.5	≥ 45
Destilação 50% recuperado	260	≤ 300
Temperatura/°C		
90% recuperado	320	≤ 335
95% recuperado	332	≤ 305

Quanto à qualidade, a gasolina produzida apresentou quantidades aceitáveis de enxofre, aromáticos, benzeno, oxigênio e faixa de destilação. No entanto, inaceitáveis valores de corrosão ao cobre e período de indução (GB17930-2006), devido ao efeito do resíduo de oxigênio na gasolina.

Por outro lado, o óleo diesel produzido possuiu quantidades aceitáveis de enxofre, cinzas, cor, estabilidade à oxidação, acidez, corrosão ao cobre, viscosidade cinemática, e faixa de destilação. Porém, apresenta valores inaceitáveis de resíduo de carbono e índice de cetano (GB 252-2000).

Bielansky *et al.* (2010), em seu trabalho testaram a adequação do óleo de colza como matéria-prima para processos FCC. Para isso blends de gasóleo de vácuo em 20% para 100% de óleo de colza refinado foram testados. Os experimentos foram realizados em planta piloto-FCC em regime contínuo com leito fluidizado contínuo interno. Durante o teste executado a qualidade da gasolina obtida foi avaliada através da medição número de octanos e a composição através PIONA, bem como a estabilidade oxidativa.

O produto líquido obtido era constituído por uma fase orgânica e uma fase aquosa, onde a fase orgânica continha fração de gasolina (ponto de ebulição <215 °C), óleo leve (ponto de ebulição 215-350 °C) e o resíduo (ponto de ebulição > 350 °C).

A Tabela 3.5 mostra os resultados da análise PIONA das frações de gasolina de gasóleo puro e de óleo de colza puro.

Tabela 3. 5 - Composição da Gasolina (BIELANSKY, et al. 2010)

Composição	Gasóleo	Óleo de Colza
Componentes de alto ponto de ebulição	0,6	0,7
Aromáticos	54,0	63,7
Polinaftenos	0,2	0,3
Naftênicos Olefínicos	4,5	8,7
Naftenos	6,4	3,5
iso-Olefinas	12,7	12,4
n-Olefinas	7,0	4,6
i-Parafinas	12,4	3,8
n-Parafinas	2,2	2,4

As principais frações de compostos aromáticos e naftênicos olefínicos aumentam enquanto naftênicos, n-olefinas e i-parafinas declinam. Mostrando que o craqueamento fluido catalítico de óleo de colza é um promissor caminho para produzir uma biogasolina de alta qualidade.

3.4.2 ACIDEZ DO PRODUTO LÍQUIDO ORGÂNICO E FRAÇÕES

Os métodos de determinação de acidez têm sido utilizados pelas indústrias de petróleo por muitos anos por ter alguma relevância na determinação de corrosividade e acidez dos produtos. Uma vez que os bio-óleos obtidos apresentem propriedades similares às propriedades das alimentações típicas das refinarias, o mesmo protocolo de análise para as alimentações de refinaria de petróleo pode ser usado (OASMAA et al, 2010).

A concentração de ácido no óleo bruto, o índice de acidez é definido como a quantidade de miligramas de KOH (Hidróxido de Potássio) necessários para neutralizar a acidez de um grama de óleo. ASTM D974 e ASTM D664 são dois métodos para

medir o índice de acidez. Geralmente, os óleos brutos com valores de acidez superiores a 0,5 são considerados como ácidos (FU et al, 2008).

A acidez de um bio-óleo é a soma da acidez dos seus compostos. Os ácidos presentes em bio-óleos são, principalmente, devido à degradação de hemiceluloses. Os bio-óleos geralmente contêm ácidos voláteis 3-6%, onde os principais são os ácidos acético e fórmico (OASMAA et al, 2010). A acidez do produto líquido orgânico pode ser determinada através do pH ou do índice de acidez. O pH é uma representação de quão corrosivo o óleo pode ser. O pH de bio-óleos a partir da biomassa não tratada é baixo, normalmente 2,5-3. De acordo com a norma ASTM D 664, a acidez de bio-óleos é tipicamente cerca de 100 (AGBLEVOR & FOSTER 2010, OASMAA *et al.* 2010a).

O pH é uma representação da corrosividade do petróleo, mas não indica a concentração de constituintes ácidos. O método de teste pH é útil para aplicações em que o petróleo corrosivo podem causar danos consideráveis (COVERDELL, 2010). O índice de acidez é o método preferido para medir a acidez dos óleos e de petróleo. Recentemente, estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de aplicar o método de determinação de acidez para o bio-óleo de pirólise rápida (OASMMA *et al* 2010).

FU et al (2008), estudaram o processo de descarboxilação catalítica de ácido bruto. Os experimentos de descarboxilação foram realizados em reator de leito fixo utilizando Alumina Ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e areias de quartzo como catalisador e reator de leito fixo fluidizado utilizando MLC500 e areias de quartzo como catalisador, a temperatura de 350 °C, ao final dos experimentos a fração de bio-óleo condensado foi recolhida e analisadas para determinar a acidez do produto obtido.

Amostras com diferentes valores de acidez foram preparadas para os experimentos. A amostra A com um índice de acidez 5,12 mg KOH/g, amostra B com 24,38 mg KOH/g e a amostra C com 24.54 mg KOH/g foram preparadas por dissolução dos ácidos de petróleo (índice de acidez 200 mg KOH/g) purificado a partir de óleo diesel, os ácidos de petróleo com índice de acidez 120 mg KOH/g foram purificados a partir da quarta linha lateral da torre de vácuo. A amostra D era um ácido bruto com um índice de acidez 12,52 mg KOH/g.

A eficácia na remoção dos ácidos de petróleo pela reação foi definida como a taxa de remoção de ácido α (Equação 3.1):

$$\alpha = \frac{(x_1 - x_2)}{x_1} \cdot 100\% \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde α é a taxa de remoção do ácido (%); x_1 é o índice de acidez da alimentação; e x_2 representa a acidez do produto.

Foi observada a relação entre a taxa de remoção de ácido e o tempo de execução. Os resultados mostraram que a taxa de remoção de ácido sobre as areias de quartzo foi de apenas 40%, enquanto que para a alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi mais elevada com 84%. Em ambos os casos, a taxa de remoção do ácido não se alterou com o tempo de execução.

Para os experimentos em reator de leito fixo fluidizado as taxas de remoção de ácido dos ácidos de petróleo com massa molecular relativamente baixa foram capazes de alcançar mais de 97%, enquanto que apenas 70% foi obtido com areias de quartzo.

Oasmaa et al. (2010), realizaram um estudo sobre a determinação do índice de acidez para bio-óleos. Os bio-óleos foram obtidos através da pirólise rápida de Pinho e resíduos florestais. Para medir o índice de acidez com valores elevados de acidez foi utilizado o método ASTM D664, enquanto que para valores baixos de acidez o método empregado foi ASTM D3339.

Os resultados mostraram que para o bio-óleo de resíduos florestais o valor do índice de acidez foi 110 mg KOH/g e para o bio-óleo de pinho foi 67 mg KOH/g. A composição química, em especial os ácidos, é o que determina a acidez dos bio-óleos. Cerca de 70% da acidez dos bio-óleos foi devido aos ácidos presentes, sendo os ácidos voláteis os quais apresentam o maior efeito sobre a acidez dos bio-óleos, devido principalmente aos baixos valores de pKa (4-5) de ácido fórmico e acético.

Mante & Agblevor (2014), estudaram o desempenho de diferentes biomassas no processo de craqueamento catalítico e nas propriedades físico-químicas do bio-óleo resultante, sendo a acidez do bio-óleos um dos principais aspectos de interesse. Os experimentos foram conduzidos em um reator de leito fluidizado em escala piloto, utilizando zeólita HZSM-5 como catalisador. O reator foi aquecido externamente para manter uma temperatura média de funcionamento de 475 °C.

Todos os bio-óleos (BO) foram líquidos orgânicos homogêneos com uma tonalidade de cor marrom-escuro. Em termos de acidez, os bio-óleos de *hybrid poplar*, pinheiro e casca de pinheiro apresentaram valores de 3,66, 3,71 e 4,03 de pH, respectivamente, já o bio-óleo de *pinyon juniper* tinha um valor de pH relativamente elevado (4,51). Em geral, o óleo de gramíneas apresentou o valor mais elevado de pH (5,00), seguido de óleo de palha de milho com um valor de pH de 4,58. Os dados de pH

sugerem as culturas energéticas e resíduos agrícolas herbáceos produziram óleos relativamente menos corrosivos em comparação com biomassa lenhosa. Embora os bio-óleos produzidos apresentem valores de pH entre 3,7 e 5,0 estes valores ainda são altos para uma alimentação de refinaria.

Wiggers *et al.* (2009), em seu estudo, utilizou uma planta piloto para o processo de pirólise rápida contínua para realizar experimentos sobre o craqueamento térmico de resíduos de óleo de peixe em condições de estado estacionário e processo isotérmico. O bio-óleo foi destilado para se obter produtos purificados nas faixas de ebulição da gasolina e diesel.

O produto líquido, separado espontaneamente da fase aquosa, representou 72,83%, a fração gasosa 15,85% e a fração de coque 11,32%, calculados a partir da biomassa original. O rendimento em bio-óleo leve (BOL) foi de 35,86%, bio-óleo pesado (BOP) 34,83% e fração residual 2,14%. Os dados obtidos também mostraram que o índice de acidez aumentou, em comparação com o óleo cru, o que é atribuído ao elevado teor de ácidos carboxílicos no bio-óleo. O índice de acidez para o bio-óleo leve é próximo ao de bio-óleo, já para o bio-óleo pesado o índice de acidez é maior do que do bio-óleo.

Junming *et al.* (2010), estudaram o efeito de diferentes tipos de catalisadores sobre o valor do rendimento e acidez das frações de diesel e gasolina, obtidas a partir do craqueamento do óleo de soja em temperaturas variando de 480 a 520 °C usando um reator de vidro 250ml. As faixas de temperatura de destilação adotadas foram: a) < 160 °C (fração de gasolina); (b) 160-340 °C (fração de diesel). De acordo com os resultados mostrados na Tabela 3.6, os catalisadores básicos forneceram frações destiladas com índice de acidez relativamente baixo. Os autores também aplicaram o processo de esterificação utilizando um catalisador sólido ácido (NaHSO₄) nas frações de diesel e gasolina objetivando reduzir a acidez. Os resultados mostraram que para a fração diesel a acidez reduziu de 36,9 para 3,2 mg KOH/g e para a fração da gasolina de 30,1 para 3,3 mg KOH/g.

Tabela 3. 6 - Resultados das reações de craqueamento utilizando diferentes catalisadores (JUNMING et al., 2010)

Catalisador	Índice de Acidez (mg KOH/g)	
	Fração de Diesel (160-340 °C)	Fração de Gasolina (<160 °C)
Térmico	111	83
Al₂O₃	104,5	62,8
MCM-42	106,3	76,8
K₂CO₃	36,9	30,1
Na₂CO₃	64	44
NaOH	60	52,9
CaCO₃	96,3	90,9
CaO	104,4	67,5

Christensen *et al.* (2011), em seu estudo avaliaram a composição de várias frações destiladas dos bio-óleos de pirólise com hidrogênio por uma variedade de técnicas de análise, com ênfase particular sobre a natureza dos compostos que contribuem para a acidez. A pirólise rápida de biomassa lignocelulósica foi conduzida em reator de pirólise rápida a 500 °C. Os bio-óleos produzidos foram destilados para isolar frações com os seguintes intervalos de ebulição: C₅ - 71 °C (leves), 71 - 182 °C (nafta), 182 - 260 °C (jet), 260 - 338 °C (diesel) e 338 - 566 °C (gasóleo). A Tabela 3.7 mostra os resultados para o número de ácidos carboxílicos e índice de acidez para as frações destiladas.

Tabela 3. 7 - Resultados do número de ácidos carboxílicos e índice de acidez (mg KOH/g).

	Alto Teor de Oxigênio		Médio Teor de Oxigênio		Baixo Teor de Oxigênio	
	NAC	IA	NAC	IA	NAC	IA
Leves	102	102	*	14	*	*
Nafta	123	123	*	100	*	2
Jet	67	154	*	199	*	14
Diesel	20	20	*	0,3	0,1	0,1

* = não identificado

Para as frações produzidas, os materiais leves e nafta compreendem moléculas na faixa de ebulição da gasolina. Quando produzido a partir do óleo com alto teor de oxigênio, estes contêm mais de 14% em peso de oxigênio, em grande parte, presente como ácidos carboxílicos e carbonilos, e tem uma quantidade de ácidos carboxílicos mais de 100 mg de KOH/g. Uma grande fração desta acidez é sob a forma de ácidos de baixo peso molecular, tais como ácido acético. Quando produzido a partir do óleo com médio teor de oxigênio, o teor de oxigênio é de apenas uns poucos por cento, presente quase exclusivamente como fenólicos, apresentando um índice de acidez de até 100 mg de KOH / g, que pode ser devido a presença de ácidos fracos. Leves e nafta produzida a partir do óleo com baixo teor de oxigênio, continha apenas alguns décimos de um por cento de oxigênio, todos os quais parece estar presente como fenóis.

A fração jet produzido a partir do óleo com alto teor de oxigênio teve valor muito alto de ácidos carboxílicos e índice acidez. Jet do óleo com médio teor de oxigênio apresentou um índice de acidez 199 mg KOH / g, para o jet do óleo com baixo teor de oxigênio o índice de acidez foi 14 mg KOH / g a partir de fenóis fracamente ácidas. O diesel a partir do óleo com alto teor de oxigênio tinha um número de ácidos carboxílicos de 20 mg de KOH / g. O diesel obtido a partir do óleo com médio teor de oxigênio apresentou um índice de acidez de apenas 0,3 m KOH / g.

3.5 ADSORÇÃO

O produto líquido orgânico não pode ser aplicado diretamente como um combustível de alta qualidade por causa das suas propriedades inferiores, tais como o elevado teor de água e de oxigênio, a acidez e baixo valor calorífico. Assim, é necessário melhorar as propriedades do produto líquido orgânico para produzir um combustível líquido de alta qualidade que pode ser utilizado em motores (BRIDGWATER, 1996; CZERNIC & BRIDGWATER, 2004).

Como já foi mencionado, nas indústrias de petróleo, a corrosividade e acidez dos óleos crus são caracterizadas através do índice de acidez. Tipicamente, o óleo vegetal bruto com índice de acidez superior a 0,5 são considerados ácidos. Considerando este fato, parece muito difícil de alcançar níveis muito baixos para valores de índice de acidez via craqueamento catalítico, exclusivamente (MANTE e AGBLEVOR, 2014).

Assim torna-se necessário a aplicação de processos que visem o tratamento do biocombustível no sentido de melhorar a qualidade deste, podendo ser empregados vários processos, entre eles o processo de adsorção (HANN, 2008).

A adsorção é frequentemente usada na remoção de contaminantes que estão em baixa concentração na solução de líquidos ou gases, sendo muito empregada em remoção de poluentes, recuperação de solventes ou de produtos de alto valor agregado (GUELFY & SHEER, 2007). Durante os últimos anos, diversos trabalhos foram publicados sobre a aplicação da adsorção na remoção de impurezas de óleos vegetais, porém encontramos poucas informações quando se trata do tratamento de biocombustíveis empregando adsorção (MANUALE et al, 2011; SCHMITT FACCINI et al, 2011; VASQUES, 2009; MAZZIERI et al, 2008.).

3.5.1 FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO

Fenômenos de adsorção são conhecidos pela humanidade há muito tempo, e eles estão cada vez mais, sendo utilizados para executar efeitos de separação de massa ou de purificação desejados (DUONG, 1998).

A adsorção é uma operação em que certos componentes de uma fase fluida, chamados solutos, são seletivamente transferidos para as partículas insolúveis, rígidas em suspensão em um vaso ou empacotados em uma coluna (SEADER & HENLEY, 2006). Não devendo ser confundida com o fenômeno de absorção onde as moléculas de gases ou líquidos são dissolvidos em outro material líquido ou sólido. A adsorção é um fenômeno de superfície que, em princípio, ocorre em qualquer pressão e temperatura (KELLER & STAUDT, 2005).

De acordo com Keller e Staudt (2006) o processo de adsorção apresenta as seguintes nomenclaturas básicas:

Adsortiva: gás ou líquido cujas moléculas estão interagindo com os átomos da superfície de uma fase sólida.

Adsorvente: fase sólida com as superfícies externas e internas expostas para as moléculas de um gás ou em fase líquida.

Adsorbato: Conjunto de moléculas a ser adsorvido na superfície (muitas vezes poroso) de material sólido e que formam uma fase separada no sentido da termodinâmica.

Processos de adsorção podem ser classificados como sendo de purificação ou de separação de grandes quantidades, em função da concentração do fluido de alimentação dos componentes a serem adsorvidos. Apesar de não haver uma concentração limite

específica, alguns autores sugerem 10% de adsorvente em relação à alimentação (KELLER, 1983).

Nas últimas décadas, processos adsorptivos de separação têm sido largamente utilizados nas indústrias químicas, para a produção de C₈ aromáticos, óleos e parafinas (normais e cíclicas), frutose e glicose, oxigênio e nitrogênio (CAVALCANTE Jr, 2000). As primeiras aplicações de adsorção envolviam apenas processos de purificação. Como por exemplo, a descoloração de soluções líquidas por adsorção que tem sido praticada há pelo menos cinco séculos (RICHARDSON & HARKER, 2002).

Segundo Richardson e Harker (2002), embora a adsorção tenha sido utilizada como um processo físico-químico, durante muitos anos, só nas últimas quatro décadas que o processo foi desenvolvido sendo agora visto como uma importante técnica de separação industrial, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos. Em adsorção, as moléculas se distribuem entre duas fases, uma das quais é um sólido enquanto que a outra pode ser um líquido ou um gás. Durante o processo as moléculas de soluto difundem a partir do volume do fluido para a superfície do adsorvente sólido, formando uma fase distinta adsorvida.

Adsorção pode ser igualmente eficaz na remoção de vestígios de componentes a partir de uma fase líquida e pode ser usada tanto para recuperar o componente ou simplesmente para remover uma substância nociva de um efluente industrial. Cada processo de separação explora uma diferença entre uma propriedade dos componentes a serem separados. A separação por adsorção depende de um componente a ser mais facilmente adsorvido do que o outro (RICHARDSON & HARKER, 2002).

De acordo com Ciola (1981), o fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e que seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção.

Devido a essa complexidade através da qual as moléculas adsorvidas podem interagir com os átomos e moléculas do adsorvente, pode-se esperar uma variedade de fenômenos ocorrendo durante um processo de adsorção (KELLER & STAUDT, 2005). A adsorção é provocada pelas interações entre o sólido e as moléculas da fase fluida.

Dois tipos de forças estão envolvidos, as quais dão origem à adsorção física (fisissorção) e as responsáveis pela adsorção química (quimissorção) (ROUQUEROL et al, 1999).

A adsorção que resulta a partir da influência de forças de Van der Waals e/ou de dispersão devido a interações dipolo-dipolo induzido. As forças responsáveis pela fisissorção não dependem da natureza polar do adsorvente ou adsorbato e, portanto, são considerados como não-específica (ROUQUEROL et al, 1999; KELLER & STAUDT, 2005). As moléculas são basicamente preservadas e não estão sujeitas a reações químicas, isto é, mudanças no caráter de sua nuvem de elétrons devido a interações com os átomos e/ou moléculas do adsorvente é essencialmente de natureza física, como essas forças não são fortes, a adsorção pode ser facilmente reversível (KELLER & STAUDT, 2005). A adsorção física ocorre espontaneamente.

A reversibilidade da adsorção física depende das forças atrativas entre o adsorbato e o adsorvente. Se estas forem fracas, a dessorção ocorre com certa facilidade, pois o material adsorvido tende a deixar a superfície sob a ação de outra força maior que a força atuante. Então a regeneração do adsorvente é realizada por um, ou pela combinação entre os três mecanismos denominados, variação da temperatura, pressão e concentração (MUCCIACITO, 2006).

De acordo com Moscoffian (2009), em alguns sistemas, forças adicionais ligam moléculas absorvidas à superfície sólida, para tal, adsorção não é facilmente revertida. Neste caso, a adsorção é de natureza química envolvendo a troca ou compartilhamento de elétrons, ou possivelmente moléculas que formam os átomos ou radicais. Em tais casos, a expressão de quimissorção é usada para descrever o fenômeno. Quimissorção se restringe a apenas uma camada de moléculas na superfície, embora possa ser seguido por camadas adicionais de moléculas fisicamente adsorvidas.

Segundo Rouquerol et al. (1999), fisissorção é um fenômeno geral, com um grau relativamente baixo de especificidade, enquanto quimissorção é dependente da reatividade do adsorvente e adsorbato. Moléculas quimissorvidas, estão ligadas as áreas reativas da superfície e o processo de adsorção é necessariamente confinado a uma monocamada. À altas pressões relativas, fisissorção geralmente ocorre como uma multicamada. Uma molécula adsorvida fisicamente mantém a sua identidade e na dessorção retorna à fase de fluido na sua forma original. Se uma molécula quimissorvida sofre reação ou dissociação, ela perde a sua identidade e não pode ser recuperada através de dessorção.

A energia de quimissorção é da mesma ordem de grandeza que a variação de energia numa reação química comparável. A fisissorção é sempre exotérmica, porém a energia envolvida não é muito maior do que a energia de condensação do adsorvente. Assim que uma molécula se aproxima da superfície sólida, um equilíbrio é estabelecido entre as forças atrativas e repulsivas intermoleculares. Para um sistema multicomponente a avaliação da energia de adsorção se torna mais complexa, especialmente se a adsorção tem lugar a partir da solução na interface sólido-líquido (YOUSSEF et al., 2004).

Na adsorção química, as moléculas de adsorvato estão fortemente ligadas ao adsorvente por forças químicas e não podem se mover em torno da superfície. Ao contrário, na adsorção física existe a adsorção não localizada, quando as moléculas de adsorvato são capazes de se movimentar ao longo da superfície do adsorvente e a adsorção localizada, quando as moléculas são incapazes de se movimentar (VOYUTSKY, 1978).

Existem alguns parâmetros que podem melhorar os resultados obtidos através da adsorção física, tais como aumentar a quantidade do adsorvente ou sua área superficial, selecionar o adsorvente mais adequado para aquele sistema a ser tratado, remover os contaminantes particulados de fácil filtração antes de se fazer a adsorção, reduzir a temperatura de adsorção, diminuir a viscosidade de modo a aumentar a velocidade de difusão, aumentar o tempo de contato, regenerar ou trocar o adsorvente com frequência (GOLIN, 2007).

Durante o processo de adsorção uma única camada de moléculas se acumula sobre a superfície do sólido. Esta monocamada pode ser quimissorvida, e associado com uma variação de energia livre, que é característico das forças que mantêm. À medida que a concentração de fluido é aumentada, as camadas se formam por adsorção física e o número de camadas que se forma pode ser limitado pelo tamanho dos poros (CIOLA, 1981).

O processo de adsorção ocorre por quatro passos consecutivos, assim descritos (BAUP et al., 2000; METCALF & EDDY, 2003):

1. Difusão/Convecção,
2. Transferência de Massa Externa ao Adsorvente,
3. Difusão nos Poros e na Superfície do Adsorvente e,
4. Adsorção

É importante observar que a transferência de massa envolve dois diferentes fenômenos, que são a difusão no poro, onde o adsorvato primeiro faz a difusão no líquido que preenche os poros e então é adsorvido, e a difusão na superfície, quando o adsorvato é primeiro adsorvido e então por difusão vai de um sítio ou centro de adsorção para outro (GEANKOPLIS, 1993).

De acordo com Ruthven (1984), embora o processo de adsorção seja descrito como ocorrendo em uma sequência de etapas, na prática, as etapas poderão ocorrer simultaneamente em diferentes partes do adsorvente desde que as condições não são uniformes em todo. Geralmente, as concentrações são mais elevadas na superfície exterior do adsorvente do que no centro, pelo menos até que tenham sido estabelecidas as condições de equilíbrio. Além disso, a estrutura de poros irá consistir de uma distribuição de tamanhos de poros e a propagação da distribuição depende da origem do adsorvente e as condições de fabricação.

Segundo Vasques (2008), vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. Dentre os fatores que afetam a adsorção, levando-se em consideração o adsorvato, eles incluem concentração, massa molecular, tamanho molecular, estrutura molecular, polaridade molecular, forma ou configuração espacial, natureza e competitividade dos adsorvatos (SLEJKO, 1985). De um modo geral, os seguintes parâmetros operacionais devem ser considerados: tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (FOUST, 1982; RUTHVEN, 1984).

3.5.2 ADORVENTE

Segundo Seader e Henley (2006), a maioria dos sólidos são capazes de adsorver espécies de gases e líquidos. No entanto, apenas alguns têm uma seletividade e capacidade de torná-los sérios candidatos para adsorventes comerciais. Uma propriedade de grande importância é uma elevada área de superfície específica (área por unidade de volume), o que é conseguido por meio de técnicas de fabricação que resultam em adsorventes sólidos com uma estrutura microporosa. Pela definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), um micro poro é $< 20 \text{ \AA}$, um mesoporo é $20\text{-}500 \text{ \AA}$, e um macroporo é $> 500 \text{ \AA}$ (50 nm).

A natureza da superfície adsorvente é fator determinante na adsorção, pois um sólido para ser útil como adsorvente deve apresentar uma grande área superficial (até 1500 m²/g), sendo isto possível somente com sólidos porosos, tais como: carvão ativado, sílica gel, aluminas e zeólitas, que possuem diâmetros de poros nanométricos. Adsorventes comerciais típicos, que podem ser granulados, esferas, pellets cilíndricos, flocos, e/ou os pós têm áreas de superfície específica de 300 a 1.200 m²/g (SUZUKI,1990).

Para alcançar uma grande área de superfície de adsorção por unidade de volume, partículas sólidas altamente porosas com pequeno diâmetro dos poros interligados são utilizadas e é através desta área de superfície elevada que uma maior capacidade de adsorção pode ser alcançada (DUONG, 1998; SEADER & HENLEY, 2006). Por este motivo, todos os adsorventes industriais têm grandes áreas de superfície específicas (geralmente 100 m²/g) e são altamente porosos (ROUQUEROL et al., 1999).

Hoje existem muitos tipos diferentes de materiais disponíveis, projetados para a adsorção de moléculas de gases e líquidos, tendo superfícies internas consideráveis, que são (com base na superfície BET) na maior parte na faixa de 500 m²/g ... 2500 m²/g (RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL et al, 1999; SCHÜTH et al, 2002).

De acordo com Duong (1998), o sólido poroso de um dado processo de adsorção é uma variável crítica. Um sólido com boa capacidade, mas com cinética lenta não é uma boa escolha, pois as moléculas de adsorvato levam um tempo muito longo para alcançar o interior da partícula. Isso significa que o tempo de residência é longo em uma coluna, portanto, um baixo volume de produção. Por outro lado, um sólido com cinética rápida, mas que não é bem acessível faz-se necessária uma grande quantidade de sólido para uma dada taxa de transferência. Assim, um bom sólido é o que proporciona uma boa capacidade de adsorção, bem como boa cinética.

No processo de adsorção é de grande importância encontrar o adsorvente apropriado, sendo que o mesmo deve ser extremamente seletivo para o componente que se deseja separar reduzindo algum componente da mistura (SILVA, 2012).

A adsorção é regida pela quantidade de poros disponíveis no adsorvente e pela concentração de material polar no dispersante. Por este motivo, ocorre de maneira diferente para materiais adsorvidos distintos e não obedece a um padrão devido à variedade de materiais adsorventes disponíveis, pois possuem características distintas ((RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL et al, 1999).

A equação de Freundlich (Equação 3.2) é usualmente empregada para estabelecer uma correlação entre a extensão da adsorção por massa de adsorvente e a pressão de gás ou a concentração de moléculas de soluto em um dispersante (RITTNER, 2001).

$$\frac{x}{m} = K \cdot c^n \quad \text{ou} \quad \log \frac{x}{m} = \log K + n \log c \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde **x** é a quantidade de substância adsorvida, **m** a quantidade de adsorvente, **c** a concentração remanescente da substância adsorvida no dispersante, **K** a constante que expressa a capacidade de adsorção de um adsorvente em relação a certo soluto e **n** a constante relativa à mudança da eficiência de adsorção à medida que diminui o teor de material adsorvido presente no dispersante.

Quanto maior for o valor de K, maior é a eficiência do adsorvente, de modo que menos adsorvente será utilizado na remoção de determinada impureza, contaminante ou cor. Maiores valores de n indicam que há uma menor redução da eficiência à medida que ocorre a adsorção, sendo que menores valores indicam alta adsorção em concentrações diluídas. Em aplicações para efluentes, os valores de K e n decrescem com o aumento da complexidade do efluente a ser tratado (RITTNER, 2001; CORSEVIL, 1984).

Segundo Cavalcante Jr. (1988), o primeiro passo para o desenvolvimento de um processo de adsorção é a escolha de um adsorvente adequado à separação desejada, o que inclui estudos de capacidade de adsorção, seletividade e estabilidades química e mecânica do material que se pretende utilizar. Este também deve estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo (IMMICH, 2006).

Para ser atraente comercialmente, um adsorvente deve incorporar uma série de características (RICHARDSON & HARKER, 2002; SEADER & HENLEY, 2006):

- (a) deve ter uma grande área de superfície interna.
- (b) a área deve ser acessível através de poros grandes o suficiente para admitir as moléculas a serem adsorvidos, e se possível também suficientemente pequenos para excluir moléculas que é desejado não adsorver.
- (c) o adsorvente deve ser capaz de ser facilmente regenerado quando utilizado com matérias-primas comerciais que contêm pequenas quantidades de espécies de elevado peso molecular, que sejam fortemente adsorvíveis e difíceis de dessorver.

- (d) o adsorvente não deve perder a sua capacidade de adsorção rapidamente.
- (e) o adsorvente deve ser mecanicamente forte o suficiente para suportar o manuseamento a granel e as vibrações que são uma característica de qualquer unidade industrial.
- (f) uma elevada seletividade para permitir separações aguçadas.
- (g) capacidade de minimizar a quantidade de adsorvente necessário.
- (h) propriedades cinéticas e de transporte favoráveis para a adsorção rápida.
- (i) produtos químicos e estabilidade térmica, incluindo solubilidade extremamente baixa no líquido de contato, para preservar a quantidade de adsorvente e as suas propriedades.
- (j) uma tendência de escoamento livre, para facilitar o enchimento ou esvaziamento vasos.
- (k) sem nenhuma tendência a promover reações químicas indesejáveis
- (l) e principalmente custo relativamente baixo.

Para fins industriais os adsorventes mais utilizados são carvões ativados e zeólitas, que estão disponíveis em uma grande variedade de diferentes formas (em pó, pastilhas, fibras, membranas, entre outros), com diferentes propriedades (YANG, 2003; KIENLE & BÄDER, 1980).

Nos últimos anos, as pesquisas se intensificaram para produzir adsorventes alternativos, que são capazes de remover poluentes de água contaminada tais como: casca de laranja, casca de maracujá, cinzas volantes, terra diatomácea, farelo de trigo, casca de eucalipto, casca de pinhão, argila, quitina e quitosana, bagaço de cana-de-açúcar, bentonita e bentonita modificada, sepiolita, caulinita, montmorilonita, esmectita, couro, pseudo-boemita, zeólitas, sílica modificada, etc. (MOSCOFIAN, 2009).

No processo de adsorção é de grande importância encontrar o adsorvente apropriado, sendo que o mesmo deve ser extremamente seletivo para o componente que se deseja separar reduzindo algum componente da mistura. Nesse sentido novos estudos vêm sendo realizados com a intenção de encontrar adsorventes com alta eficiência, baixo custo e disponíveis em grande quantidade (VOLESKY, 2001). Um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se este requer pouco processamento, é abundante na natureza ou é um subproduto ou um resíduo de outra indústria (BAILEY *et al.*, 1999).

3.5.2.1 γ -ALUMINA

A Alumina ocorre na natureza na forma α - Al_2O_3 , que é conhecida pela sua grande dureza, alta resistência elétrica e baixa reatividade química. Ela pode ser obtida pelo tratamento a alta temperatura, e normalmente tem uma área de superfície específica baixa ($< 5 \text{ m}^2/\text{g}$) (ROUQUEROL et al, 1999).

O principal método para obtenção de Alumina (Al_2O_3) é o Processo Bayer. Uma das últimas etapas do processo, denominada de calcinação, consiste na eliminação de grupos hidroxilas, existentes no hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) precipitado, usualmente denominado de “hidrato”, sendo removidas parcialmente sob a forma de vapor de água e outras estruturas, resultando no óxido de alumínio (Al_2O_3 – Alumina) (WEFERS & MISRA, 1987).

Aluminas do tipo γ , são altamente porosas, muito reativas e não ocorrem na natureza (ROUQUEROL et al, 1999). Partículas de γ -alumina são produzidas por desidratação de hidratos de alumina, na maioria dos casos, o trihidrato de alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), em condições controladas de alta temperatura a cerca de 6% de teor de umidade (SUZUKI, 1990).

Alumina como adsorvente é normalmente utilizada nas indústrias que exigem a remoção de água da corrente de gás. Alumina ativada também é usada para a remoção de gases polares a partir de correntes de hidrocarbonetos. Isto se deve à elevada densidade de grupos funcionais em sua superfície, e são esses grupos funcionais que proporcionam sítios ativos de moléculas polares (tal como água) de adsorção. Há uma variedade de alumina, mas o sólido comum utilizado na adsorção é γ -alumina (DUONG, 1998; SUZUKI, 1990).

Um dos primeiros usos da alumina ativada como adsorvente foi a remoção de vapor de água de correntes gasosas e esta aplicação continua sendo de grande importância. A alumina pode adsorver cerca de 20% do seu peso, podendo retornar ao seu estado apenas aquecendo-a a 525K a baixa umidade. Além disso, a alumina é capaz de remover água de correntes líquidas de hidrocarbonetos, incluindo gasolina e querosene. Também pode ser usada para remover HF de água potável, a pH baixo, sendo recuperada a pH elevado (PEARSON, 1995).

Sua área superficial específica está na faixa de 150 e 500 m²/g, com poros de raio de 15 a 60 Å (1,5 a 6 nm), dependendo de como são preparados. A porosidade varia 0,4-0,76 que dá a densidade de partículas de 1,8-0,8 g/cm³ (SUZUKI, 1990).

As dimensões dos microporos são determinadas pelo empacotamento de partículas primárias. Os microporos e alguns mesoporos são resultantes das lacunas entre estas partículas primárias. Sua estrutura é formada por uma mistura de óxidos de Al²⁺ e Al³⁺, dispostos em um arranjo cúbico empacotado, como mostra a Figura 3.4 (GATES, 1992).

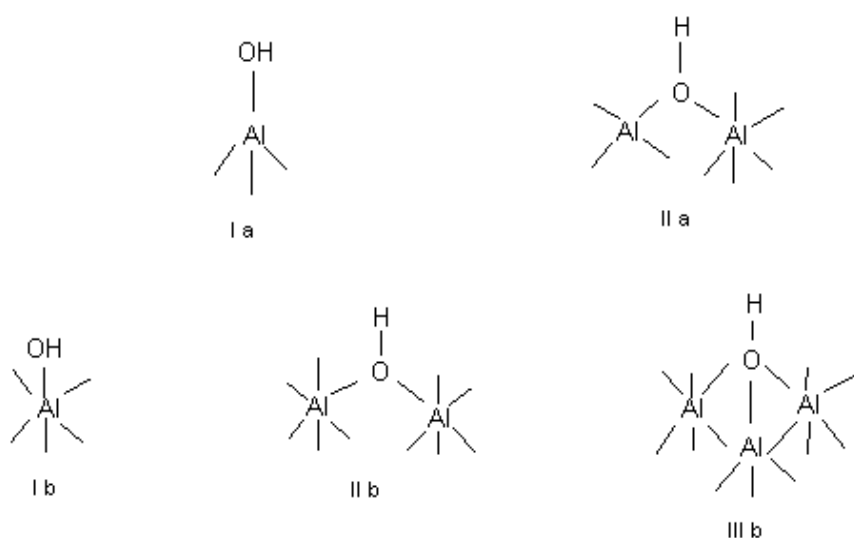


Figura 3.4: Diferentes grupos terminais presentes na alumina.

Fonte: Gates, 1992.

A γ -alumina é uma forma metaestável da alumina que possui estrutura cristalina baseada em célula unitária cúbica de face centrada. Sua estrutura é comumente descrita como uma estrutura cúbica defeituosa com vacâncias em partes da posição dos cátions. Cada célula unitária contém 32 oxigênios e 64/3 íons alumínio para completar a estequiometria. Os íons alumínio ocupam tanto as posições tetraédricas como as posições octaédricas, mas a ocupação relativa em cada posição ainda não é clara (HALVARSSON, 2002).

A alumina possui caráter alcalino, embora também possa ser modificada e apresentar características neutra ou ácida sendo, portanto, útil na separação de substâncias que apresentem variações destas características. A alumina possui resistência mecânica comparável à sílica e resistência química superior, porém não possui a disponibilidade de variedade da sílica. A vantagem em sua utilização como

adsorvente é sua estabilidade frente à fase móvel fortemente alcalina ($\text{pH} \geq 12$), porém apresenta desvantagem na separação de ácido carboxílico devido à adsorção irreversível do ácido na sua superfície (COLLINS et al, 1995; NETO & NUNES, 2003; KHAN et al, 2007).

3.5.2.2 LAMA VERMELHA

Lama vermelha é a denominação genérica para o resíduo insolúvel gerado durante a etapa de clarificação do processo Bayer de produção de alumina. (SILVA FILHO et al, 2007). Após a digestão do minério de bauxita com hidróxido de sódio a uma temperatura e pressão elevadas, o óxido de alumínio é dissolvido na solução gerando o resíduo sólido conhecido como lama vermelha (WANG et al, 2008). Apesar de durante o processo a lama vermelha ser lavada e considerada como um resíduo sólido inerte, ela permanece fortemente alcalina e é altamente corrosiva (POULIN et al, 2008). É constituída por partículas muito finas (cerca de 95% < 44 micron, i.e. 325 mesh), tendo como principal característica uma elevada alcalinidade (pH 10-13) e alta área superficial ($13\text{-}22 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$) (BRUNORI et al, 2005; McCONCHIE, et al, 2002; WANG et al, 2005; GENÇ-FUHRMAN et al, 2004; NGUYEN & BOGER, 1998). Além disso, também apresenta a superfície porosa (WANG et al, 2008).

A sua textura e composição (os seus principais componentes são os óxidos de Fe, Al e Ti), conferem à lama vermelha uma reatividade superficial elevada, mas que, no entanto, quase não tem sido explorada como um meio para remoção de contaminantes (LÓPEZ et al, 1998).

Como a bauxita não é uma espécie mineralógica definida, a sua composição mineralógica, bem como de seus resíduos, tanto de lavagem como de processamento (lama vermelha), podem variar de acordo com a jazida de origem da bauxita e da técnica empregada no processo Bayer em cada planta industrial (VILLAR, 2002; SILVA FILHO et al, 2007). Normalmente retém todo ferro, titânio e sílica presentes na bauxita, além do alumínio que não foi extraído durante o refino, combinado com sódio sob a forma de um silicato hidratado de alumínio e sódio de natureza zeolítica (McCONCHIE et al, 2002; REESE & CUNDIFF, 1955). Além destes, podem estar presentes como elementos traço os óxidos de Vanádio, Gálio, Fósforo, Manganês, Magnésio, Zinco, Tório, Cromo, Nióbio (PRADHAN et al, 1996). A Tabela 3.8, traz a composição química da Lama Vermelha de diferentes regiões.

Tabela 3. 8 – Composição química (%) da Lama Vermelha procedentes de diferentes regiões.

Referência	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	País de Origem
Wang et al., (2005)	60	15	5	16	5	-	-	-	Austrália
Park & Jun (2005)	16,60	23,70	22,90	11,60	6,70	-	6,70	-	Coréia
Peng et al., (2005)	14,17	28,72	5,81	2,70	4,09	-	-	-	China
Halász et al., (2005)	33 – 48	16-18	9-15	8-12	4-6	0,3-1	0,5-3,5	-	Hungria
Komnitsas et al., (2004)	45,58	16,65	6,96	3,26	7,07	0,19	14,84	0,07	Grécia
Díaz et al., (2004)	37,00	12	-	5	20	-	6	-	Espanha
Freitas (2003)	46,60	14,36	16,57	2,43	4,34	0,08	2,62	-	Brasil

As fases minerais mais comuns são a hematita (α -Fe₂O₃), a goetita (α -FeOOH), a magnetita (Fe₃O₄), a boemita (γ -AlOOH), o quartzo (SiO₂), a sodalita (Na₄Al₃Si₃O₁₂Cl) e a gipsita (CaSO₄), com menor presença de calcita (CaCO₃) e gibisita (Al(OH)₃) (BRUNORI et al, 2005; PRADHAN et al, 1996; YALÇIN & SEVINÇ, 2000).

A lama vermelha apresenta-se como um adsorvente de baixo custo prometendo significativa capacidade de adsorção (WANG et al, 2008). Devido ao alto potencial de adsorção da lama vermelha, ela pode ser usada na área de remediação ambiental para a remoção de corantes, no tratamento de águas ácidas de minas (DOYE & DUCHESNE, 2005; FAHEY et al, 2002) e em processos de adsorção de metais pesados (NADAROGLU et al, 2010; CASTALDI et al, 2010; SANTORA et al, 2006; FUHRMAN, 2004).

Nas últimas décadas, muitos investigadores demonstraram que a lama vermelha pode ser utilizada como um adsorvente de baixo custo. No entanto, a lama vermelha in natura apresenta baixa capacidade de adsorção (WANG et al, 2008). O objetivo de grande parte da pesquisa de pós-guerra era maximizar a superfície específica dos adsorventes tradicionais. Este trabalho levou a uma melhor compreensão dos mecanismos de ativação e sinterização (GREGG, 1960; 1961, De BOER, 1972; RENOU et al, 1960; ROUQUEROL et al, 1975, 1979, 1985; ROUQUEROL e GANTEAUME, 1977).

Dois métodos, acidificação e tratamento térmico, são geralmente empregados para ativar lama vermelha, uma vez que estes tratamentos irão melhorar as propriedades físico-químicas da superfície, o que resulta em uma maior capacidade de adsorção (WANG et al, 2008).

A neutralização com ácido é amplamente utilizada para tratamento de lama vermelha e este método pode remover metais alcalinos e outras impurezas inorgânicas, bem como alguns materiais orgânicos. Além, de geralmente a neutralização com ácido aumentar a área de superfície e volume de poros da lama vermelha o que favorece a adsorção.

Segundo Liu et al (2007), a concentração adequada de HCl pode aumentar a carga positiva sobre a superfície do coloide de óxido metálico da lama vermelha, a qual é uma mistura complexa de minerais diferente. Simultaneamente cálcio e alguns outros sais solúveis em ácido são dissolvidos parcialmente, algumas novas e grosseiras cavidades exteriores também aparecem durante o processo de acidificação. Quando a concentração de HCl aumenta ocorre a perda de frações solúveis em ácido tais como hematite e calcita presentes na Lama Vermelha.

Altundogan et al (2002) estudaram a adsorção de arsênio em lama vermelha ativada com HCl e quantificaram a solubilidade de alguns óxidos nas diferentes concentrações do ácido. A Tabela 3.9 traz a quantidade de solubilização de sódio, alumínio e ferro em diferentes soluções de HCl.

Tabela 3. 9 – Quantidade de solubilidade de Na, Al e Fe presentes na Lama Vermelha ativada com HCl (ALTUNDOGAN et al, 2002).

Concentração de HCl M	Solubilidade (%)		
	Na	Al	Fe
0.25	66,70	12,38	0,04
1	80,32	49,18	0,33
2	83,72	49,38	0,86

O tratamento térmico por sua vez, pode decompor compostos instáveis e orgânicos, no entanto, também pode causar a agregação de partículas ou sinterização (WANG et al, 2008). Pera et al. (1997) observaram que a área específica da lama vermelha varia de acordo com a temperatura de calcinação.

O tipo de matéria-prima precursora para a produção dos adsorventes e o processo usado para a ativação interferem em propriedades tais como a área superficial e a distribuição de tamanho dos poros, afetando extremamente as propriedades de adsorção do material (WALTON *et al.*, 2005).

3.5.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A distribuição do adsorbato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelos princípios da termodinâmica. A capacidade de adsorção está ligada diretamente ao equilíbrio, e a resistência à difusão ligada à cinética (RUTHVEN, 1995).

Segundo Duong (1998), no mecanismo de separação, o sólido tem poros com dimensões tais que permitem moléculas pequenas de entrarem enquanto impedem que moléculas grandes entrem no interior destes poros. O mecanismo de equilíbrio da adsorção é baseado nos sólidos possuindo capacidades diferentes para acomodar diferentes espécies, onde a espécie com mais afinidade com o adsorvente é preferencialmente adsorvida. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes taxas de difusão de diferentes espécies para o poro controlando o tempo de exposição das espécies de difusão.

De acordo com Suzuki (1990), o equilíbrio da adsorção é uma importante informação para a compreensão de um processo de adsorção. Não importa como muitos dos componentes estão presentes no sistema, o equilíbrio de adsorção de componentes puros, é essencial para a compreensão de como os componentes podem ser acomodadas pelo adsorvente sólido. Esta informação pode ser utilizada no estudo da cinética de adsorção de um único componente, bom como no equilíbrio da adsorção e na cinética de adsorção de sistemas multicomponentes.

Para toda concentração de adsorbato existe um estado de equilíbrio de adsorção, similar ao equilíbrio entre condensação e evaporação. Quanto maior a concentração de adsorbato em solução, maior é a adsorção. Para toda temperatura, também existe um estado de equilíbrio. Quanto maior a temperatura, menor o processo de adsorção física. O efeito da temperatura na adsorção física obedece ao princípio de Le Chatelier-Braun sendo favorecido pela remoção de calor (VOYUTSKY, 1978).

De acordo com Rouquerol *et al.* (1999), uma energia de ativação é frequentemente envolvida em quimissorção e, à uma baixa temperatura, o sistema pode

não ter energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico. Fisissorção normalmente atinge o equilíbrio rapidamente, mas este equilíbrio pode demorar a ser atingido se o processo de adsorção for determinado pela taxa de transferência de massa (o que também pode ocorrer na quimissorção).

3.5.3.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O aspecto cinético fornece informações sobre a velocidade de adsorção. Esta velocidade depende do tamanho e estrutura da molécula do adsorbato, natureza e porosidade do adsorvente e sistema experimental. Depende ainda do transporte do adsorbato a partir da solução até a superfície do adsorvente, podendo esta etapa ser controlada pelo processo de difusão (FREITAS, 2005).

A sequência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos é a seguinte:

1. Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
2. Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
3. Migração das moléculas do fluido nos poros, e;
4. Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

Sun e Xiangjing (1997) sugeriram que a primeira etapa da adsorção é afetada pela concentração e agitação da solução, por isso, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão da substância orgânica da solução para o adsorvente. A segunda etapa de adsorção depende da natureza das moléculas de adsorbato e a terceira é normalmente considerada a etapa determinante do processo, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SOARES, 1998). A velocidade de adsorção do adsorbato pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração inicial, agitação, tamanho das partículas, distribuição dos poros e tipo de solução.

Os modelos cinéticos envolvem a relação da concentração do adsorbato com o tempo de agitação. A concentração do adsorbato em solução decresce com o tempo, até alcançar um valor constante, neste ponto, a quantidade do adsorbato que está sendo adsorvida pelo adsorvente encontra-se em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está se desorvendo. O tempo requerido para alcançar este estágio é chamado de tempo

de equilíbrio e a quantidade do adsorvato retido neste tempo reflete a capacidade de adsorção no equilíbrio em condições de operação estabelecidas. A massa de adsorvato retido por unidade de massa de matéria adsorvente (q_t) no tempo t (mg g⁻¹), obtida em reatores batelada é calculada por meio de um balanço de massa de acordo com a Equação 3.3 (DABROWSKI, 2002; BRUNO, 2008).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Em que:

C_0 : é a concentração inicial de adsorvato (mg L⁻¹);

C_t : concentração de adsorvato no tempo t (mg L⁻¹);

V : volume da batelada (L);

m : massa do material adsorvente (g).

O estudo da cinética de adsorção se faz necessário porque os adsorventes utilizados, em sua maioria, são porosos, e a velocidade global de adsorção é limitada pela habilidade das moléculas de adsorbato infundirem para o interior da partícula (DUONG, 1998).

Além disso, os estudos cinéticos são importantes na determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio, no desenvolvimento de modelos com base na velocidade de adsorção, na viabilidade da utilização do material como adsorvente. Para processos de adsorção em leito fixo, a previsão da cinética é necessária para o projeto de colunas (PAVAN et al, 2004, BRUNO, 2008).

A necessidade do desenvolvimento de novos modelos de utilidade prática, em termos matemáticos simples, para propósitos de projetos, tem induzido a pesquisa de expressões empíricas que concordam com os resultados experimentais (OZACAR & SENGI, 2005; HO & McKAY, 1998-1999; JUANG *et al.*, 2000-2002; NEVSKAIA *et al.*, 1999).

Vários modelos foram estudados, para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorativo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão estudados neste trabalho são: Cinética de Pseudo 1ª Ordem e Cinética de Pseudo 2ª Ordem.

3.5.3.1.1 CINÉTICA DE PSEUDO 1ª ORDEM

Assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. A velocidade de adsorção deste modelo é determinada por uma expressão de pseudo-primeira-ordem, para a adsorção em um sistema líquido/sólido baseado na capacidade do sólido (HO & MCKAY, 1998, OZTURK & KAVAC, 2005; BRUNO, 2008). A equação geral é expressa pela Equação 3.4.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_{eq} - q_t) \quad (\text{Equação 3.4})$$

Em que:

K_1 : é a constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem (min^{-1})

q_{eq} : massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

A equação de pseudo-primeira-ordem de Lagergren na maioria dos casos é aplicável somente nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção (HO & MCKAY, 1998).

3.5.3.1.2 CINÉTICA DE PSEUDO 2ª ORDEM

Ho e Mckay (1999) propuseram um modelo cinético de segunda ordem, baseado na concentração do adsorbato, para adsorção de íons metálicos em turfa, do qual denominaram de modelo de pseudo segunda-ordem, e é descrito pela Equação 3.5. O modelo de pseudo segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. O modelo considera que a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

Diferentemente do modelo de Lagergren, o modelo de Ho e Mckay provavelmente prevê o comportamento cinético em toda a extensão do processo de adsorção e é coerente com um mecanismo em que a adsorção química é a etapa determinante do processo (AHMAD *et al.*, 2005).

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q)^2 \quad (\text{Equação 3.5})$$

Sendo que: k_2 a constante de velocidade de reação de pseudos segunda ordem (g/mmol. min).

É apresentado por diversos autores que, em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente (WENG *et al*, 2009; Al-GHOUTI *et al*, 2009; DURAL *et al*, 2011; DENG *et al*, 2011). Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos.

3.5.3.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Em operações de ordem prática, a capacidade máxima de um adsorvente não pode ser completamente utilizada porque a transferência de massa envolve o contato real do processo do fluido com o sólido. Com a finalidade de estimar praticamente a capacidade de adsorção dinâmica de um determinado adsorvente é necessário ter a informação sobre o equilíbrio de adsorção (GOLIN, 2007).

Equilíbrio de adsorção é obtido quando o número de moléculas que chegam à superfície é igual ao número de moléculas que deixam à superfície do adsorvente em um fluido. As moléculas adsorvidas trocam energia com a estrutura atômica da superfície desde que o tempo de adsorção seja longo o suficiente para que elas tenham um equilíbrio com a superfície atômica. Para deixar a superfície, as moléculas adsorvidas têm que tomar energia da flutuação de energia térmica na superfície, tal que a energia correspondente para a componente vertical de suas vibrações seja maior que o valor limite da energia de ligação, (CHEREMISINOFF & CHEREMISINOFF, 1993).

Isotermas de adsorção geralmente são desenvolvidas para avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente por uma determinada molécula. Elas são imprescindíveis para discriminar, entre diferentes adsorventes, qual é o mais adequado para uma aplicação em particular. As isotermas são sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico (CASTILLA, 2004; ROOSTAEI & TEZE., 2004).

A isoterma descreve, a uma temperatura constante, a variação da capacidade de adsorção Q (em número de moles ou massa de adsorvato por massa de adsorvente) em função da concentração do sorbato, C_{eq} (em número de moles ou massa de adsorvato

por volume de fase líquida ou gasosa), no sistema, após este atingir o equilíbrio (SILVA, 2010).

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo. Para se ter uma representação do comportamento adsorptivo dinâmico de qualquer substância de um fluido em fase sólida, é necessário ter uma descrição do estado de equilíbrio entre essas duas fases, que compõe o sistema de adsorção, representados pelas isotermas de adsorção (ALLEN et al, 2003; DOMINGUES, 2005; YANG & AL-DURI, 2005). O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido (FERNANDES, 2008).

Quando um adsorvente está em contato com o meio que o rodeia de certa composição, a adsorção ocorre e, após tempo suficientemente longo, o adsorvente e sua vizinhança alcançam o equilíbrio (GOLIN, 2007). A relação entre a quantidade adsorvida, e a concentração da fase fluída, c_e , na temperatura T , é chamada de isoterma de adsorção em T (Equação 3.6).

$$q = q(c_e) \quad \text{em } T \quad (\text{Equação 3.6})$$

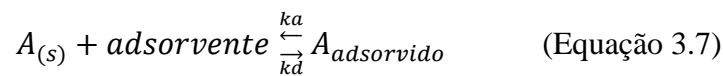
As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam, de forma quantitativa, como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; dá uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do fluido (PORPINO, 2009).

O procedimento experimental consiste em colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Depois da filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material que foi adsorvida. Assim obtêm-se os gráficos, que são as isotermas. Esses podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluída e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (NIEDERSBERG, 2012).

As isotermas de adsorção podem ser descritas de diversas formas matemáticas, muitas das quais são baseadas em modelos físicos simplificados de adsorção e dessorção, enquanto outras são puramente empíricas, apenas com o objetivo de correlacionar os dados experimentais em equações simples, com dois ou três

parâmetros; quanto maior o número de parâmetros, melhor o ajuste dos dados experimentais. Porém, as equações empíricas não possuem significância prática, pois não podem ser extrapoladas além da faixa usada para a determinação dos parâmetros (SUZUKI, 1990).

Em geral, para a adsorção física numa superfície homogênea em concentrações suficientemente baixas, a isoterma deve se aproximar à forma linear, onde a inclinação limite na região de baixa concentração é chamada de constante da lei de *Henry* (K), ou *constante de equilíbrio termodinâmico* (Equação 3.7 e 3.8):



$$K = \frac{ka}{kd} \quad (\text{Equação 3.8})$$

onde: $A_{(s)}$ = adsorbato na solução

$A_{\text{adsorvido}}$ = adsorbato no interior do sólido adsorvente

ka = constante de velocidade de adsorção

kd = constante de velocidade de dessorção

A lei de Henry corresponde fisicamente à situação em que a fase adsorvida está tão diluída que não existe competição por sítios adsorptivos nem interações entre as moléculas adsorvidas. Em maiores concentrações ambos os efeitos tornam-se importante, modificando a forma da isoterma (RUTHVEN, 1984).

Dependendo do sólido adsorvente, existem vários tipos de isotermas, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos, que foram classificadas segundo Brunauer *et al* (1938), frequentemente chamada de classificação de BET (Figura 3.5).

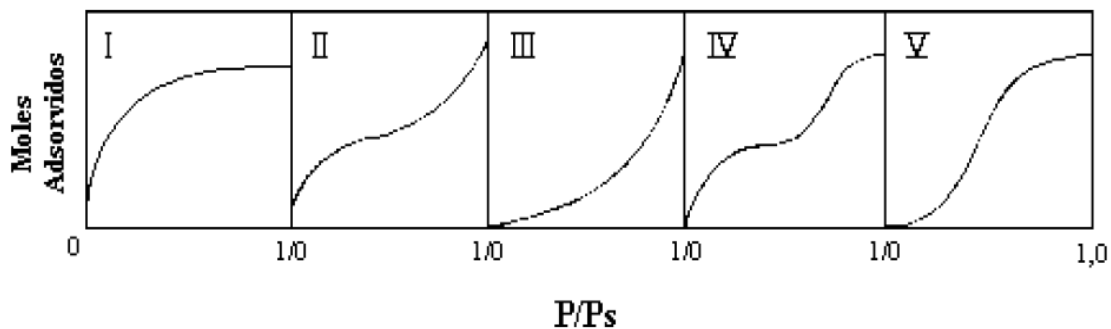


Figura 3.5: Isotermas de Adsorção classificadas por Brunauer et al. (1938)

onde: $P/P_S = P/P_0 =$ pressão relativa

Moles Adsorvidos = $[g_{mol}/g_{adsorvente}]$

As isotermas de adsorção indicam:

- a) Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- b) Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- c) Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

De acordo com Ruthven (1984), as isotermas para sólidos microporosos (microporos $< 2\text{nm}$), nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato, são normalmente representadas pelo tipo I. Isto acontece porque com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. Ocasionalmente se os efeitos de atração intermolecular são grandes, a isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: $>50\text{nm}$).

Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar. O aumento na capacidade a altas concentrações acontece devido à condensação capilar nos poros de maior diâmetro (RUTHVEN, 1984).

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorbato. As mais comumente utilizadas por muitos autores no estudo de adsorção são as de Langmuir e Freundlich (AKSU & KABASAKAL, 2004; ASHEH *et al.*, 2003; BENKHEDDA *et al.*, 2000; BEREKET *et al.*, 1997; FURUYA *et al.*, 1996; HOCINE *et al.*, 2004; KARAKAS *et al.*, 2003; KHAN *et al.*, 1997; KUMAR *et al.*, 2003).

As isotermas do tipo Langmuir se encontram com frequência, ainda que as premissas da teoria de Langmuir não se cumpram. As isotermas do tipo Freundlich são

típicas de superfície heterogêneas e são as mais frequentemente encontradas (CASTILLA, 2004).

3.5.3.2.1 ISOTERMAS DE LANGMUIR

A isoterma de Langmuir é a primeira isoterma de adsorção desenvolvida teoricamente. Muitas outras equações foram propostas mais tarde onde os ajustes dos resultados experimentais foram baseados nesta equação ou estas equações foram desenvolvidas usando o conceito de Langmuir. Na verdade a equação de Langmuir ainda tem um importante papel nas teorias de adsorção física tanto quanto nas teorias de adsorção química. A equação também tem sido obtida usando conceitos estatísticos de termodinâmica, além do estudo cinético (BANSAL & GOYAL, 2005).

Este é um modelo de isoterma simples com alguma base teórica e aplicável na adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas (soluto diluído). A isoterma de Langmuir é caracterizada por uma aproximação monatômica a uma quantidade limite de adsorção, e que se presume corresponder à formação de uma monocamada, (comportamento esperado para a quimissorção) (MEZZARI, 2002).

Este modelo é baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. A equação de Langmuir pode ser reduzida à lei de Henry para baixas concentrações iniciais. Entretanto, para altas concentrações a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada (KUMAR et al, 2005).

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida assumindo que:

- As moléculas são adsorvidas na superfície do adsorvente em um número fixo de sítios (ou centros ativos) acessíveis, com localização bem definida,
- Todos os centros ativos têm energia equivalente,
- A adsorção é reversível,
- Cada centro ativo pode adsorver apenas uma molécula, satisfazendo assim a regra da monocamada;

- Não há interação entre as moléculas adsorvidas e os centros ativos de sua vizinhança. (RUTHVEN,1984; HUMPHREY e KELLER, 1997; BANSAL & GOYAL, 2005).

Assim, este modelo assume uma reação de equilíbrio onde sítios livres de adsorção reagem com a molécula a ser adsorvida, formando um complexo:



A primeira dedução da isoterma de Langmuir foi cinética. Ele supôs implicitamente o seguinte: (CIOLA, 1981).

Pode-se dizer que a velocidade na qual a adsorção ocorre é proporcional às forças na sua direção, que é a diferença entre a quantidade adsorvida numa dada concentração e a quantidade que pode ser adsorvida naquela concentração. Na concentração de equilíbrio esta diferença é zero, (METCALF & EDDY,2003).

A expressão da isoterma do Langmuir é representada pela Equação 3.9:

$$Q_e = \frac{q_0 b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (\text{Equação 3.9})$$

onde q_0 [mg/g de adsorvente] e b [L_{solução}/g de adsorvente] são os parâmetros de Langmuir: q_0 representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e b está relacionado com a constante de equilíbrio de Langmuir, K_l , que é dada pela Equação 3.10:

$$K_l = q_0 b \quad (\text{Equação 3.10})$$

Através do K_l pode-se determinar a entalpia de adsorção pela Equação 3.11.

$$K_l = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{Equação 3.11})$$

Valores negativos de entalpia de adsorção indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção, enquanto que valores positivos do calor de adsorção indicam que o calor é abstraído das vizinhanças.

A isoterma é falha em muitos aspectos, essas falhas devem-se, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície. No entanto, apesar das limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas (MEZZARI, 2002).

A correspondência de dados experimentais à equação de Langmuir não significa que as suposições indicadas são válidas para o sistema particular que está sendo estudado, porque as suposições iniciais podem ter efeito cancelado (SUFFET & McGUIRE, 1980; METCALF & EDDY, 2003).

A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida como demonstrado através da Equação 3.12:

$$R_l = \frac{1}{(1+bc_0)} \quad (\text{Equação 3.12})$$

Sendo c_0 a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}) e b é a constante de Langmuir.

Os valores de R_L entre 0 e 1 indicam adsorção favorável na análise da isoterma de Langmuir, enquanto o valor de n apresenta a mesma função na isoterma de Freundlich quando apresenta valores entre 2 e 10 ou $1/n$ de 0,5 a 0,1 (COELHO et al, 2005).

Apesar de muito utilizado, o modelo de Langmuir é muito restrito, devido à quantidade de hipóteses a ele arraigadas, que na maioria das vezes, não são verificadas, como por exemplo, o fato de não se considerar interações entre as moléculas de adsorvato e a superfície energeticamente homogênea. Assim, modelos incorporaram tais aspectos, como o modelo de Freundlich, de modo a obter um modelo mais próximo à observação do fenômeno, não considerados pelo modelo de Langmuir (SILVA, 2010).

3.5.3.2.2 ISOTERMAS DE FREUNDLICH

Outro modelo de isoterma, frequentemente aplicado é o modelo de Freundlich, considerado empírico. É possível interpretá-lo teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada (SUZUKI, 1990).

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (RUPP, 1996).

O modelo de Freundlich não limita a capacidade de adsorção, deixando a quantidade adsorvida ir até o infinito quando a concentração aumenta. É aplicada somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) onde ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo (SUZUKI, 1990).

O modelo de Freundlich é uma das primeiras relações conhecidas descrevendo a adsorção não ideal e reversível, não restrita à formação de apenas a monocamada. Assim este modelo pode também ser aplicado para adsorção em multicamada, tendo em ambos os casos uma distribuição não uniforme de entalpia de adsorção através da superfície heterogênea de um sólido (FOO & HAMEED, 2010).

Neste modelo, a quantidade adsorvida é o somatório de adsorção em todos os sítios, cada um tendo uma energia de ligação, com os sítios de ligação mais fortes sendo ocupados primeiro, até a energia de adsorção ser diminuída exponencialmente, levando ao fim do processo de adsorção. A equação (Equação 3.13) para o modelo pode ser assim representada (FREUNDLICH, 1906):

$$Q_e = K \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 3.13})$$

onde, Q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida [mg/g de adsorvente], C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase líquida [mg/L] e K e n são os parâmetros empíricos de Freundlich, sendo constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981).

O expoente n dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável, indicando a capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato. Logo ele representa a heterogeneidade dos sítios de ligação da superfície do adsorvente, sendo esta maior quanto menor o valor n (PERUCH, 1997).

Tal equação implica numa capacidade de adsorção infinita, não chegando a um patamar como a isoterma de Langmuir, o que leva a suposição que tal equação considera adsorção em multicamadas. O fator F caracteriza a afinidade do sistema, sendo dependente da afinidade máxima possível (quando os sítios ainda não se ocuparam) e da diferença de energias entre os sítios de maior e menor energia e do próprio valor de n , ou seja, da distribuição energética nos sítios de adsorção (BOUDART & DJEGA-MARIADASSOU, 1984).

A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry a concentrações próximas de zero (FRITZ & SCHLÜNDER, 1981) e, como dito anteriormente, sua aplicabilidade é restrita a um intervalo de concentração limitado.

Em muitos casos, o modelo de Freundlich, fornece uma representação de equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor que a isoterma de Langmuir.

3.5.4 ADSORÇÃO LÍQUIDA

Em aplicações em fase líquida, a transferência do adsorvato da solução para o adsorvente, deve ocorrer pela transferência do adsorvato para a superfície da partícula do adsorvente e também pela migração do adsorvato da superfície do adsorvente para os sítios de adsorção nos poros. A transferência do adsorvato é apreciavelmente maior do que a migração (GOLIN, 2007).

Segundo Duong (1998), a adsorção de um líquido é um fenômeno mais difícil de medir experimentalmente ou descrever. Quando o fluido é um gás, as experiências são realizadas com os gases puros ou com misturas. A quantidade de gás adsorvido em um espaço confinado é determinada a partir da redução de medição da pressão total. Quando o fluido é um líquido, não existe qualquer processo simples para a determinação do grau de adsorção a partir de um líquido puro; conseqüentemente, as experiências são conduzidas usando apenas as misturas de líquidos, incluindo soluções diluídas.

Em condições de equilíbrio, devido às diferenças no grau de adsorção física entre as diferentes moléculas de mistura líquida, a composição do líquido nos poros é diferente da do volume de líquido em torno das partículas adsorventes. Tal como com os gases, o ponto de equilíbrio da adsorção de uma dada solução aumenta com a concentração e diminui com a temperatura. Quimissorção também pode ocorrer com líquidos (SEADER & HENLEY, 2006).

De acordo com Golin (2007), a adsorção é geralmente uma função da temperatura. Para aplicações em fase líquida, recomenda-se que a temperatura a ser utilizada seja a mais próxima possível das condições operacionais do processo em estudo. Para a condução dos testes em laboratório, é recomendado primeiro avaliar a temperatura da operação. Se a adsorção ocorrer a esta temperatura, então os parâmetros da planta não devem ser alterados. Caso contrário, avaliar outras faixas de temperatura, para cima e para baixo. A seleção da temperatura é dependente da viscosidade do líquido, estabilidade térmica das características do líquido e praticidade de mudanças da temperatura do processo.

A capacidade de certos adsorventes para a retenção de compostos orgânicos é mais comumente avaliada através de isotermas de adsorção na fase líquida. Uma isoterma de fase líquida mostra a distribuição do adsorvato (aquele que é adsorvido) entre a fase adsorvente e a fase da solução no equilíbrio. É plotada a quantidade do adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente pela concentração do adsorvato remanescente na solução (ANIA *et al.*, 2002).

As isotermas de adsorção em fase líquida são representadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida, em função da concentração do soluto na fase fluida, em uma determinada temperatura. As isotermas são sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. (CASTILLA, 2004; ROOSTAEI *et al.*, 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos, os materiais utilizados nos experimentos de adsorção, os métodos empregados para determinação do Índice de Acidez e Espectroscopia na Região do Infravermelho das amostras líquidas; o processo de pré-tratamento e ativação dos materiais percussores dos adsorventes e caracterização morfológica dos adsorventes. E por fim a descrição do aparato experimental e procedimentos adotados nos experimentos.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 ADSORVENTES

4.2.1.1 ALUMINA

A Alumina utilizada nos experimentos de adsorção foi obtida a partir de Hidróxido de Alumínio $[Al(OH)_3]$, o qual foi cedido pela empresa ALUNORTE S/A (Barcarena-Pará-Brasil).

4.2.1.2 LAMA VERMELHA

A Lama Vermelha utilizada foi cedida pela empresa ALUNORTE S/A (Barcarena-Pará-Brasil). A lama vermelha in natura passou por dois procedimentos: primeiramente a lama vermelha foi seca em estufa (modelo/marca), com circulação de ar, a 110 °C por 24 h. Após a secagem ela foi desagregada em moinho de bolas (modelo/marca), em processo batelada, por 30 minutos. A lama vermelha depois de seca e desagregada foi então ativada.

4.1.2 FRAÇÕES DESTILADAS

As frações destiladas utilizadas nos experimentos como alimentação foram obtidas no Laboratório de Processos de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/ITEC/UFGA) através da destilação a pressão atmosférica (coluna de destilação piloto) do Produto Líquido Orgânico produzido por craqueamento termocatalítico do óleo de palma. Para o desenvolvimento dos experimentos foram selecionadas diferentes frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do Gasolina (40-175°C) e Diesel (235-400°C). As frações selecionadas apresentavam diferentes teores de ácidos graxos livres, identificados como Índice de Acidez,

conforme apresentado na Tabela 4.1, com o objetivo de avaliar o efeito do adsorvente na redução do teor de ácido graxo livre.

Tabela 4. 1 - Frações destiladas destinadas a desacidificação por adsorção.

Alimentação	Índice de Acidez
Exp.6 – Fração destilada (305-400 °C)	1,55
Exp. 3(235-305°C) / vigroux	1,58
Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	4,00
Exp. 8 (235-305°C)	17,35
Exp. 1 vigroux/redestilação (305-400°C)	19,65
Exp. 3 (235-305°C)	33,67

4.2 MÉTODOS

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS LÍQUIDAS

4.2.1.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

O Índice de Acidez foi determinado segundo o método oficial da ASTM D974, que é aplicável a produtos de petróleo, lubrificantes e óleos. O Índice de Acidez é o número de miligramas de Hidróxido de Potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra.

O procedimento experimental foi realizado da seguinte maneira: adicionou-se em um erlenmeyer, 50 ml de solvente, o qual era uma mistura de água, tolueno e álcool isopropílico (100:1:99) e 0,5 ml de solução indicadora de fenolftaleína (1% em álcool isopropílico) em seguida foi titulada com uma solução alcalina (KOH a 0,1N) até a viragem para a coloração rosa, a qual deve persistir por 30 segundos. Este procedimento foi caracterizado como o branco da análise. Após a realização do branco, o mesmo procedimento experimental foi executado com a adição da massa da amostra no erlenmeyer obtida de acordo com a Tabela 4.2.

Tabela 4. 2 - Massa de amostra utilizada de acordo com o Índice de Acidez

Índice de Acidez	Massa de Amostra (g)	Precisão (g)
Óleos de coloração clara		
0,0 a 3,0	20,0 ± 2,0	0,05
Acima de 3,0 a 25,0	2,0 ± 0,2	0,01
Acima de 25,0 a 250,0	0,2 ± 0,02	0,001
Óleos de coloração escura		
0,0 a 25,0	2,0 ± 0,2	0,01
Acima de 25,0 a 250,0	0,2 ± 0,02	0,001

O Índice de Acidez, em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela Equação (4.1):

$$IA = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Sendo:

V_a – volume de KOH usado na titulação da amostra, ml;

V_b – volume de KOH usado na titulação do branco, ml;

N – normalidade da solução de KOH;

m_a – massa da amostra, g.

4.2.1.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

As amostras de frações destiladas antes e após a adsorção foram analisados por espectros de absorção na região do infravermelho (IV) no Instituto Militar de Engenharia-RJ. A técnica permite a identificação de bandas características dos ácidos carboxílicos e demais produtos oxigenados. Os espectros de absorbância foram obtidos no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 16 cm^{-1} e com auxílio de um sanduíche de KBr. O equipamento utilizado foi um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo Prestige 21. O procedimento experimental consistiu em adicionar as amostras

líquidas entre duas células de KBr, utilizando micropipetas manuais com volume variado (20-200 microlitros) para permitir leve pressão do líquido e visando garantir a uniformidade da quantidade das amostras.

4.2.2 PREPARO DOS ADSORVENTES

4.2.2.1 ALUMINA

A alumina ativada (γ - Alumina), foi obtida a partir de Hidróxido de Alumínio [Al(OH)₃], a ativação seguiu o método descrito por Cunha *et al.* (2012). Inicialmente, as amostras de Hidróxido de Alumínio [Al(OH)₃], o precursor do adsorvente, foram lavadas em água a aproximadamente 100°C, sob agitação em béquer de 600 ml, durante 60 minutos, objetivando-se remover o teor de hidróxido de sódio residual e outras impurezas indesejáveis. Em seguida, as amostras de Hidróxido de Alumínio [Al(OH)₃] úmidas foram submetidas a secagem a 105°C, por um período de 24 horas, em estufa de recirculação de ar. Após o período de secagem as amostras de Hidróxido de Alumínio [Al(OH)₃], foram submetidas à ativação térmica. O processo foi realizado à temperatura de 450°C em forno elétrico, com controle digital de temperatura, rampa e taxa de aquecimento (5°C/min), durante 120 minutos.

4.2.2.2 LAMA VERMELHA

4.2.2.2.1 LAVAGEM

A lama vermelha depois de seca e desagregada foi então submetida à lavagem. O procedimento foi realizado no Laboratório de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/ UFPA) e tinha como objetivo a remoção de compostos solúveis. Em um béquer de 2000 ml foram adicionados 1000 ml de água destilada, a água foi então aquecida até alcançar 100°C e em seguida foram adicionados 300 gramas de lama vermelha, a mistura ficou sob agitação mecânica por 60 minutos. Ao término da agitação a mistura foi então filtrada em papel de filtro Whatman nº1 e então o material retido no papel de filtro foi seco em estufa de circulação de ar por 24 horas. Depois de seca, a lama vermelha foi pulverizada, utilizando almofariz e pistilo e então seca novamente por 4 horas.

4.2.2.2.2 ATIVAÇÃO TÉRMICA

A lama vermelha depois de seca e desagregada foi então submetida à ativação térmica em um forno cilíndrico com circulação de ar. A lama vermelha foi ativada à

temperatura de 400°C. A ativação térmica foi realizada por um período de 4 h, após alcançar a temperatura de ativação, a uma razão de aquecimento de 5° C/min. Ao final do tempo de ativação, a lama vermelha continuou no forno por um período de 20 horas até esfriar, sendo posteriormente armazenada em dessecador.

4.2.2.2.3 ATIVAÇÃO QUÍMICA

Depois de seca e desagregada a lama vermelha foi então submetida à ativação química. As amostras foram ativadas com soluções de HCl com diferentes concentrações de HCl. A ativação química foi realizada com soluções de HCl nas seguintes concentrações 0,25 M, 1,0 M e 2,0 M. As soluções foram preparadas com HCl 37% e padronizadas com NaOH 1N usando fenolftaleína como indicador.

A ativação ácida foi realizada em um béquer e a agitação feita com agitador mecânico. O tratamento seguiu as seguintes proporções, 50 g de lama vermelha para 1L de solução ácida. O tempo de agitação foi de 2 h, após o tempo de contato as amostras foram então centrifugadas por 20 minutos a 3000 rotações por minuto. Depois desta primeira centrifugação o sobrenadante foi descartado e ao sólido foi então adicionada água destilada e então centrifugado novamente por 10 minutos a 3000 rotações por minuto, este processo foi repetido por cinco vezes para remover o que restou da solução ácida e compostos solúveis, após a lavagem o sólido foi seco em estufa de circulação de ar por 24 horas, após seco foi então macerado em almofariz com auxílio de pistilo e então seco novamente em estufa por mais 4 horas para então ser utilizado nos experimentos.

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.2.3.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de absorção na região do Infravermelho (IV) foram obtidos com um espectrômetro FTIR (Shimadzu, Modelo: Prestige 21), na região de 5000 a 200 cm^{-1} , usando pastilhas de KBr (grau espectroscópico). As análises foram realizadas no Laboratório de Óptica da Seção de Engenharia Química do Instituto Militar de Engenharia-RJ. Para realizar a análise, uma pequena quantidade de amostra (adsorvente) sólida ($\pm 0,03$ g) foi macerada juntamente com KBr ($\pm 0,1$ g) (grau espectroscópico). Após macerar e homogeneizar, as amostras foram comprimidas com o auxílio de um pastilhador e as pastilhas formadas então analisadas.

4.2.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A análise de Difração de Raios X possibilita a identificação dos minerais presentes, e também permite estudar as características cristalinas dos minerais. O equipamento de Difração de Raios X é basicamente um tubo emissor de raios X, uma câmara circular onde se situa a amostra e um detector que recebe os raios difratados. A técnica consiste na incidência de um feixe de raios X sobre um material, sendo os raios difratados pelos planos cristalinos presentes. Para a caracterização dos sólidos, os difratogramas de raios X foram obtidos para valores de 2θ na faixa de 10° até 90° , com passo de $0,05^\circ$ e um tempo por passo de 4 s. O equipamento utilizado foi da marca PANalytical, o modelo é X'Pert PRO. O instrumento era equipado com um tubo com alvo de cobre (Cu), $K\alpha_1 = 1,54056$, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, fenda incidente e divergente de 1° , com a fenda programável de 3 mm.

4.2.3.3 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO E VOLUME TOTAL DE POROS

As propriedades físicas dos sólidos foram determinadas pela técnica de fisissorção de nitrogênio à temperatura de -196°C . A área específica foi determinada pelo método BET, os volumes dos poros foram calculados a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . As análises foram realizadas com auxílio de um instrumento da Micromeritics, modelo ASAP 2420. Para estas análises utilizou-se aproximadamente 0,3 g de amostra, sempre pré-tratada a 150°C sob vácuo, por 12 horas.

4.2.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção foram realizados no Laboratório de Separações Térmicas (THERMTEK/FEQ/UFGA) na Universidade Federal do Pará.

Os ensaios de adsorção foram realizados no sistema de batelada em frascos erlenmeyer de 250 ml, os quais foram dispostos em uma mesa agitadora (AGIF/RES-MCT-010/Ética/Q-842-210) com agitação orbital para que as frações destiladas tivessem o contato adequado com o adsorvente. Uma determinada quantidade em massa de fração destilada ($5\text{g} \pm 0,03$) e uma porcentagem em massa de adsorvente foram adicionadas em cada erlenmeyer e, em seguida, agitou-se por tempos pré-estabelecidos (2,5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60). A Tabela 4.3 apresenta os dados com as variáveis aplicadas nos experimentos, sendo que as condições experimentais mantidas constantes

foram temperatura ambiente, pressão atmosférica, velocidade de agitação de 160 rpm, a fim de se obter cinéticas e isotermas de adsorção. Após o procedimento de adsorção, o conteúdo do frasco foi submetido à filtração a vácuo, empregando papel filtro Whatman nº1, obtendo-se como parte filtrada uma fração destilada desacidificada, para a qual foi determinado o índice de acidez, de acordo com o método padrão da ASTM D974.

A avaliação da quantidade relativa de ácidos graxos livres removidos foi realizada através de titulação colorimétrica, em que foi utilizado o método padrão da ASTM D974 para determinar o Índice de Acidez antes e após a adsorção.

Tabela 4.3 – Variáveis empregadas nos experimentos

Experimento	Fração Destilada	Adsorvente/Porcentagem	Índice de Acidez Inicial (mg KOH/g)
1	Exp.6 – Fração destilada (305-400 °C)	γ - Alumina/5%	1,55
	Exp. 8 (305-400°C)		17,35
	Exp. 1 vigroux/redestilação (305-400°C)		19,65
2	Exp. 3(235-305°C) / vigroux	Lama Vermelha Ativada (400°C)/5%	1,58
	Exp. 8 (235-305°C)		33,67
3	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (0.25 M de HCl)/0,5%	4
4	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (0.25 M de HCl)/1%	4
5	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (0.25 M de HCl)/1,5%	4
6	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (0.25 M de HCl)/2%	4
7	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (1 M de HCl)/0,5%	4
8	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (1 M de HCl)/1%	4
9	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (1 M de HCl)/1,5%	4
10	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (1 M de HCl)/2%	4
11	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (2 M de HCl)/0,5%	4
12	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (2 M de HCl)/1%	4
13	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (2 M de HCl)/1,5%	4
14	Exp. 1 (40-175°C) – Destilado Piloto	Lama Vermelha Ativada (2 M de HCl)/2%	4

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

5.1.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Foram utilizados como adsorventes, γ -Alumina, Lama Vermelha Ativada Termicamente (400°C) e Lama Vermelha Ativada com solução de HCl em diferentes concentrações (0.25M, 1M e 2M). Os espectros de absorção na região do Infravermelho (IV) dos adsorventes estão apresentados nas Figuras 5.1-5.3.

Os espectros de absorção na região do Infravermelho das amostras de Hidróxido de Alumínio e γ -Alumina mostram uma banda larga em 3448 cm^{-1} que pode estar relacionada ao modo de vibração de deformação axial das hidroxilas terminais ligados ao alumínio, a água fisissorvida ou a uma combinação das hipóteses anteriores (ALVARENGA, 2013). A banda em 1635 cm^{-1} é devido à deformação angular dos grupos OH da água (LEE *et al.*, 2007.) e surge devido à presença de umidade na amostra (El-NAGGAR, 2013).

Bandas no intervalo de 802-587 cm^{-1} , são atribuídas ao estiramento da frequência Al-O (SARAVANAN & SUBRAMANIAN, 2005). A banda localizada no intervalo 500-650 cm^{-1} corresponde aos alumínios em coordenação octaédrica do óxido e outra entre 700 e 850 cm^{-1} é relativa aos alumínios tetra coordenados (TROMBETTA *et al.*, 1997; MUSIĆ *et al.*, 1999.).

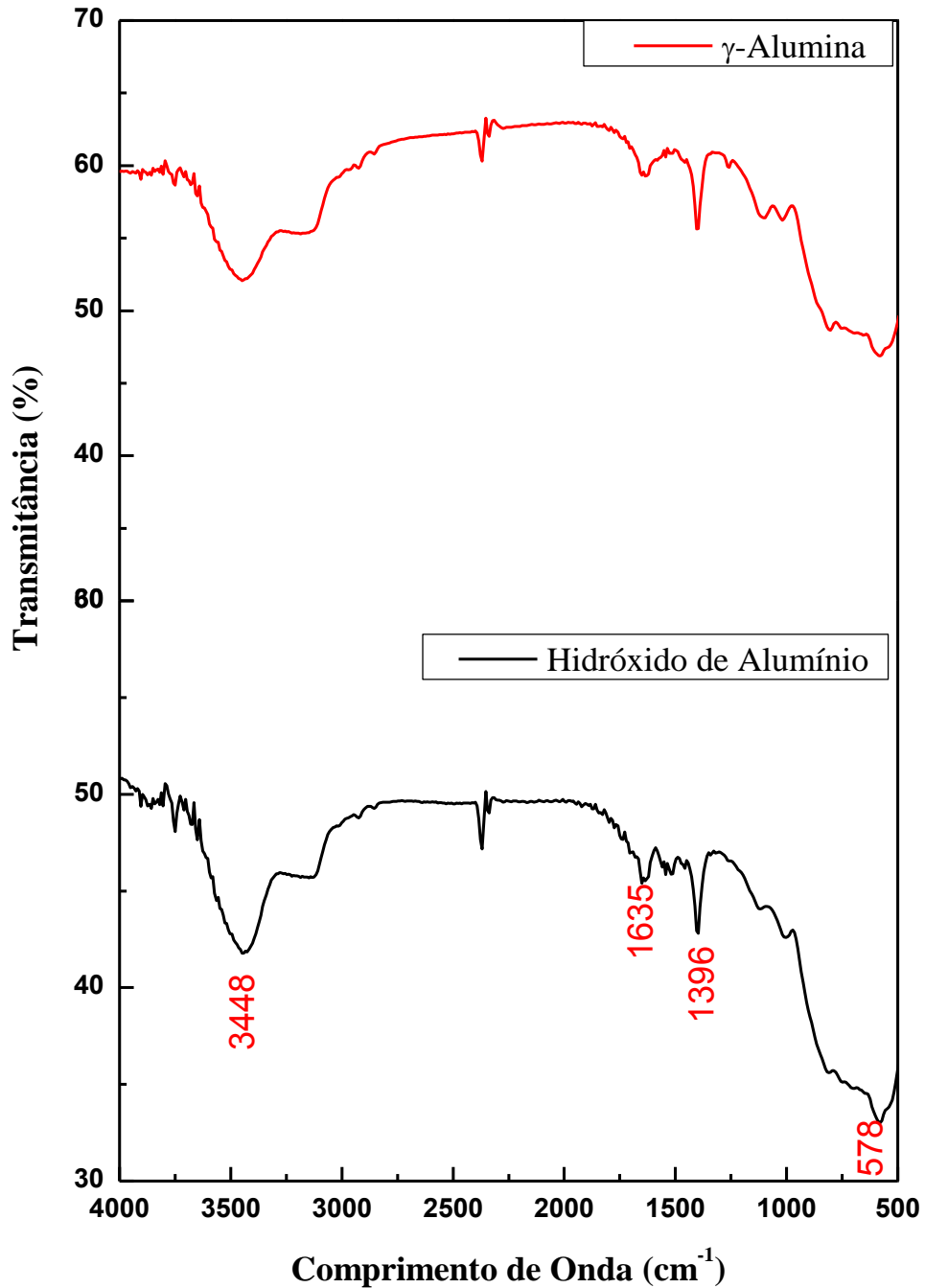


Figura 5.1: Espectros de Infravermelho de Hidróxido de Alumínio e γ - Alumina

Diferentes compostos estão presentes na Lama Vermelha os quais são Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Na_2O e TiO_2 .

A lama vermelha não tratada apresenta uma banda larga entre 3450 e 3000 cm^{-1} , uma série de bandas médias entre 1650 e 1300 cm^{-1} , uma banda forte em 968 cm^{-1} , e várias bandas fracas que variam 800-400 cm^{-1} . A banda larga em cerca de 3440 cm^{-1} é

atribuída ao alongamento hidroxila, nomeadamente dos grupos de metal-OH e água (LIANG, 2013.).

Bandas associadas com os grupos hidroxilo superficiais da hematita têm sido relatadas na literatura em torno de 3700, 3635, 3490, 3435 e 3380 cm^{-1} (ROCHESTER & TOPHAM, 1979.). A largura da banda indica que as amostras contêm água, o que é confirmado pela banda de baixa intensidade em cerca de 1630 cm^{-1} .

A banda principal observada no espectro de infravermelhos a 968 cm^{-1} é atribuída a Si (Al)-O, vibrações de alongamento de sodalita (CASTALDI et al, 2010). Bandas fracas em 617, 547 e 455 cm^{-1} são afetadas pelas vibrações associadas com as ligações Si-O-Al de sodalita (CASTALDI et al., 2008.). As bandas entre 1650 e 1400 cm^{-1} (1635, 1442 e 1404 cm^{-1}) estão associadas com CO, CN e vibração de CC (LIANG, 2013).

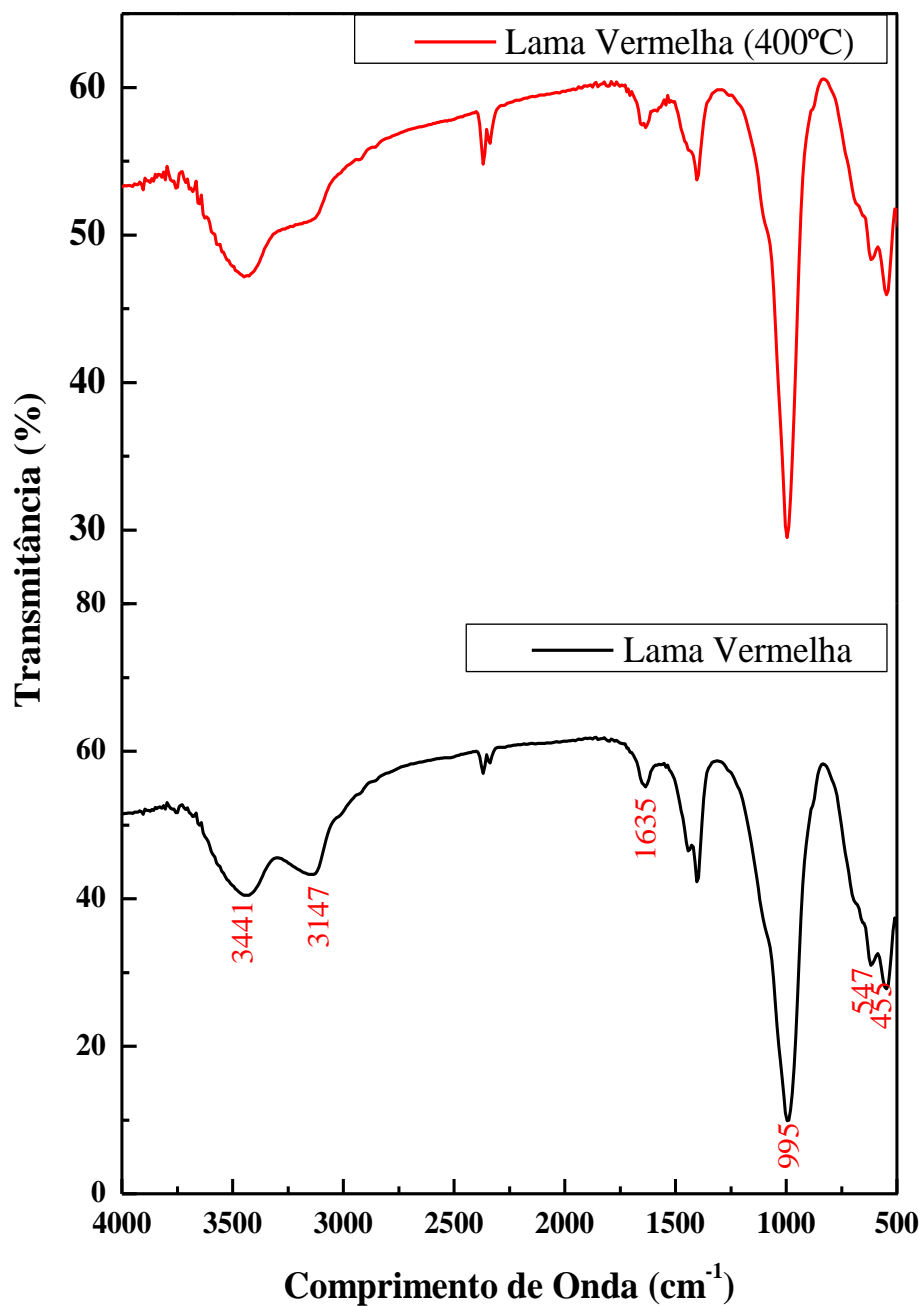


Figura 5.2: Espectros de Infravermelho de Lama Vermelha e Lama Vermelha Ativada a 400°C.

O pico mais intenso no espectro de infravermelhos (995 cm^{-1}) acredita-se ser devido às vibrações de estiramento de Si (Al)-O (CASTALDI et al., 2010.). A pequena banda a 617 cm^{-1} pode ser associada com a estrutura de ligações Si-O-Al de sodalita (CASTALDI et al., 2008).

A dissolução de sodalita (desaparecimento da banda intensa a 995 cm^{-1}) é devido a adição de ácido clorídrico. Na ausência de sodalita, bandas associadas às vibrações Si-O (possivelmente quartzo) são observadas em 1018 cm^{-1} . O perfil da banda também

indica a formação de $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (formado a partir de sílica dissolvida - $\text{Si}(\text{OH})_4$), que tem bandas características a 802, 910, 1018, 1118 e 3441 cm^{-1} (MILLER & WILKINS, 1952.). A diminuição significativa na intensidade do pico em 995 cm^{-1} sugere que os principais componentes de óxido/hidróxido de ferro e alumínio presentes na Lama Vermelha alcançam as fases iniciais de dissolução devido a presença do ácido (LIANG, 2013).

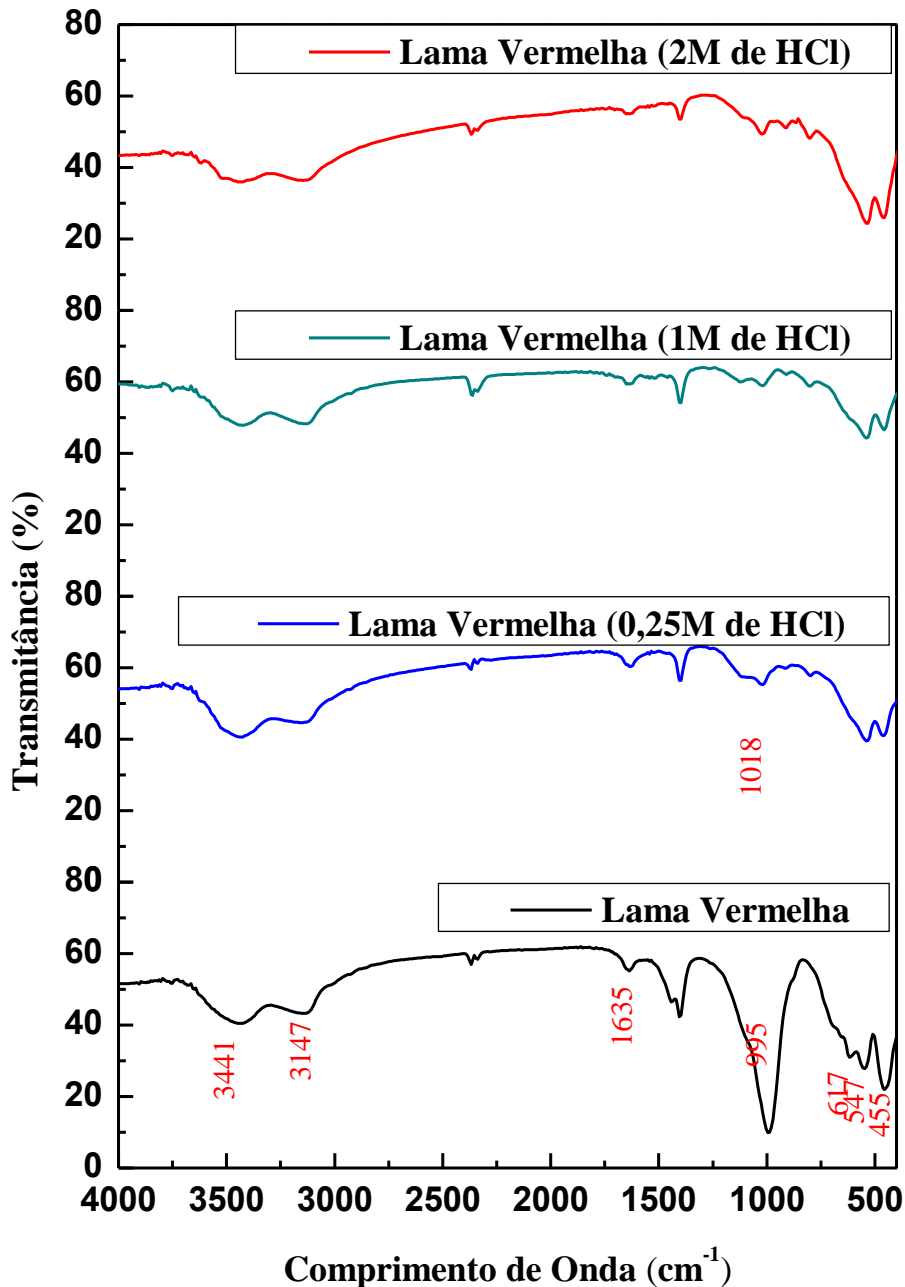


Figura 5.3: Espectros de Infravermelho de Lama Vermelha, Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 0.25M, Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 1M e Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 2M.

5.1.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DR-X)

As figuras 5.4 – 5.6 apresentam os difratogramas de raios X dos adsorventes utilizados no presente estudo.

A γ -alumina foi obtida através da calcinação do Hidróxido de Alumínio. A Figura 5.4 mostra os difratogramas de Raios X do Hidróxido de Alumínio e da γ -Alumina. Os difratogramas apresentaram dois picos intensos, um em torno de $2\theta = 45,6^\circ$ e o mais intenso em torno de $2\theta = 67^\circ$ que são picos característicos de γ -alumina. Os picos menos intensos em torno de $2\theta = 32,5^\circ$ e $37,5^\circ$ são característicos de θ -alumina (WU et al, 2004).

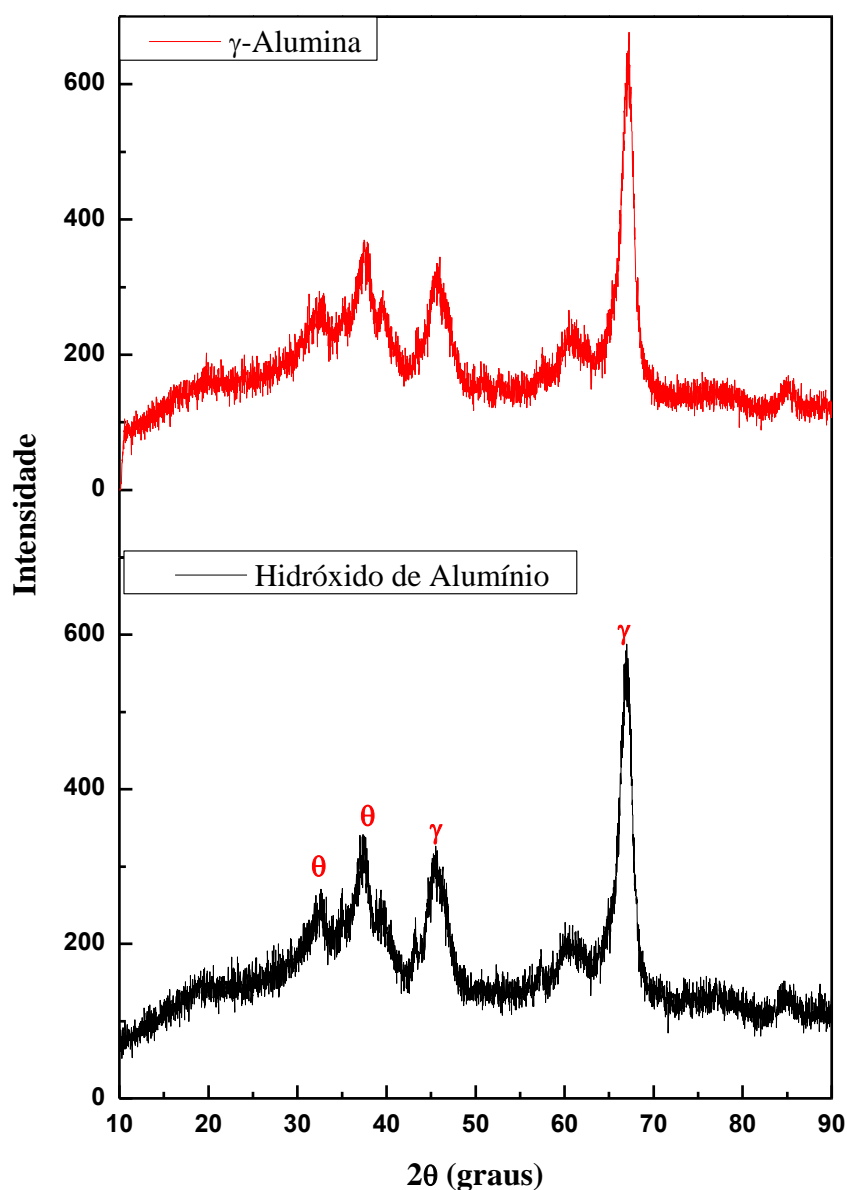


Figura 5.4: Difratogramas de Raios X do Hidróxido de Alumínio e γ -Alumina

A Figura 5.5 apresenta os difratogramas de Raios-X das amostras de Lama Vermelha sem tratamento e da Lama Vermelha calcinada à 400°C.

A Lama Vermelha sem tratamento apresenta como fases cristalinas: Hematita, Goetita, Gibisita, Boemita, Quartzo, Calcita, Sodalita, Caulinita, Rutilo e silicatos de sódio e alumínio (ANTUNES et al, 2011), os difratogramas mostram que as fases estão presentes. Com a calcinação da Lama Vermelha à 400°C, observa-se que o pico em torno de $2\theta = 18,3^\circ$ correspondente a Gibisita desaparece, indicando que a calcinação à temperatura provoca a decomposição desse cristal.

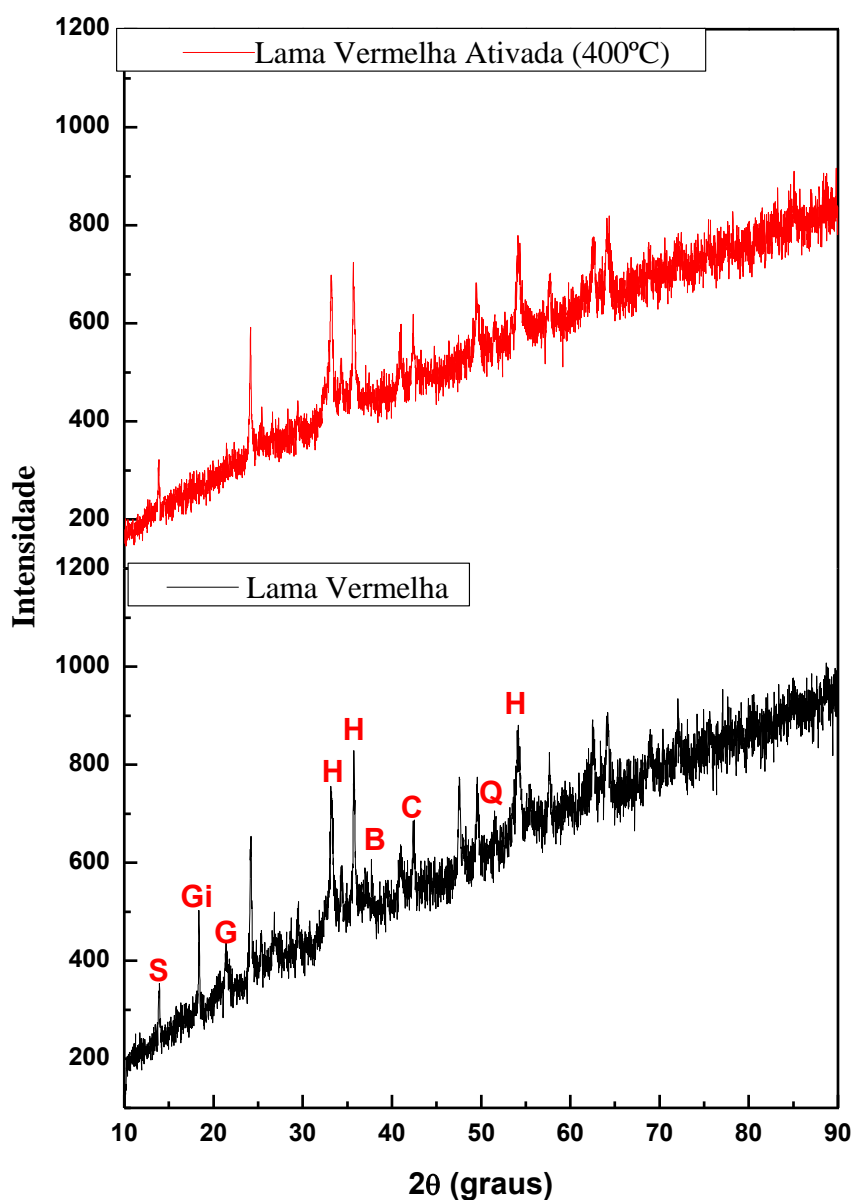


Figura 5.5: Difratogramas de Raios X da Lama Vermelha e Lama Vermelha Ativada Termicamente a 400°C.

Os picos presentes no difratograma de raios-X da Lama Vermelha, permitiram identificar a presença de diversos compostos, tais como Quartzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), Goetita e Gibisita, como é possível observar na Figura 5.6.

A principal fase cristalina encontrada é correspondente à hematita (Fe_2O_3), que são os picos intensos em torno de $2\theta = 33^\circ$, $35,7^\circ$ e 54° . Podemos perceber através dos difratogramas que o tratamento com HCl não altera a estrutura da Hematita, que permanece presente nas amostras após a ativação.

A fase cristalina correspondente a Boemita com pico em torno de $2\theta = 14^\circ$ desaparece com a ativação química para todas as concentrações de HCl.

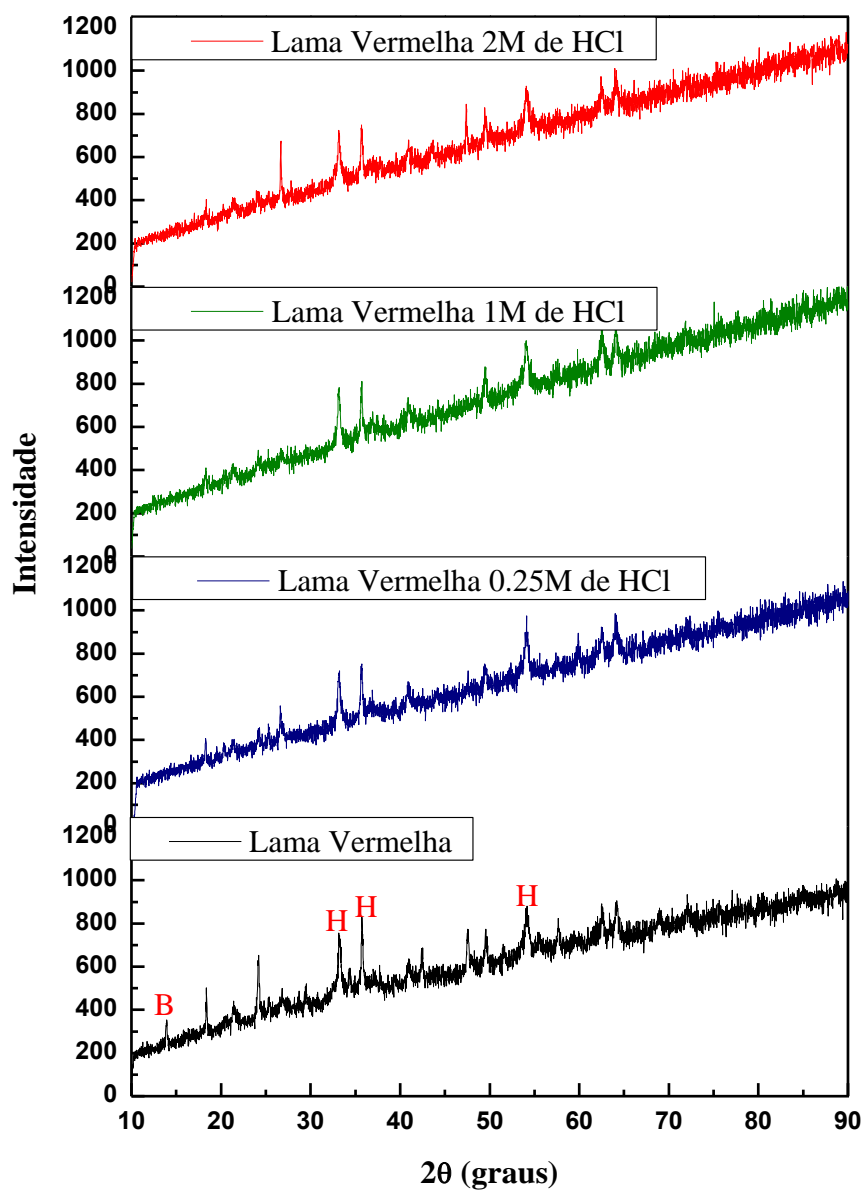


Figura 5.6: Difratogramas de Raios X da Lama Vermelha e Lama Vermelha Ativada com solução de HCl (0,25M, 1M e 2M).

5.1.3 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO E VOLUME TOTAL DE POROS

As medidas de adsorção física de um gás inerte sobre sólidos podem fornecer informações importantes sobre sua área específica e porosidade. A análise de superfície para caracterizar a área e os poros é importante para entender a capacidade de adsorção dos adsorventes. Sabendo-se que essas propriedades são de grande importância no processo de adsorção, foi então realizada a análise textural para determinação dessas propriedades através da adsorção de nitrogênio pelo método BET, método t e BJH, dos adsorventes estudados.

5.1.3.1 ALUMINA

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em Hidróxido de Alumínio e γ -Alumina são mostradas nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente. A Tabela 5.1 apresenta os valores da área específica calculada pelo método BET e os valores de tamanho e volume de mesoporos calculados pelo método BJH para os adsorventes. O volume de microporos foi determinado pelo método t.

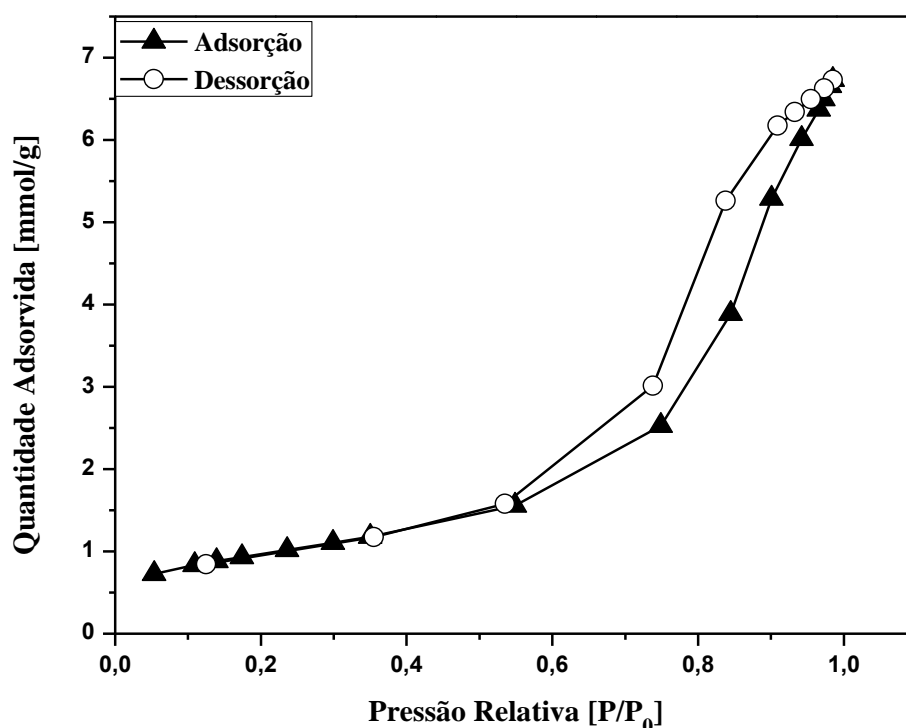


Figura 5.7 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Hidróxido de Alumínio.

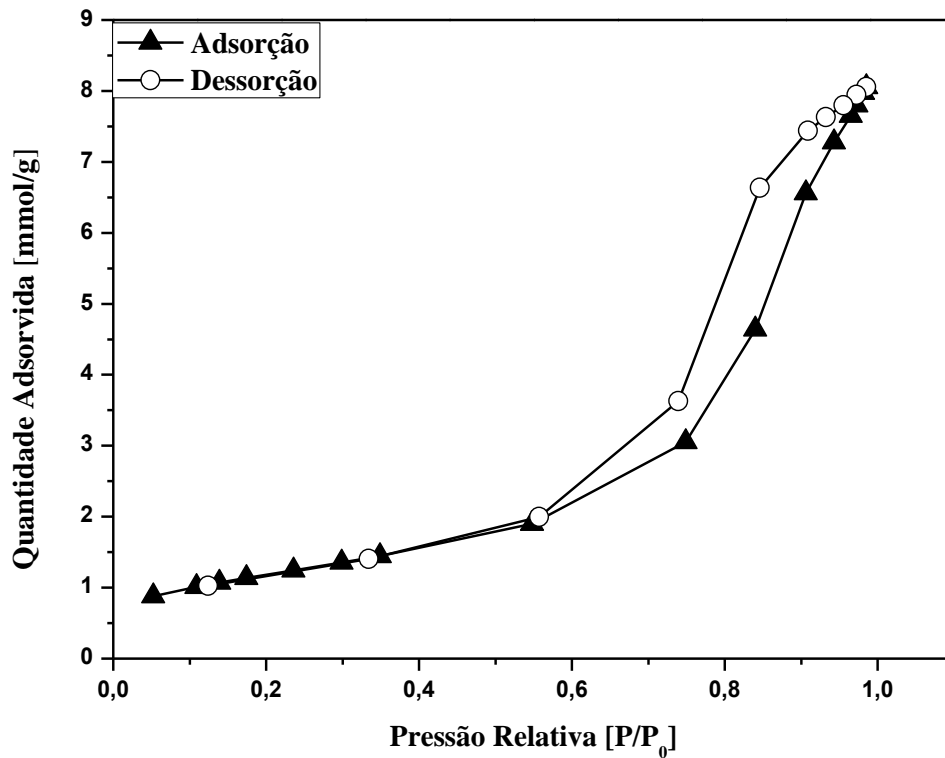


Figura 5.8 - Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio em γ -Alumina.

As amostras dos adsorventes, Hidróxido de Alumínio e γ -Alumina apresentaram isoterma do IV, segundo a classificação feita por Brunauer, Emmett e Teller (1938) que é característico de materiais mesoporosos. As isotermas apresentam histereses, fenômeno que ocorre devido a pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros, ou seja, as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem. As histereses encontradas nos materiais são do tipo I, de acordo com a classificação feita pela IUPAC, que são características de materiais com poros cilíndricos.

As Figuras 5.9 e 5.10 representam a distribuição do volume de poros, para o Hidróxido de Alumínio e γ -Alumina, respectivamente, determinada através da isoterma de dessorção (BET + distribuição de poros por BJH).

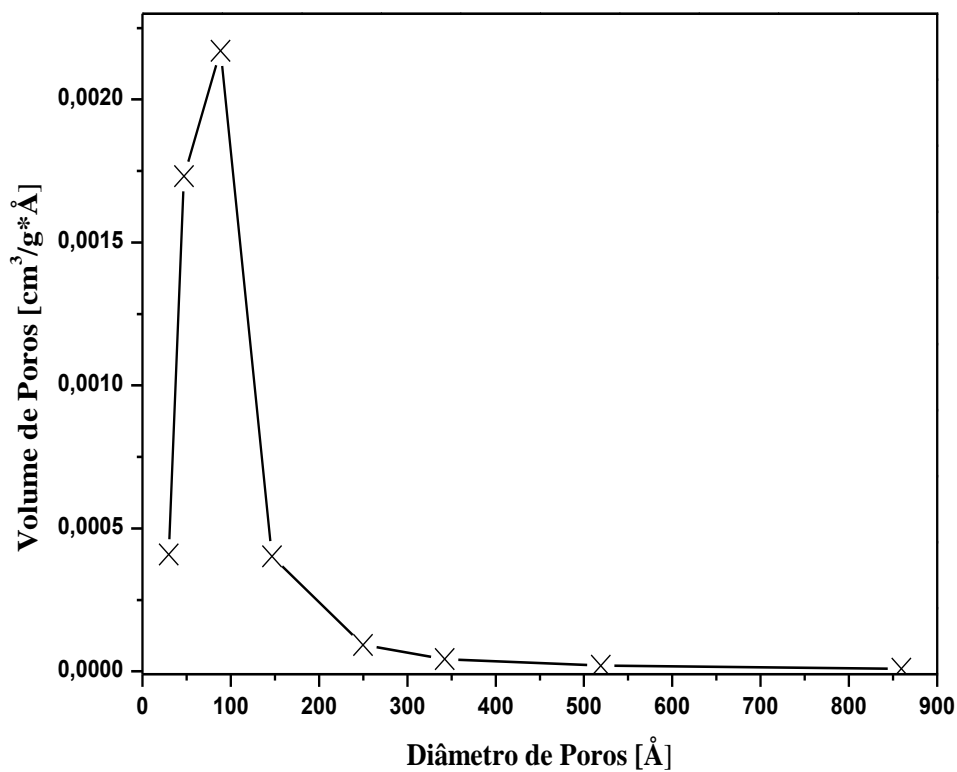


Figura 5.9: Distribuição de Volume de Poros do Hidróxido de Alumínio pelo método BJH.

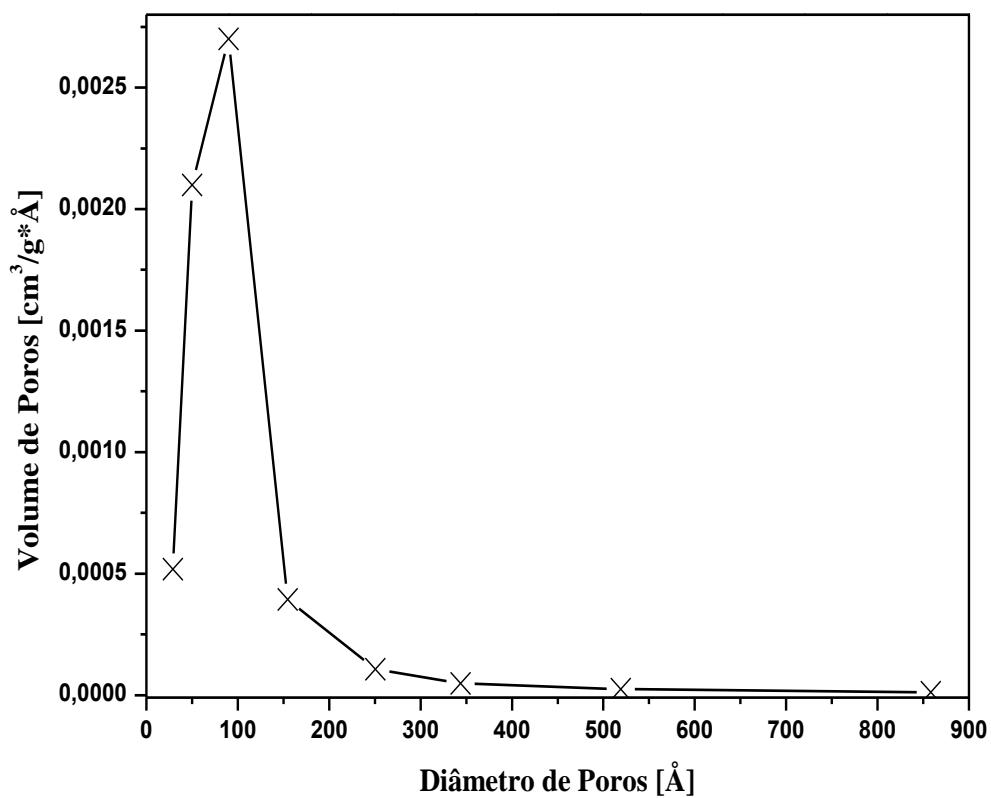


Figura 5.10: Distribuição de Volume de Poros da γ -Alumina pelo método BJH.

A distribuição do volume de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa do adsorvente, pois está relacionado à área total do sólido. Os poros são classificados, pela IUPAC, de acordo com seus tamanhos em: microporos (menores que 20 Å), mesoporos (classificados entre 20 e 500 Å) e macroporos (maiores que 500 Å) (LOHSE, 1945; BARRICHELLO & FARO, 1995).

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram a distribuição do volume de poros do Hidróxido de Alumínio e γ -Alumina, e é possível concluir que possuem grande quantidade de poros na faixa de 20 a 150 Å, indicando que estes adsorventes são mesoporosos.

A semelhança nos gráficos do Hidróxido de Alumínio e γ -Alumina indica que o processo de ativação não altera significativamente a estrutura do adsorvente, o que é confirmado pelos dados apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1 – Propriedades físicas do Hidróxido de Alumínio e γ -Alumina

Adsorvente	Área Específica (BET)	Volume de Microporos (Método t)	Volume de Mesoporos (BJH dessorção)	Diâmetro Médio de Poros (BJH dessorção)
	m ² /g	cm ³ /g	cm ³ /g	Å
Al(OH) ₃	78	0,001	0,23	77,47
γ -Alumina	96	0,0003	0,28	78,22

Os dados mostram que o processo de ativação do Hidróxido de Alumínio à temperatura de 450°C, aumenta a área superficial específica de 78 para 96 m²/g, valor menor que o encontrado na literatura, enquanto o diâmetro médio de poros aumentou de 77,47 para 78,22 Å maior que o relatado na literatura.

De acordo com Suzuki (1990), a área específica deste material varia entre 150 e 500 m²/g, com raio de poro de 15 a 60 Å, dependendo da forma de preparo do material.

Silva (2007), em seu trabalho utilizou como adsorvente alumina ativada para adsorção de ácidos naftênicos. A alumina ativada apresentou área superficial específica igual a 208 m²/g e diâmetro médio de poros igual a 58 Å.

Oliveira et al (2005), fizeram a ativação térmica à 550 °C do tri hidróxido de alumínio gibisita Al(OH)₃ para a obtenção de aluminas ativadas, usadas posteriormente como adsorventes. A análise textural (método BET), mostrou que o processo de ativação aumentou significativamente a área superficial da gibisita que era 0,18 m²/g e a alumina ativada apresentou área superficial igual a 162 m²/g.

Baia et al (2014), estudaram a remoção de contaminantes em frações médias de petróleo utilizando diversos adsorventes, entre eles a Alumina comercial. A caracterização da Alumina utilizada no processo de adsorção mostrou que a mesma tinha área superficial igual a $357 \text{ m}^2/\text{g}$, muito mais elevada do que a da alumina empregada no presente trabalho.

5.1.3.2 LAMA VERMELHA

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em Lama Vermelha, Lama Vermelha Ativada Termicamente (400°C) e Lama Vermelha Ativada com solução de HCl em diferentes concentrações (0.25, 1 e 2M) são mostradas nas Figuras 5.11-5.15, respectivamente.

A Tabela 5.2 mostra os valores da área específica calculada pelo método BET e os valores de tamanho e volume de mesoporos calculados pelo método BJH para os adsorventes. O volume de microporos foi determinado pelo método t.

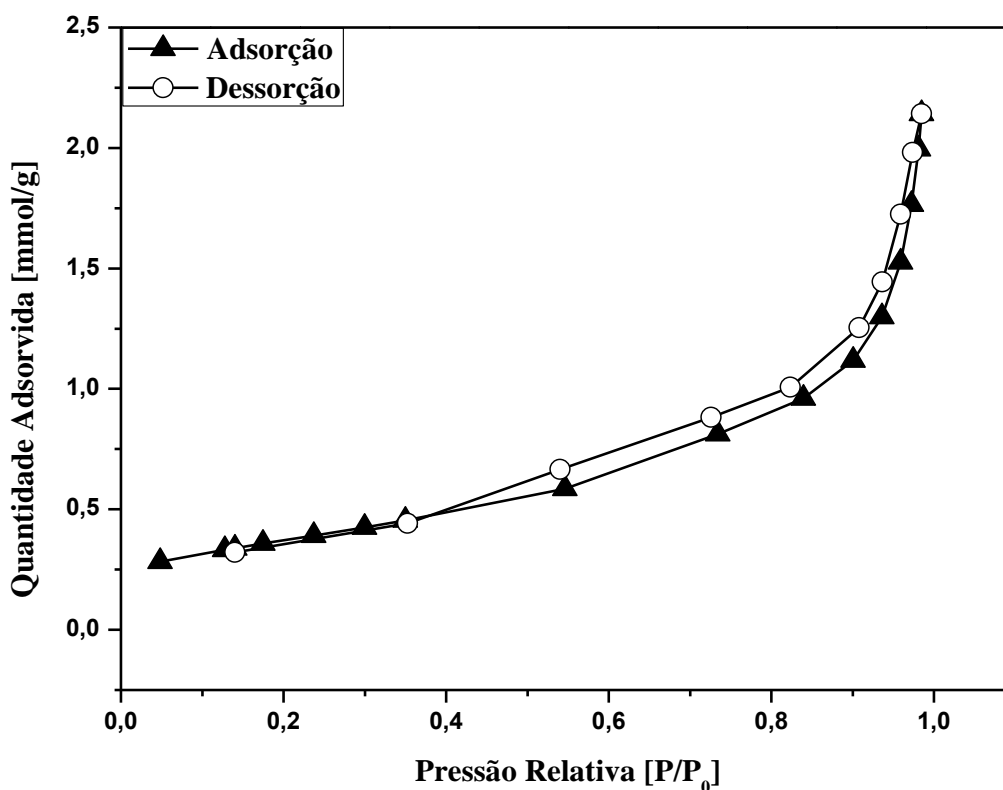


Figura 5.11 - Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Lama Vermelha.

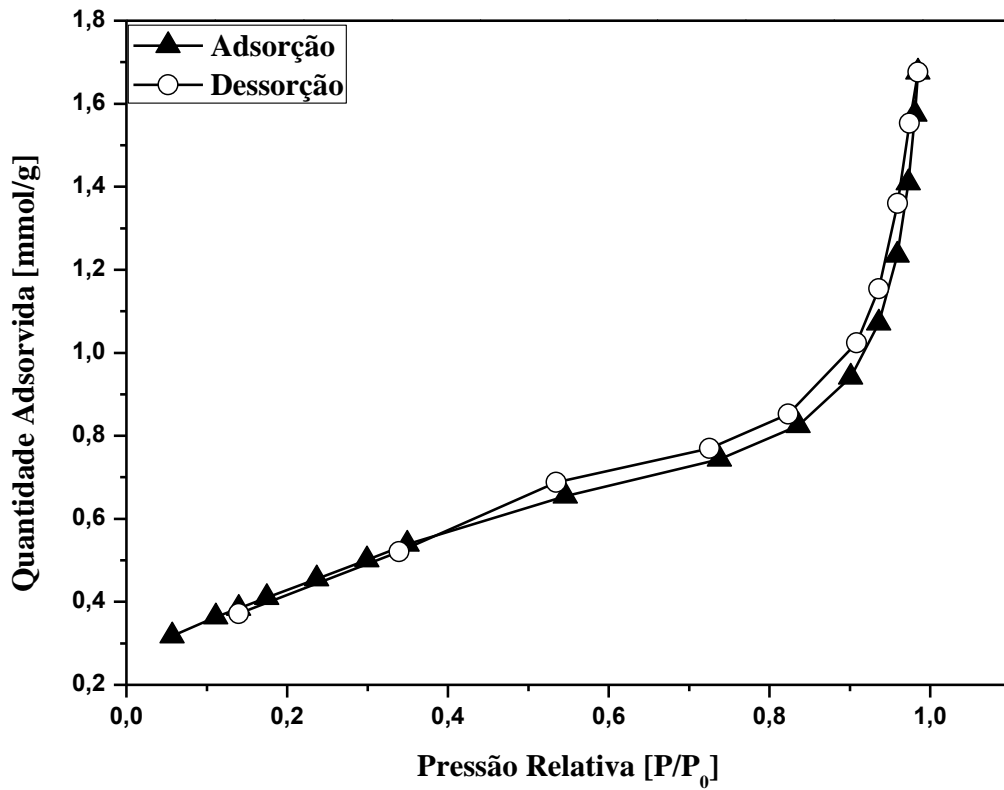


Figura 5.12 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Lama Vermelha Ativada Termicamente (400°C).

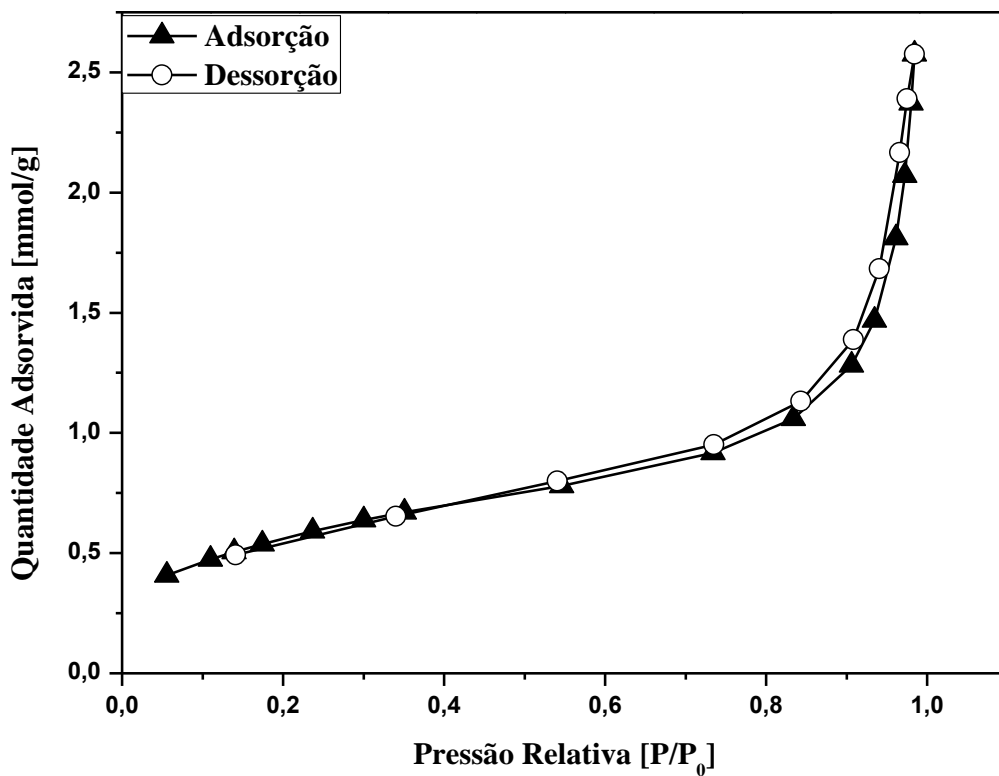


Figura 5.13 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Lama Vermelha ativada com solução de HCl (0.25M).

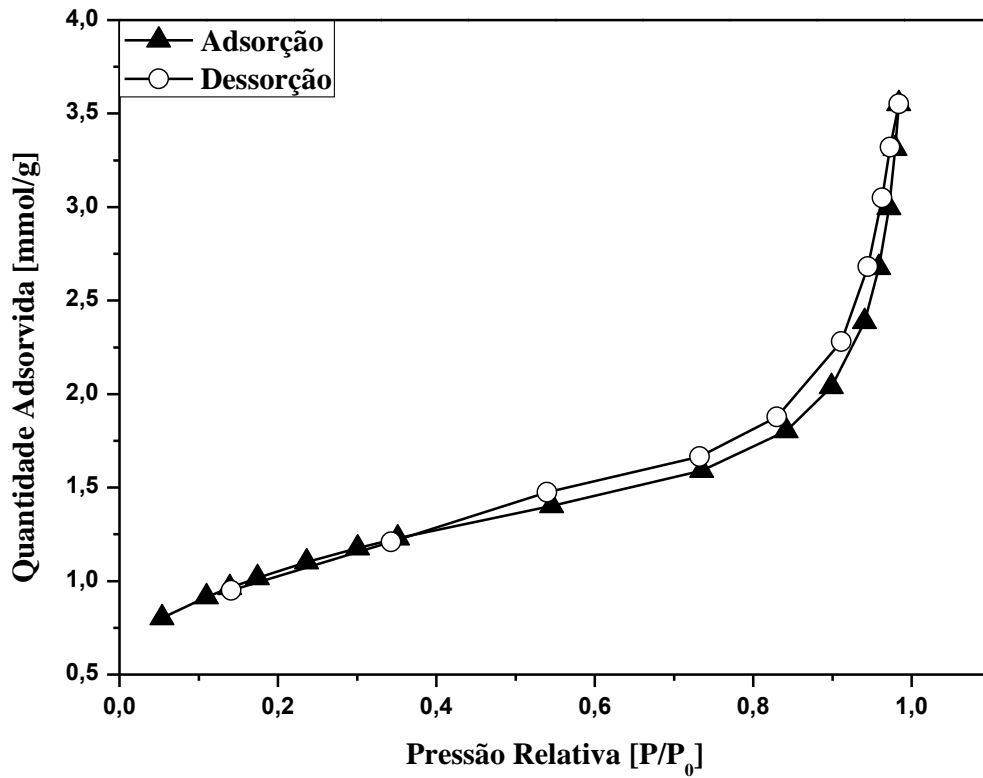


Figura 5.14 - Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl (1M).

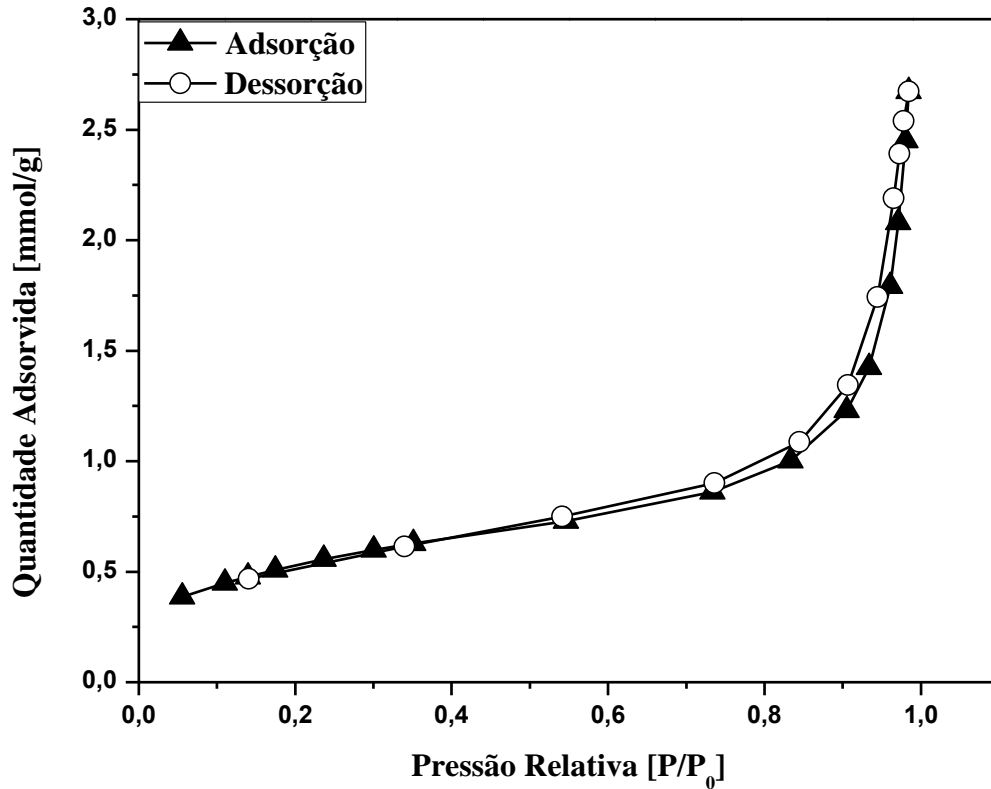


Figura 5.15 - Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl (2M).

Todas as amostras de Lama Vermelha apresentaram isoterma do tipo II, com a presença de mesoporos. Este tipo de isoterma corresponde à adsorção de multicamadas sobrepostas e a quantidade adsorvida tende para o infinito quando P/P_0 se aproxima de 1 (KANEKO et al, 1994).

As Figuras 5.16 - 5.20 representam a distribuição do volume de poros, para a Lama Vermelha, Lama Vermelha Ativada Termicamente (400°C), Lama Vermelha Ativada com HCl em três diferentes concentrações (0.25, 1 e 2M) respectivamente, determinada através da isoterma de dessorção (BET + distribuição de poros por BJH).

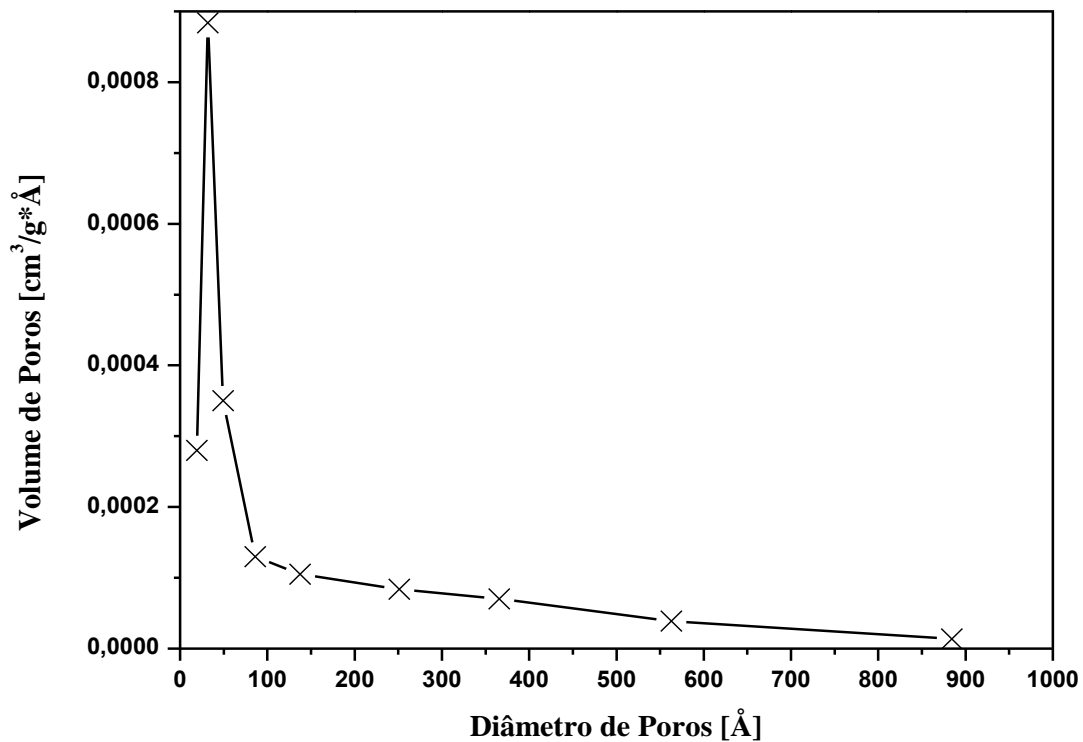


Figura 5.16 - Distribuição de Volume de Poros da Lama Vermelha pelo método BJH.

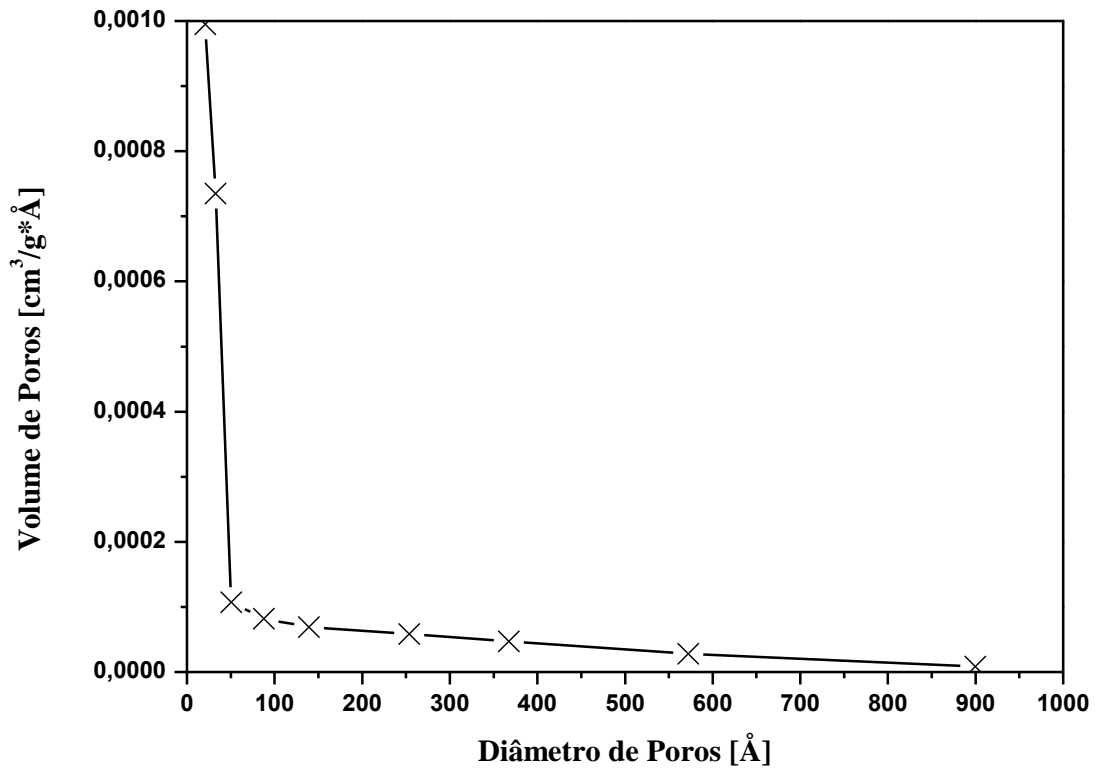


Figura 5.17: Distribuição de Volume de Poros da Lama Vermelha Ativada Termicamente (400°C) pelo método BJH.

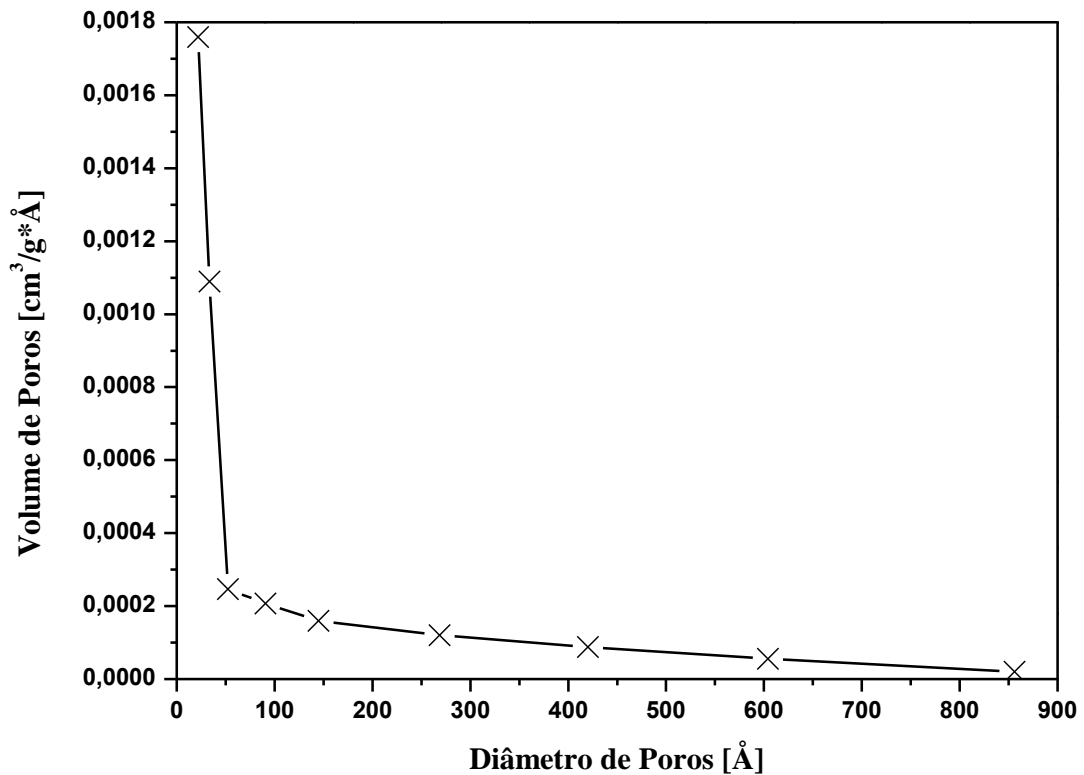


Figura 5.18: Distribuição de Volume de Poros da Lama Vermelha Ativada com 0.25M de HCl pelo método BJH.

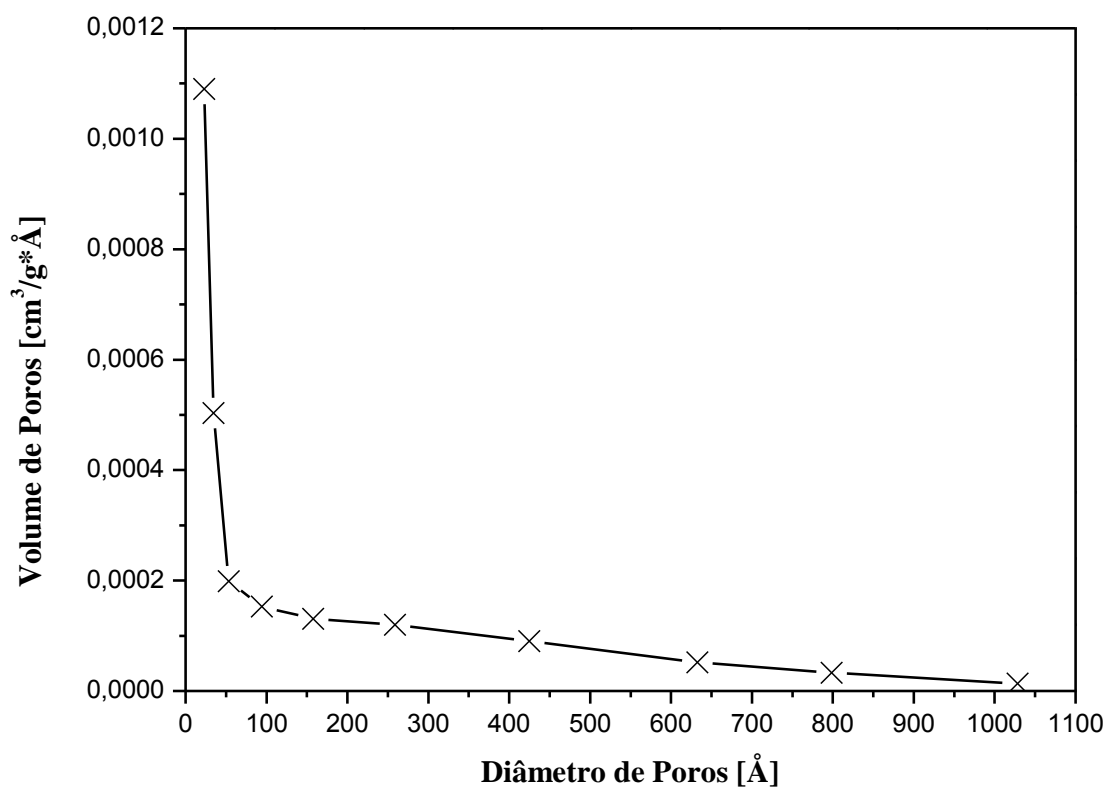


Figura 5.19: Distribuição de Volume de Poros da Lama Vermelha Ativada com 1M de HCl pelo método BJH.

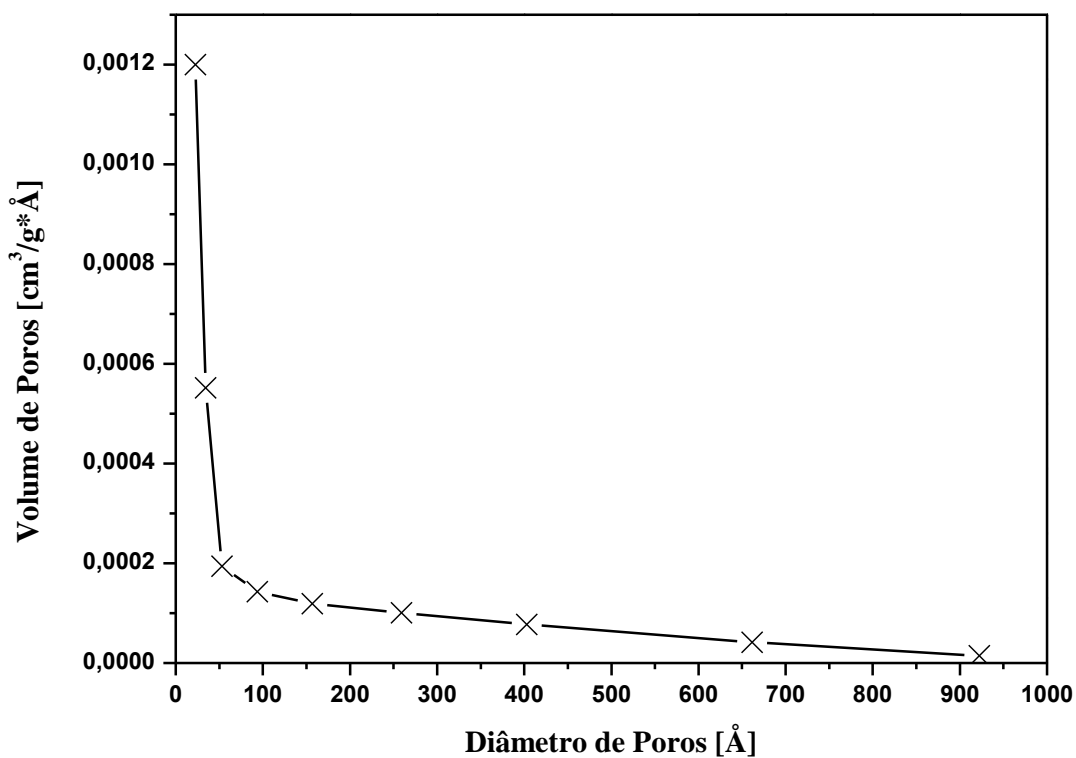


Figura 5.20: Distribuição de Volume de Poros da Lama Vermelha Ativada com 2M de HCl pelo método BJH.

Observa-se que a distribuição de tamanho de poros está na faixa de mesoporos para todas as amostras de Lama Vermelha, apresentando uma distribuição de poros com diâmetros entre 20 e 500 Å (mesoporos).

Poros do tipo mesoporos com diâmetro entre 20-500 Å são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como os ácidos orgânicos, uma vez que o comportamento do adsorvente é governado pela relação entre o tamanho relativo do poro e da molécula de adsorvato (SUZUKI, 1990). Os mesoporos oferecem alguma contribuição para a capacidade adsortiva, mas seu papel principal é o de conduzir as moléculas aos microporos (RUTHVEN, 1995).

A Tabela 5.2 traz as propriedades das amostras de Lama Vermelha sem ativação e com ativação. A área superficial específica da Lama Vermelha sem tratamento foi 30 m²/g a qual foi mais elevada do que a relatada na literatura, que varia entre 10-22 m²/g (PRADHAN *et al.*, 1998; HIND *et al.*, 1999). Na literatura, os trabalhos de Sushil *et al.*, (2010), Yadav *et al.*, (2010), e Sushil e Batra, (2012), utilizando lamas vermelhas brutas de indústrias indianas, obtiveram valores na ordem de 11,6 m²/g, 10,8 m²/g e 11,55 m²/g, respectivamente.

Através dos dados percebemos que o processo de ativação da Lama Vermelha aumentou a área superficial específica do material. O melhor resultado foi a ativação com HCl na menor concentração (0.25M), para a qual a área superficial aumentou de 30 m²/g para 84 m²/g. Fazendo uma comparação entre as áreas superficiais das amostras, foi possível verificar uma diminuição da área superficial à medida que a concentração de HCl aumenta.

Souza (2013), em seu trabalho estudou a adsorção de compostos BTX em Lama Vermelha ativada termicamente (550°C), a área superficial específica da Lama Vermelha calcinada utilizada no trabalho era 13 m²/g, menor que a área específica apresentada pela Lama Vermelha ativada termicamente (400°C) no presente trabalho que foi 35 m²/g.

O aumento da área superficial na lama calcinada pode ser explicado pela perda de compostos como água e descarbonatação da calcita (SOUZA, 2013).

Antunes *et al.* (2011), estudaram a caracterização da Lama Vermelha ativada termicamente a diferentes temperaturas. A análise da área superficial mostrou que a Lama Vermelha bruta apresenta área superficial específica igual a 31,25 m²/g e para a Lama Vermelha ativada a 400°C igual a 39,06 m²/g.

Lange et al. (2011) estudaram a capacidade de troca catiônica (CTC) da lama vermelha in natura, tratada termicamente a 400°C e com ácido clorídrico. Além da capacidade catiônica foi determinada a área superficial específica das amostras. Os resultados referentes à caracterização da área superficial específica mostraram que a amostra de lama tratada com HCl apresentou maior área superficial específica 79.70 m²/g enquanto que a lama vermelha ativada termicamente a 400°C foi igual a 55.88 m²/g.

Quanto ao volume total de poros foi possível constatar um aumento à medida que a concentração de HCl aumenta, seguido pela diminuição da área superficial específica.

Segundo Suzuki (1990), materiais com área superficial elevada são preferíveis como adsorventes, pois promovem maior capacidade de adsorção, quanto maior for a área, maior será o número de sítios disponíveis para a adsorção. Porém, o aumento da superfície leva a um aumento de microporos, ou seja, a uma diminuição no tamanho médio de poro, e o tamanho destes determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato à superfície de adsorção, induzindo certa seletividade ao adsorvente. Com isso, a distribuição de tamanho de poro é, juntamente com a área superficial, uma importante propriedade.

Tabela 5. 2 – Propriedades físicas da Lama Vermelha (LV), Lama Vermelha Ativada Termicamente (400°C) (LV-400°C) e Lama Vermelha Ativada com HCl (0.25, 1 e 2M)

Adsorvente	Área Específica (BET)	Volume de Microporos (Método t)	Volume de Mesoporos (BJH dessorção)	Diâmetro Médio de Poros (BJH dessorção)
	m ² /g	cm ³ /g	cm ³ /g	Å
LV	30	0,001	0,07	78,09
LV- 400°C	35	0,02	0,06	58,56
LV- 0.25M	84	0,003	0,12	65,59
LV- 1M	46	0,001	0,09	79,57
LV- 2M	43	0,001	0,09	89,01

5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS LÍQUIDAS

Objetivando-se estudar a presença das bandas de ácidos carboxílicos antes e após o processo de adsorção, realizou-se a caracterização composicional das frações destiladas na faixa de destilação do Querosene e do Diesel, através da análise qualitativa de espectro na região do infravermelho conforme mostrado nos espectros abaixo. O anexo A apresenta os Espectros de Infravermelho das demais frações destiladas na faixa de destilação do Querosene e do Diesel analisadas no processo de adsorção.

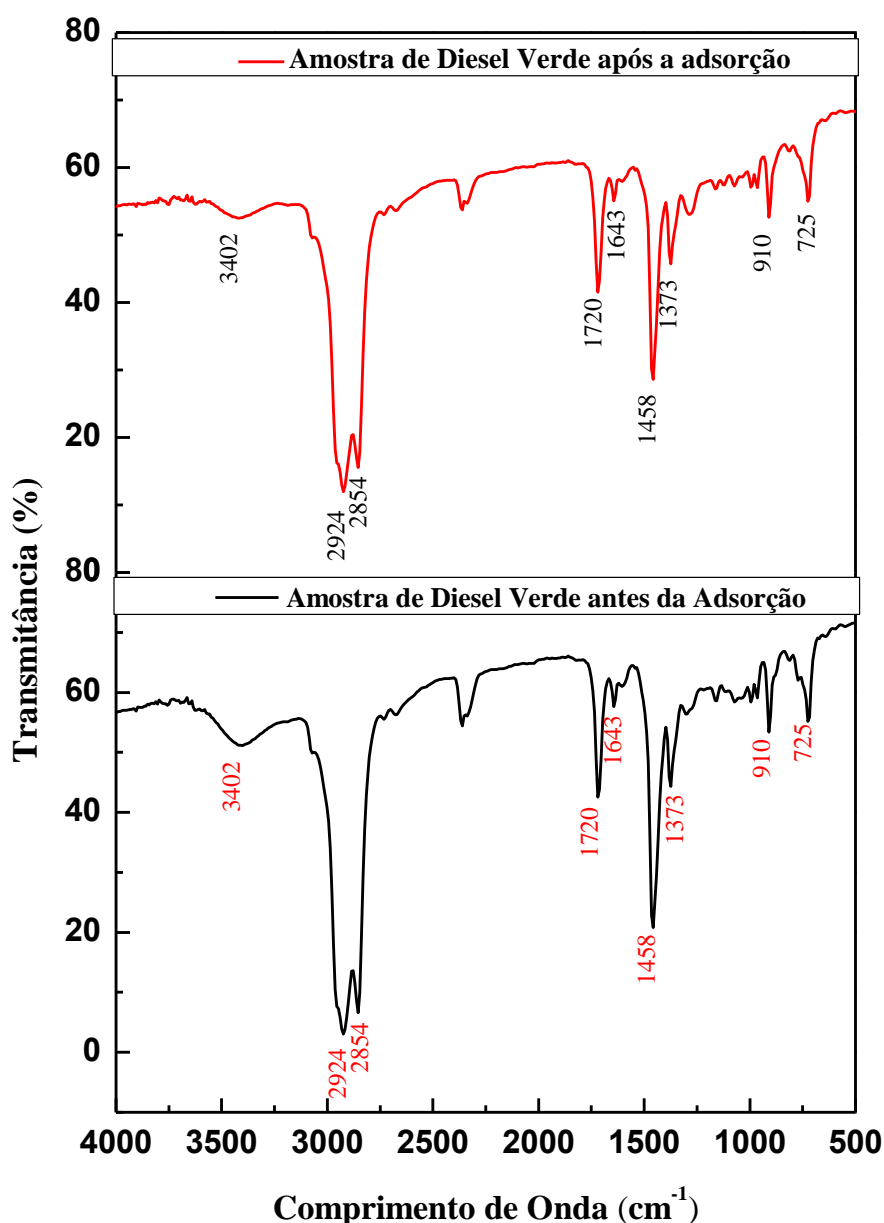


Figura 5.21: Espectros de Infravermelho de amostras de Frações destiladas na faixa de destilação do Diesel, antes e após o processo de adsorção em γ -alumina. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 1,55 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

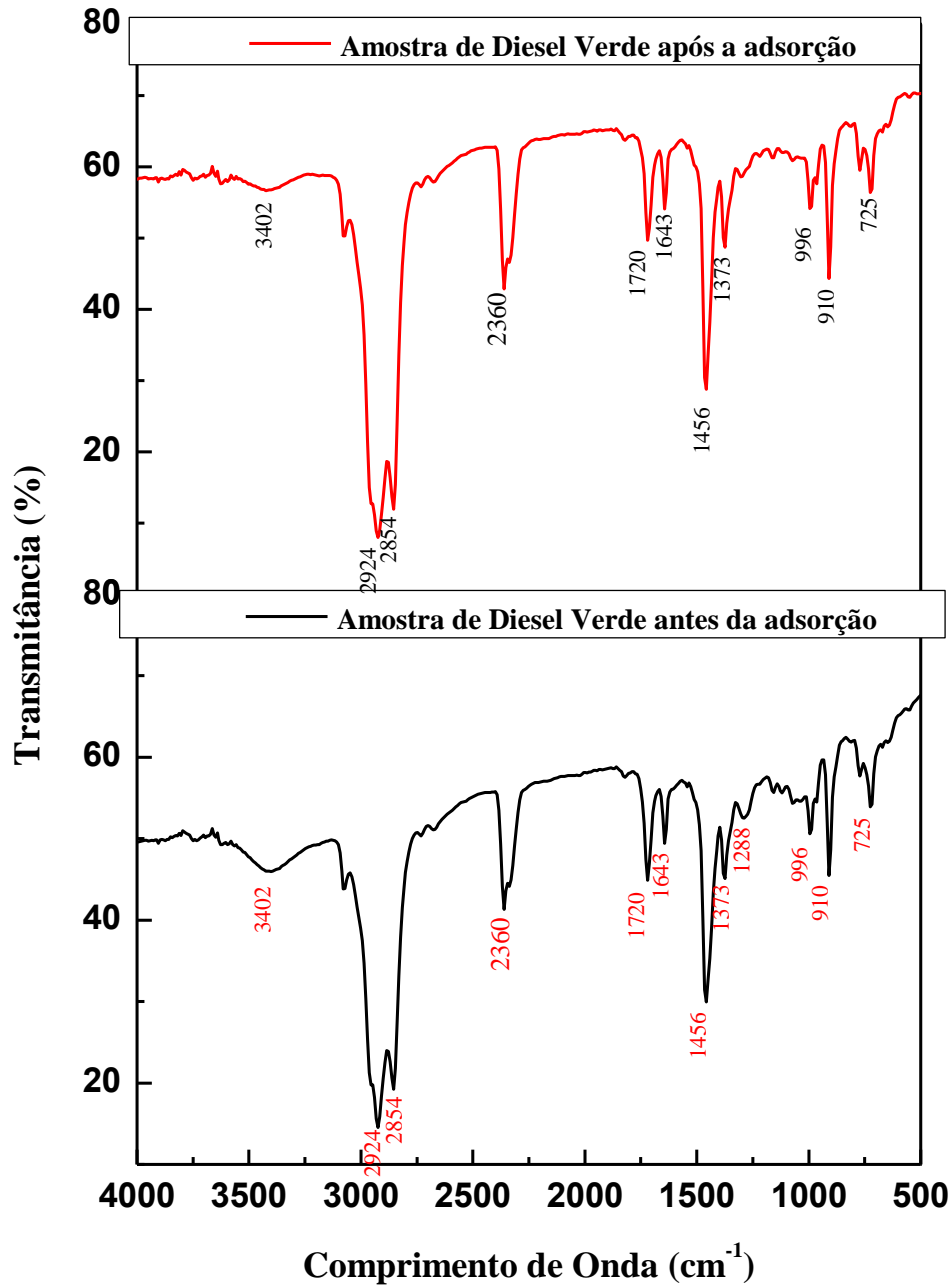


Figura 5.22: Espectros de Infravermelho de amostras de Frações destiladas na faixa de destilação do Diesel, antes e após o processo de adsorção em Lama Vermelha ativada (400°C). Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 1,58 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

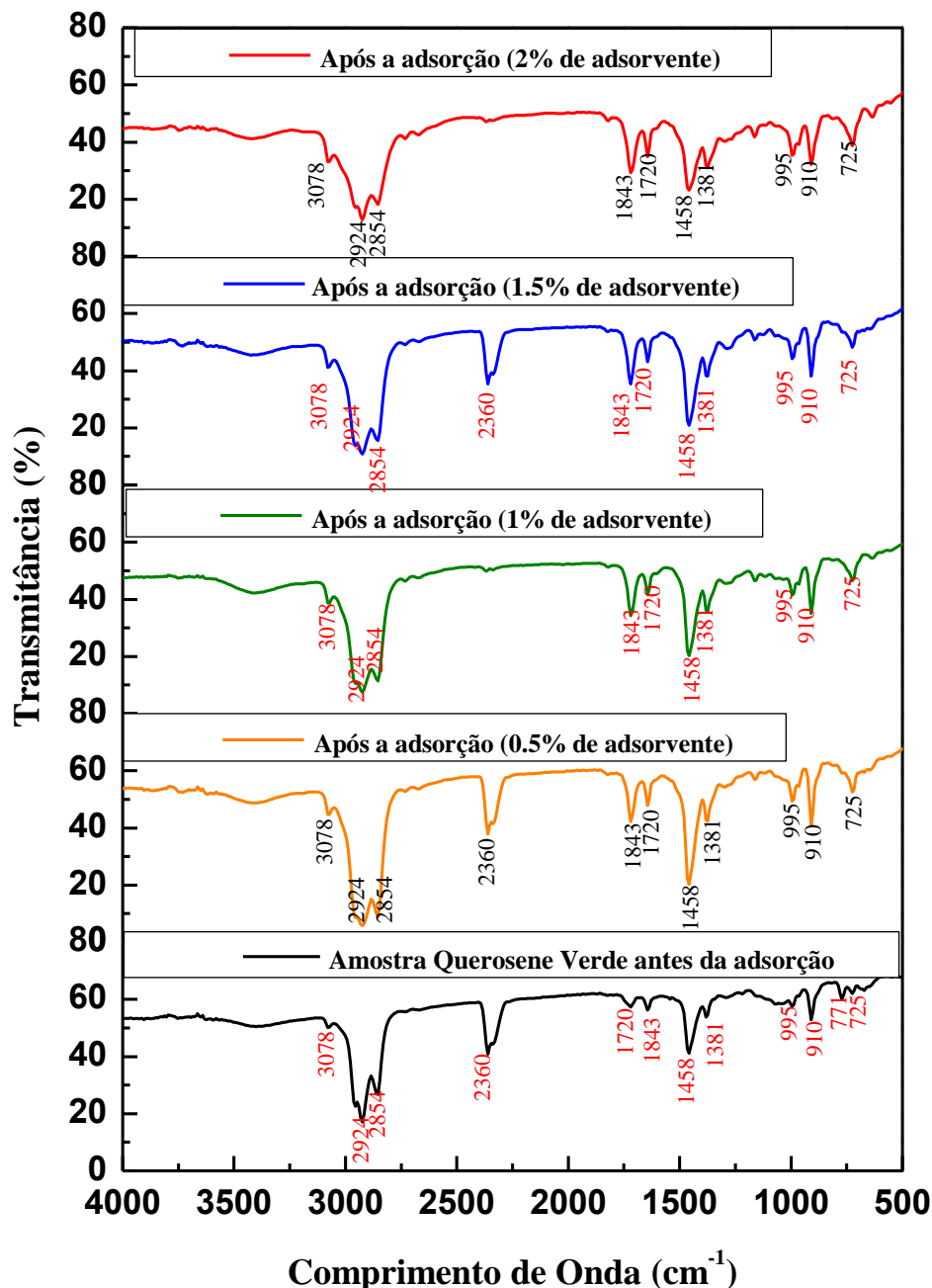


Figura 5.23: Espectros de Infravermelho de amostras de Frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina, antes e após o processo de adsorção em Lama Vermelha ativada (solução de HCl 1M). Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.

Pode-se observar que não há desaparecimento das bandas associadas com os ácidos carboxílicos, porém também não há o aparecimento de outras bandas diferentes das presentes nas frações destiladas antes do processo, o que indica que os adsorventes não reagiram com as frações destiladas para formar novos compostos.

A banda a 1720 cm^{-1} corresponde às funções químicas de aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos, que são formados durante o craqueamento primário (Hua et al, 2008; PRADO & ATONIOSI FILHO, 2009). A presença das bandas entre $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ é relativa a vibração de deformação angular características de deformação axial de CH, indicando a presença de alcanos nas frações (SILVERSTEIN et al, 2007; HUA et al, 2008).

A banda em 1643 cm^{-1} é característica de vibrações de deformação axial de duplas ligações, indicando a presença de alcenos nas amostras. A banda em 1373 cm^{-1} é característica da deformação angular de CH_3 . A presença de uma banda em 910 cm^{-1} é devido a deformação angular fora do plano de $\text{RCH}=\text{CH}_2$ (SILVERSTEIN et al, 2007). Além destes, os espectros ainda apresentam vibrações de deformação axial e angular de $\text{C}=\text{C}(=\text{O})-\text{C}$ com moderada intensidade na faixa de 1300 a 1000 cm^{-1} , que confirma a presença de cetonas. A banda a 725 cm^{-1} é referente a vibrações de deformação angular fora do plano de C-H correspondente a hidrocarbonetos mononucleares e poli nucleares (MOTA, 2013).

5.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

5.2.1 ENSAIOS CINÉTICOS

Foram realizados experimentos em sistema batelada, objetivando estudar a influência da porcentagem de adsorvente, índice de acidez e tipo de adsorvente, na remoção de ácidos graxos. A metodologia 4.2.4 foi a mesma adotada em todos os experimentos.

A fim de quantificar a quantidade de ácidos graxos adsorvidos por grama de adsorvente empregado, foi admitido que a amostra de fração destilada utilizada nos experimentos de adsorção, apresenta uma mistura de ácidos graxos tais como, Ácido Cáprico, Mirístico, Palmítico, Esteárico e Oleico (CAMPESTRE, 2014).

Admitindo que durante o craqueamento secundário as moléculas de ácidos graxos quebram-se da mesma forma, temos que a quantidade de ácidos graxos nas frações destiladas do produto craqueado é a média de todos os ácidos graxos presentes no óleo bruto. Assim, podemos quantificar os ácidos graxos adsorvidos por grama de adsorvente, de acordo com a equação 5.1.

$$q = \left[\left(\frac{(IA_i - IA_f) \cdot (\overline{PM}_{ag})}{56} \right) \cdot (m_s) \right] / (m_{ad}) \quad (\text{Equação 5.1})$$

5.2.1.1 TEMPO DE EQUILÍBRIO

As Figuras 5.24 e 5.25 apresentam os resultados experimentais dos ensaios cinéticos realizados com amostras de frações destiladas na faixa de temperatura do Diesel (235-400°C) em γ -alumina ($0,0250 \pm 0,0002$ g) e Lama Vermelha Ativada a 400°C ($0,0250 \pm 0,0002$ g).

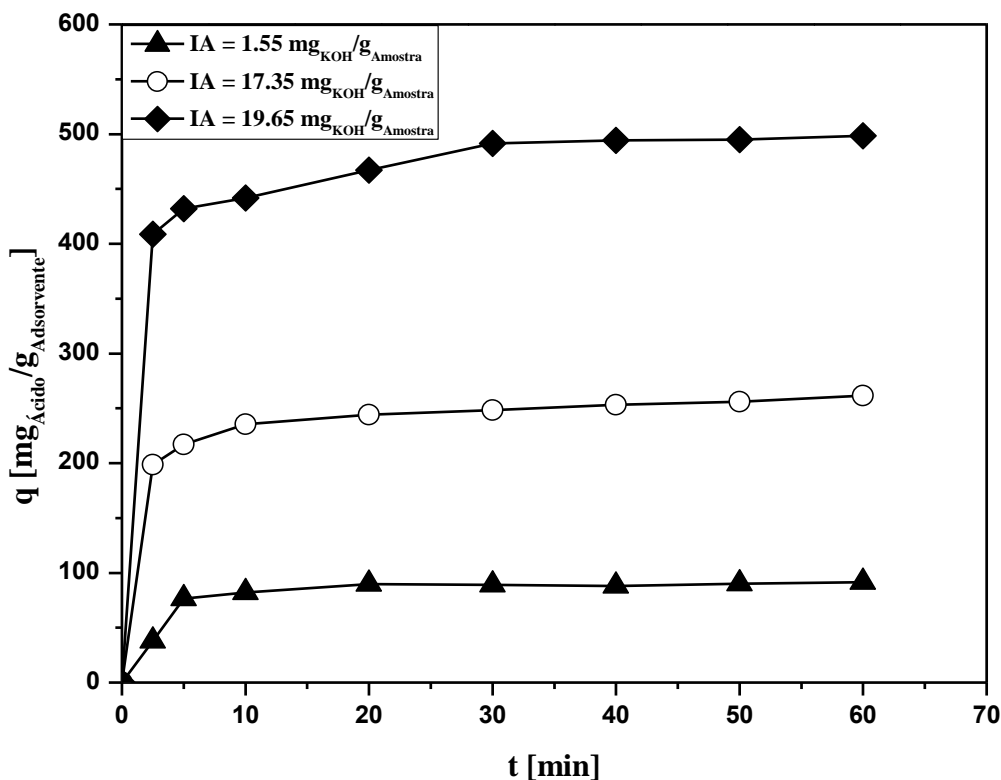


Figura 5.24: Remoção de ácidos graxos livres utilizando γ -Alumina como adsorvente. Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

A Figura 5.24 apresenta a adsorção de ácidos graxos livres em γ -alumina. Os ensaios de adsorção seguiram a metodologia 4.2.1. Para estes experimentos foram utilizadas amostras de frações destiladas na faixa de temperatura de destilação do Diesel, obtidas via craqueamento termo-catalítico de óleo de palma, com diferentes teores de ácidos graxos livres. Observa-se que para as amostras o tempo de contato de 60 minutos se mostra suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção.

Quanto à variação na quantidade inicial de ácidos graxos, presentes nas amostras utilizadas na alimentação, percebemos que com o aumento da concentração de ácidos iniciais aumenta a quantidade de ácidos graxos removidos por grama de adsorvente. Por

outro lado, temos que amostras com índice de acidez mais elevado a capacidade de adsorção dos adsorventes diminui levando a redução da quantidade de ácidos graxos removidos, onde para a amostra com índice de acidez inicial 1.55 mg KOH/g amostra a porcentagem de ácidos removidos foi 67%, para a amostra com acidez inicial 17,35 mg KOH/g amostra a remoção foi 17% e a amostra com acidez inicial 19,65 mg KOH/g amostra a remoção foi 29% de ácidos removidos.

De acordo com Schneider (2008), a capacidade de adsorção dos adsorventes aumenta com a concentração inicial de adsorvato, devido a um aumento na força motriz, que permite que mais moléculas passem da fase líquida para a superfície do adsorvente, superando assim toda resistência à transferência de massa existente entre as fases.

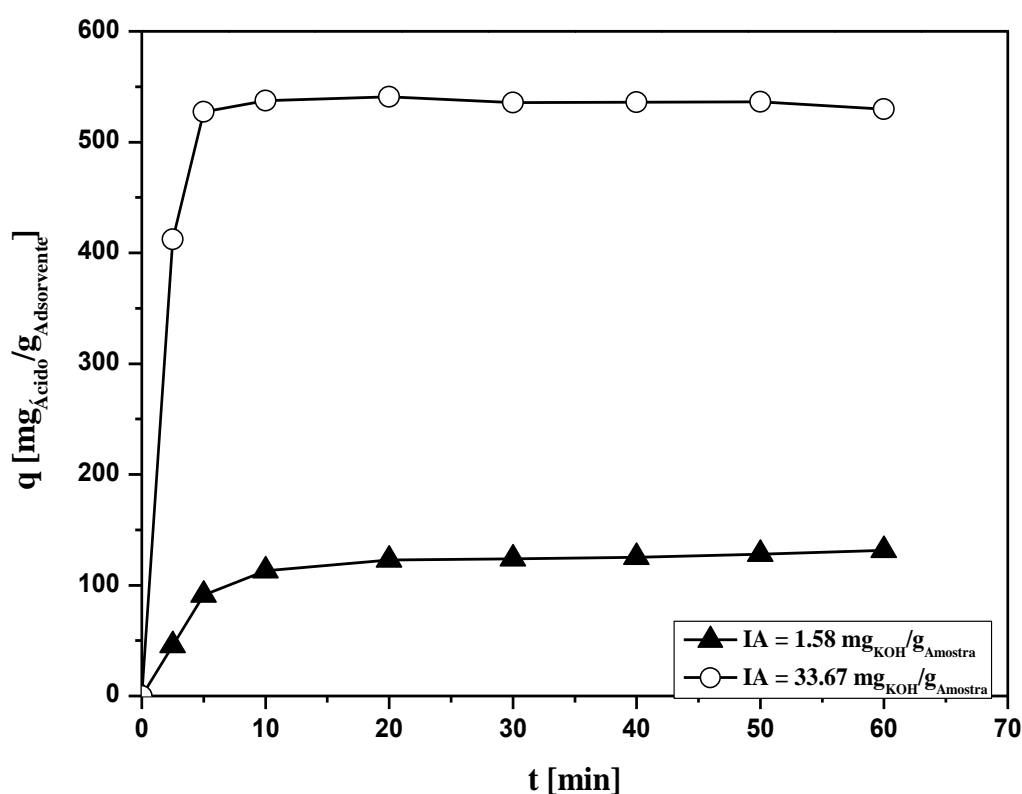


Figura 5.25: Remoção de ácidos graxos livres utilizando Lama vermelha ativada (400°C) como adsorvente. Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, 5% de adsorvente, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.

A Figura 5.25 apresenta a adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada Termicamente (400°C). As amostras utilizadas nos experimentos foram frações destiladas na faixa de temperatura do Diesel com diferentes teores de ácidos graxos

livres. Podemos observar que as amostras alcançam o equilíbrio após os 60 minutos de tempo de contato.

Assim como nos experimentos de adsorção empregando γ -alumina a quantidade de ácidos graxos removidos por grama de adsorvente também aumentou com o aumento da concentração de ácidos graxos iniciais. Sendo assim a γ -alumina mostrou-se tão eficiente quanto à lama vermelha ativada termicamente, na remoção dos ácidos graxos livres.

Também foi possível observar através dos dados, que há diminuição na quantidade adsorvida com o aumento da concentração inicial da solução. Quando há o aumento na concentração de ácidos graxos iniciais, há uma diminuição na capacidade de adsorção pelos adsorventes, o que pode ser devido à diminuição de sítios ativos disponíveis.

Para a amostra com índice de acidez inicial 1.58 mg KOH/g amostra a porcentagem de ácidos removidos foi 95% enquanto que para amostra com acidez inicial 33,67 mg KOH/g amostra, ligeiramente mais ácida, a remoção foi 18% de ácidos graxos removidos.

Nesse sentido, o processo se mostrou menos eficiente para concentrações mais elevadas, devido à diminuição da quantidade de sítios disponíveis na superfície do adsorvente que ocorre devido à saturação dos poros, diminuindo assim a capacidade de remoção de ácidos graxos (MAGRIOTIS et al, 2013).

5.2.1.2. EFEITO DA PORCENTAGEM DE ADSORVENTE

A Figura 5.26 apresenta o gráfico da remoção de ácidos graxos em Lama Vermelha ativada com diferentes concentrações de HCl e porcentagens, afim de investigar o efeito da porcentagem do adsorvente na remoção dos ácidos graxos. Os experimentos foram realizados utilizando a mesma amostra de fração destilada na faixa de temperatura da Gasolina e utilizando como adsorvente Lama Vermelha ativada quimicamente com soluções de HCl em diferentes concentrações (0.25M, 1M e 2M) e diferentes quantidades de adsorvente (0,5-2%), os resultados apresentados no gráfico representam os valores correspondentes aos ácidos graxos removidos no tempo de contato final, ou seja, após 60 minutos de contato.

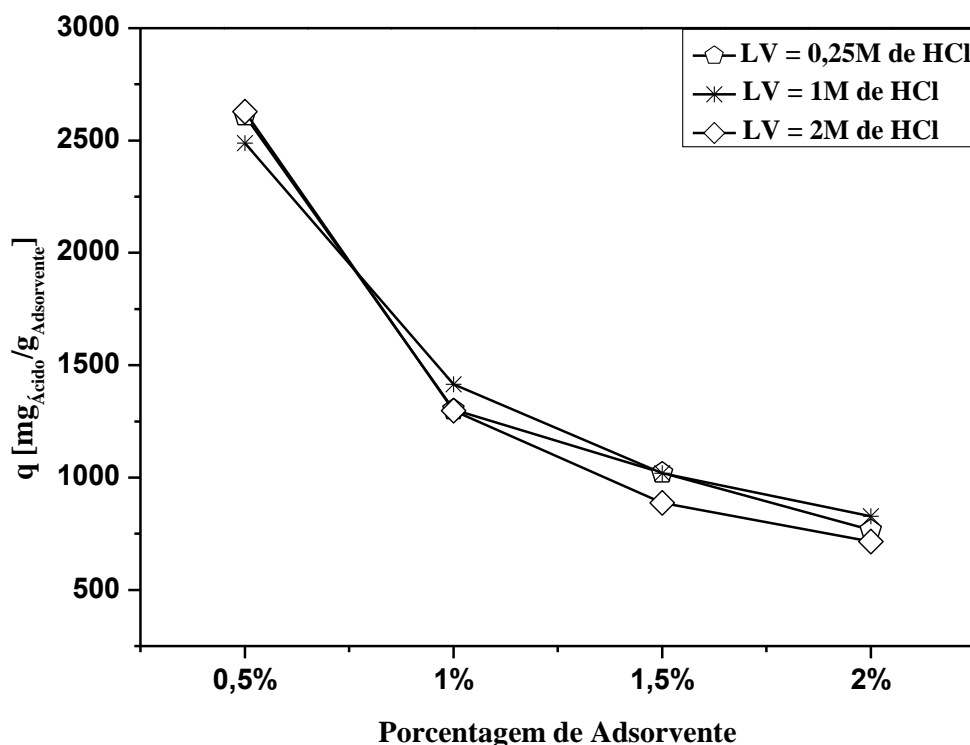


Figura 5.26: Remoção de ácidos graxos livres utilizando Lama vermelha ativada com soluções de HCl em diferentes concentrações (0,25M, 1M e 2M) como adsorvente, em diferentes porcentagens. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina, velocidade de agitação 160 rpm, tempo de contato 60 minutos e temperatura ambiente.

Podemos observar, em todos os experimentos, que ao se utilizar 0,5% de adsorvente obtemos a maior quantidade de ácidos graxos removidos por grama de adsorvente, a qual vai diminuindo com o aumento da porcentagem do mesmo.

Segundo Clark (2010), a quantidade de ácido graxo adsorvida por unidade de massa do adsorvente diminuiu com o aumento da concentração do adsorvente, tendo em vista a redução da razão adsorvato/adsorvente. O sistema com menor massa será o que tem menor quantidade de sítios para adsorção e, conseqüentemente, uma maior competição das moléculas de adsorvato por unidade. Logo, a menor quantidade de massa de adsorvente será a que adsorverá, por grama de adsorvente, uma maior quantidade de adsorvato.

A capacidade de adsorção diminuída, aumentando a quantidade de adsorvente pode estar relacionada à existência de sítios de adsorção saturados durante o processo de adsorção (MALEKBALA et al, 2011).

Com relação a eficiência do adsorvente na diminuição do índice de acidez, os resultados mostraram que para os experimentos com lama vermelha ativada com solução de HCl 0.25 M quando usamos 0.5% de adsorvente a remoção de ácidos graxos

foi em torno de 75%, onde essa porcentagem aumenta com o aumento de adsorvente. Para o experimento empregando 1% a remoção permaneceu a mesma 75% e quando aumentamos para 1.5 e 2% a o índice de acidez diminui para 88 e 90% respectivamente.

Quando utilizamos como adsorvente a lama vermelha ativada com solução de HCl 1M, percebemos o mesmo comportamento, onde com o aumento da porcentagem de adsorvente há a diminuição do índice de acidez da amostra. Quando utilizado 0.5%, a remoção foi de 72% dos ácidos graxos e de acordo com o aumento na porcentagem do adsorvente houve o aumento na remoção dos ácidos graxos e consequente diminuição do índice de acidez. Onde empregando 1% a remoção foi de 81%, quando aumentamos para 1.5% a remoção de ácidos graxos foi de 88% e utilizando 2% a redução do índice de acidez foi de 98%.

Para os experimentos com lama vermelha ativada com solução de HCl 2M a remoção de ácidos graxos empregando 0.5 e 1% de adsorvente foi a mesma 75%, a qual aumentou quando utilizado 1.5 e 2%, que foi 76 e 82% de remoção dos ácidos graxos das amostras.

De acordo com Oladoja et al. (2009), a redução da capacidade de adsorção pode ser devido à agregação das partículas, resultantes do aumento da massa de adsorvente. Tal agregação levaria a uma diminuição da área de superfície total do adsorvente e um aumento no comprimento do caminho de difusão.

5.2.1.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HCl

A Figura 5.27 apresenta o gráfico da remoção de ácidos graxos em Lama Vermelha ativada com solução de HCl em diferentes concentrações, para avaliar o efeito da concentração do HCl na eficiência do adsorvente na remoção dos ácidos graxos. Os experimentos foram realizados utilizando a mesma amostra de fração destilada na faixa de temperatura da Gasolina, mesma quantidade de adsorvente (2%) e como adsorvente a Lama Vermelha ativada quimicamente com solução de HCl em diferentes concentrações (0.25M, 1M e 2M), os resultados apresentados no gráfico representam os valores correspondentes aos ácidos graxos removidos no tempo de contato final, ou seja, após 60 minutos de contato.

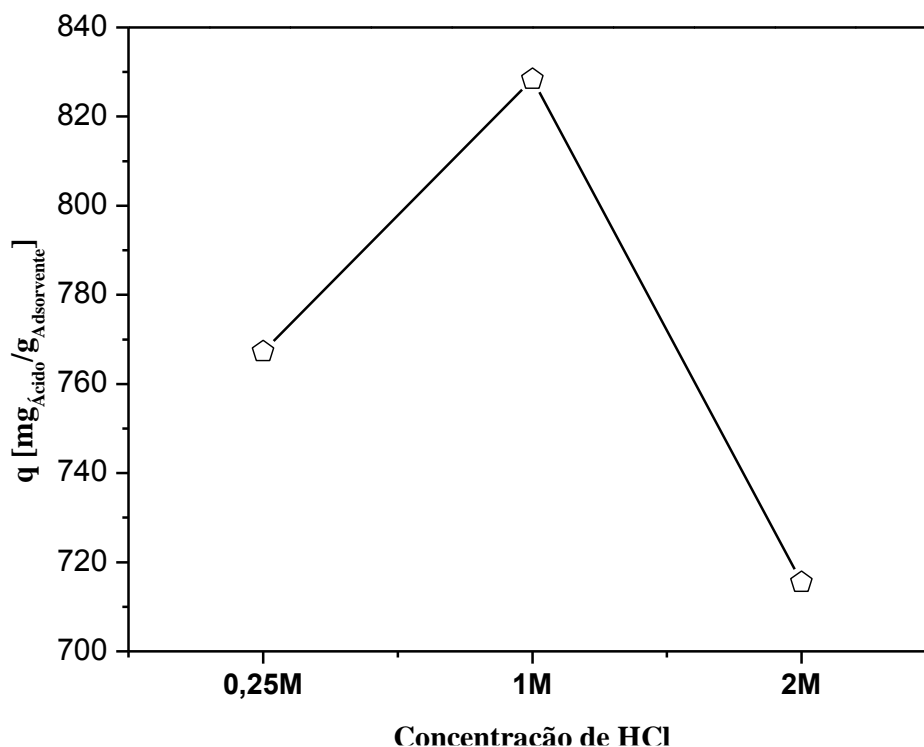


Figura 5.27: Remoção de ácidos graxos livres utilizando Lama vermelha ativada com solução de HCl em diferentes concentrações como adsorvente. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina, velocidade de agitação 160 rpm, tempo de contato 60 minutos, 2% de adsorvente e temperatura ambiente.

Analisando a curva apresentada no gráfico, percebemos que a Lama Vermelha ativada com solução de HCl 1M apresenta o melhor resultado quanto a adsorção dos ácidos graxos presentes na amostra.

Ao compararmos os gráficos das Figuras 5.26 e 5.27, notamos que na Figura 5.26 a curva que representa a adsorção dos ácidos graxos utilizando Lama Vermelha ativada quimicamente com solução de HCl 1M é a qual apresenta o melhor desempenho nas diferentes porcentagens utilizadas nos experimentos corroborando assim com o resultado do gráfico da Figura 5.27, no qual este adsorvente também apresenta o melhor resultado quanto a remoção dos ácidos graxos.

De acordo com Altundogan et al (2002), uma diminuição na eficiência de adsorção de lama vermelha ativada com soluções ácidas possuindo concentrações acima de 1 M, pode ser atribuída à dissolução de algumas pequenas partículas que causam uma diminuição da área de superfície.

5.2.1.4. EFEITO DO TIPO DE ADSORVENTE

A Figura 5.28 apresenta o gráfico da remoção de ácidos graxos nos diferentes adsorventes empregados nos experimentos realizados. O gráfico representa a eficiência dos diferentes adsorventes na adsorção dos ácidos graxos. A equação 5.2 foi aplicada para quantificar a eficiência dos adsorventes na remoção dos ácidos graxos.

$$E = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{Equação 5.2})$$

As barras mostram os melhores resultados dos experimentos que foram realizados, para os quais temos diferentes amostras de fração destilada na faixa de temperatura da Gasolina e do Diesel, mesma quantidade de adsorvente (2%) e como adsorvente a Lama Vermelha ativada quimicamente com solução de HCl em diferentes concentrações (0.25M, 1M e 2M), os resultados apresentados no gráfico representam os valores correspondentes aos ácidos graxos removidos no tempo de contato final, ou seja, após 60 minutos de contato.

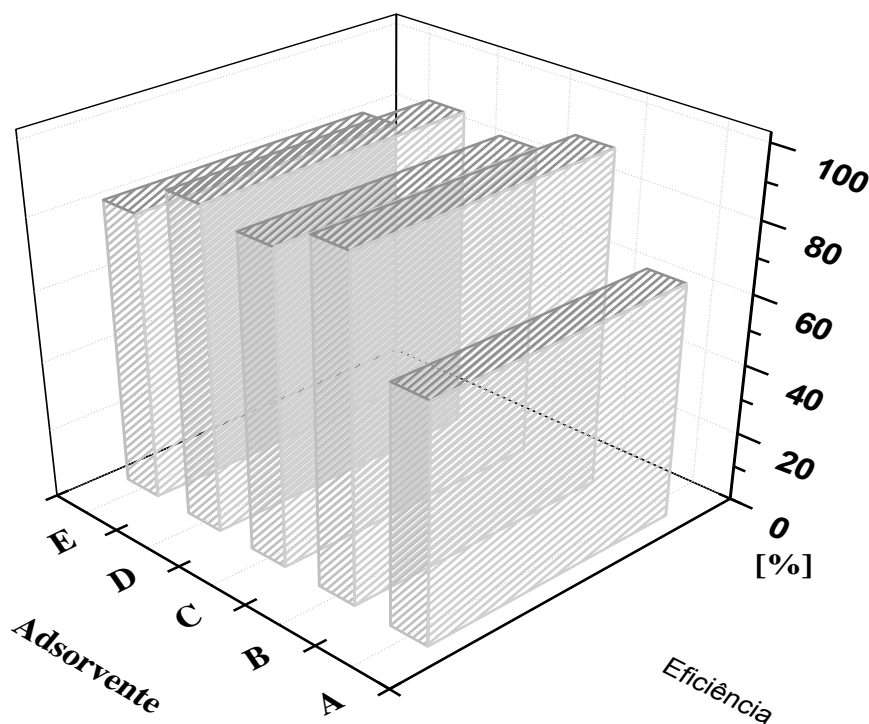


Figura 5.28: Eficiência na remoção dos Ácidos Graxos Livres em diferentes adsorventes. A) γ - Alumina; B) Lama Vermelha Ativada (400°C); C) Lama Vermelha Ativada (HCl 0,25M); D) Lama Vermelha Ativada (HCl 1M) e E) Lama Vermelha Ativada (HCl 2M).

Para os experimentos com γ - Alumina, o índice de acidez inicial do produto era 1.55 mg KOH/g, após os 60 minutos de tempo de contato essa acidez reduziu em 67%. Quando utilizada a Lama Vermelha Ativada (400°C), a eficiência do processo foi de 95%, para uma amostra com acidez inicial de 1,58 mg KOH/g.

Para os experimentos com Lama Vermelha Ativada com HCl, o adsorvente mais eficiente foi a Lama Vermelha ativada com solução de HCl 1M, onde foi obtida uma redução de mais de 90% dos ácidos graxos para uma amostra com índice de acidez inicial 4 mg KOH/g.

Diante dos dados obtidos podemos dizer que a Lama Vermelha Ativada com solução de HCl foi o adsorvente com maior eficiência uma vez que a acidez inicial da amostra na qual foi empregado o adsorvente apresentava acidez inicial mais elevada quando comparadas as amostras empregando γ -Alumina e Lama Vermelha, ativadas termicamente.

De acordo com Altundogan et al (2002), um aumento na eficiência de adsorção com Lama Vermelha ativada com solução de HCl, pode ser devido à lixiviação de compostos sodalita que podem bloquear os locais ativos do adsorvente. As análises de DRX de lama vermelha ativada com ácido confirmam a remoção de sodalita. Por outro lado, observou-se que a amostra de Lama Vermelha ativada com solução de HCl 0.25M apresentam baixa adsorvidade devido a que abrange o ácido silícico dos sítios oxidantes ativos.

5.2.2 ESTUDOS CINÉTICOS

5.2.2.1 CINÉTICA DE PSEUDO – 1ª ORDEM

As Figuras 5.29-5.33 apresentam os ajustes dos resultados do processo de adsorção de ácidos graxos nos diferentes adsorventes empregados, para a modelagem cinética de Pseudo - 1ª Ordem. A Tabela 5.3 traz os parâmetros do modelo para os experimentos.

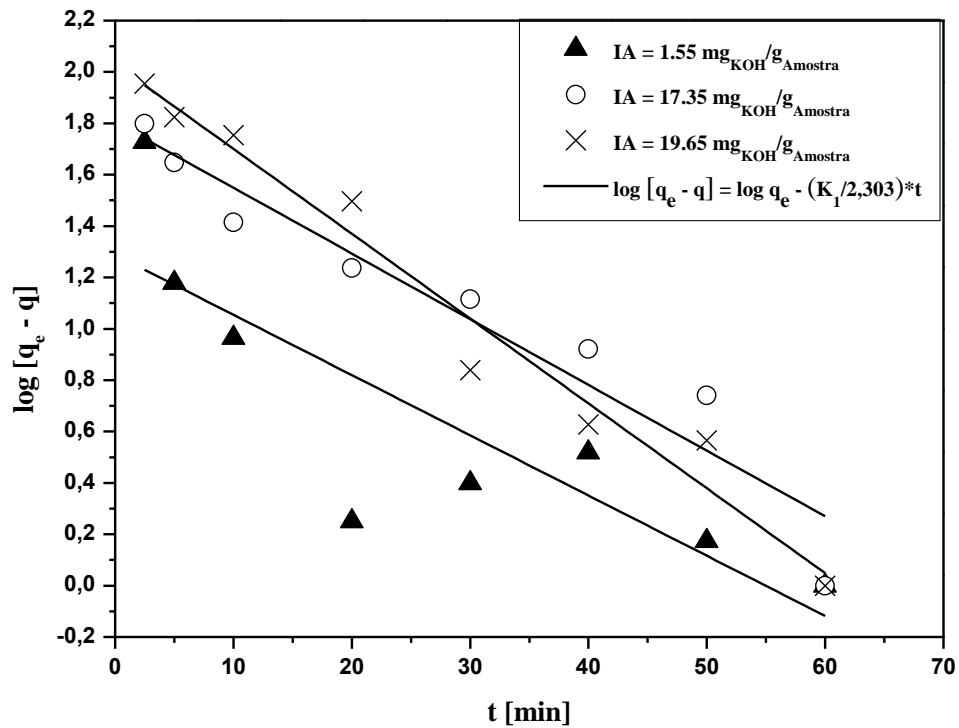


Figura 5.29: Modelo Cinético de Pseudo – 1ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em γ - Alumina. Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

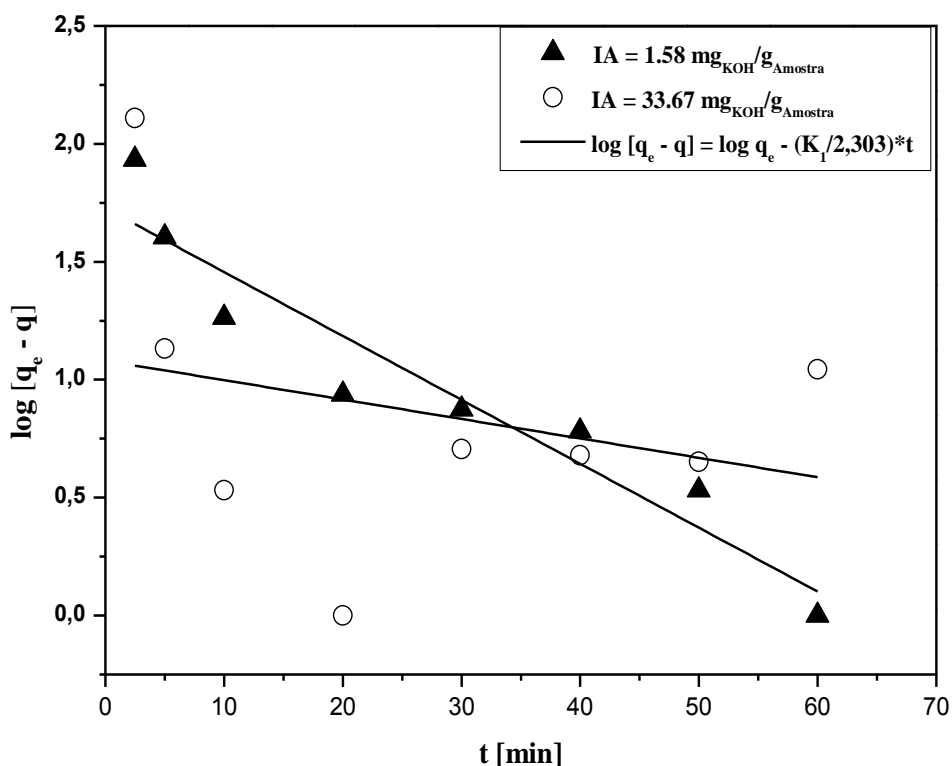


Figura 5.30: Modelo Cinético de Pseudo – 1ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres Lama Vermelha Ativada (400°C). Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

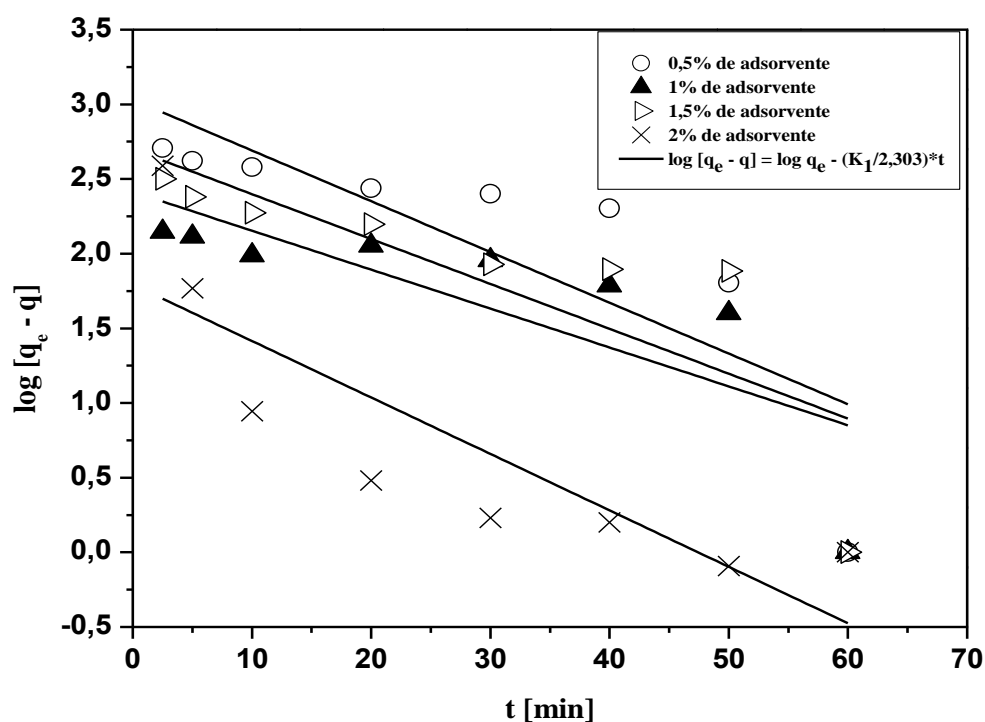


Figura 5.31: Modelo Cinético de Pseudo – 1ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 0,25 M. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.

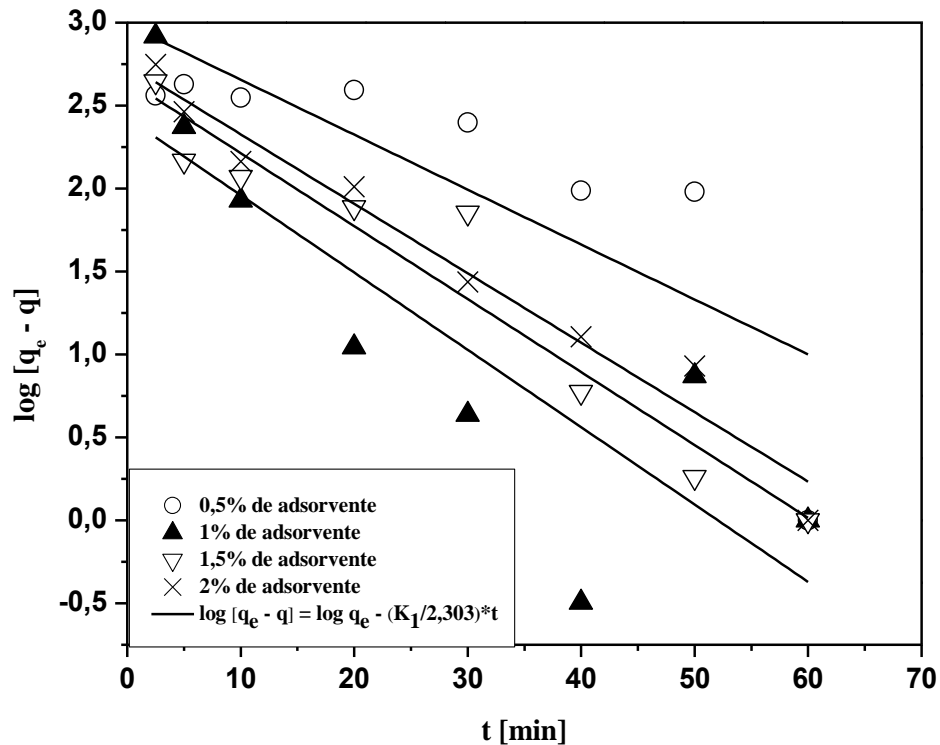


Figura 5.32: Modelo Cinético de Pseudo – 1ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 1M. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.

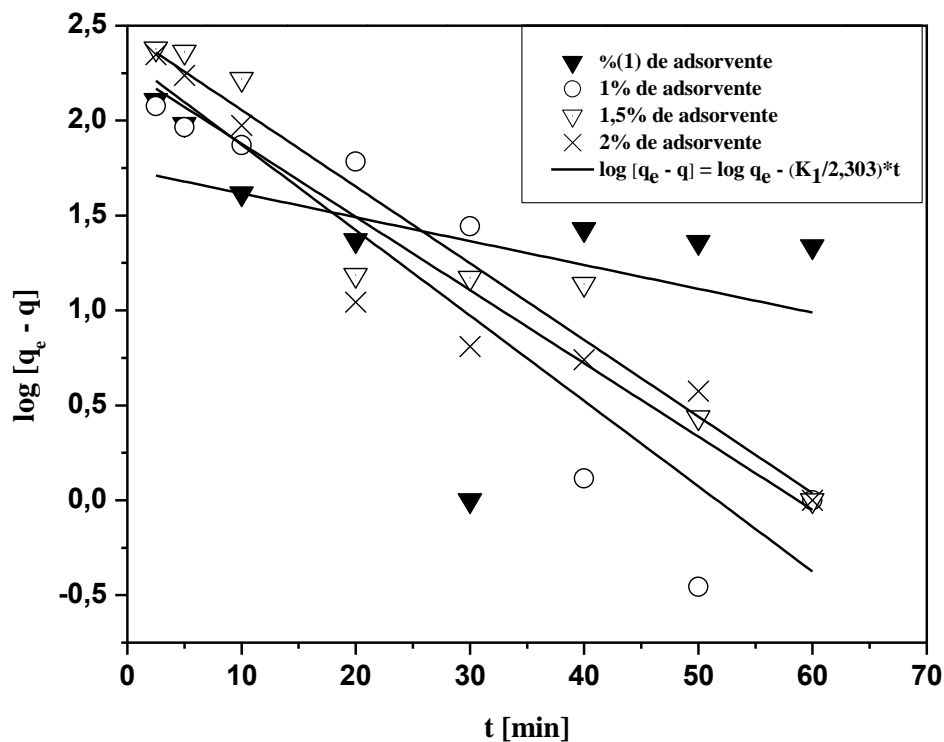


Figura 5.33: Modelo Cinético de Pseudo – 1ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 2M. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.

Tabela 5.3 - Parâmetros do Modelo de Pseudo-1ª Ordem

Índice de Acidez (mg KOH/g)	Adsorvente	R	K₁ (min⁻¹)	q_e (calculado) (mg g⁻¹)	q_e (experimental) (mg g⁻¹)
1,55	γ- Alumina	0,68	0,05	19,45	91,44
17,35	γ- Alumina	0,91	0,06	63,81	261,47
19,65	γ- Alumina	0,97	0,08	107,36	498,53
1,58	Lama Vermelha Ativada (400°C)	0,89	0,06	53,37	131,40
33,67	Lama Vermelha Ativada (400°C)	-0,07	0,02	12,03	540,81
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/0,5%)	0,60	0,08	1073,74	2611,15
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/1%)	0,55	0,06	259,58	1303,01
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/1,5%)	0,59	0,07	500,48	1021,13
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/2%)	0,68	0,09	62,08	767,32
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/0,5%)	0,59	0,08	970,67	2488,50
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/1%)	0,68	0,1	266,73	1414,65
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/1,5%)	0,92	0,1	450,06	1018,86
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/2%)	0,96	0,1	556,47	828,43
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/0,5%)	0,04	0,03	55,20	2627,56
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/1%)	0,85	0,1	209,92	1298,34
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/1,5%)	0,93	0,1	288,22	887,17
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/2%)	0,91	0,1	183,96	715,51

R= coeficiente de correlação; K₁= constante de velocidade de Pseudo-1ª Ordem; q_e= quantidade de ácido adsorvido no equilíbrio.

A análise dos gráficos apresentados nas Figuras 5.29-5.33 nos mostra que o modelo Cinético de Pseudo-1ª Ordem não se aplica ao processo de adsorção dos ácidos graxos. Um modelo cinético é dito aplicável ao processo, quando este apresenta fator de correlação > 0.9 . Este parâmetro é obtido a partir do gráfico linear do processo.

A Tabela 5.3 mostra que o experimento com γ - Alumina apresentou valores de coeficientes de correlação na faixa de 0.68 a 0.97, para Lama Vermelha Ativada (400°C) os coeficientes são -0.07 e 0.89, para Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 0.25 M varia de 0.55 a 0.68, para Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 1M na faixa de 0.59 a 0.96 e Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 2M varia de 0.04 a 0.93 indicando que o modelo não se aplica ao processo.

5.2.2.2 CINÉTICA DE PSEUDO – 2ª ORDEM

As Figuras 5.34-5.38 mostra os ajustes dos resultados do processo de adsorção de ácidos graxos nos diferentes tipos de adsorventes utilizados, agora para a modelagem cinética de Pseudo - 2ª Ordem. Os parâmetros do modelo de Pseudo-2ª Ordem se encontram na Tabela 5.4

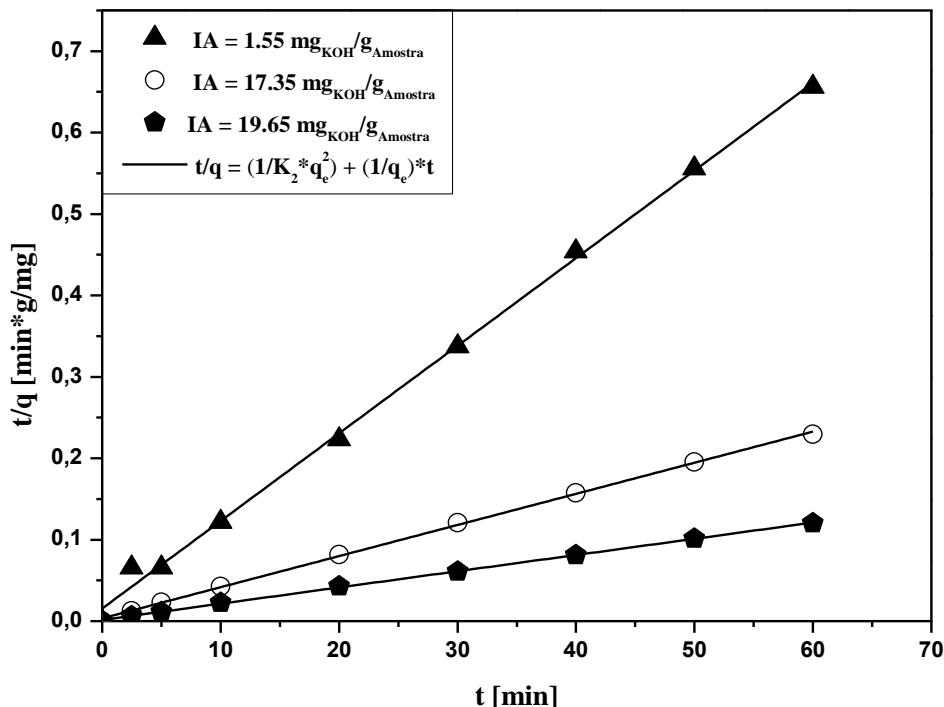


Figura 5.34: Modelo Cinético de Pseudo – 2ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em γ - Alumina. Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

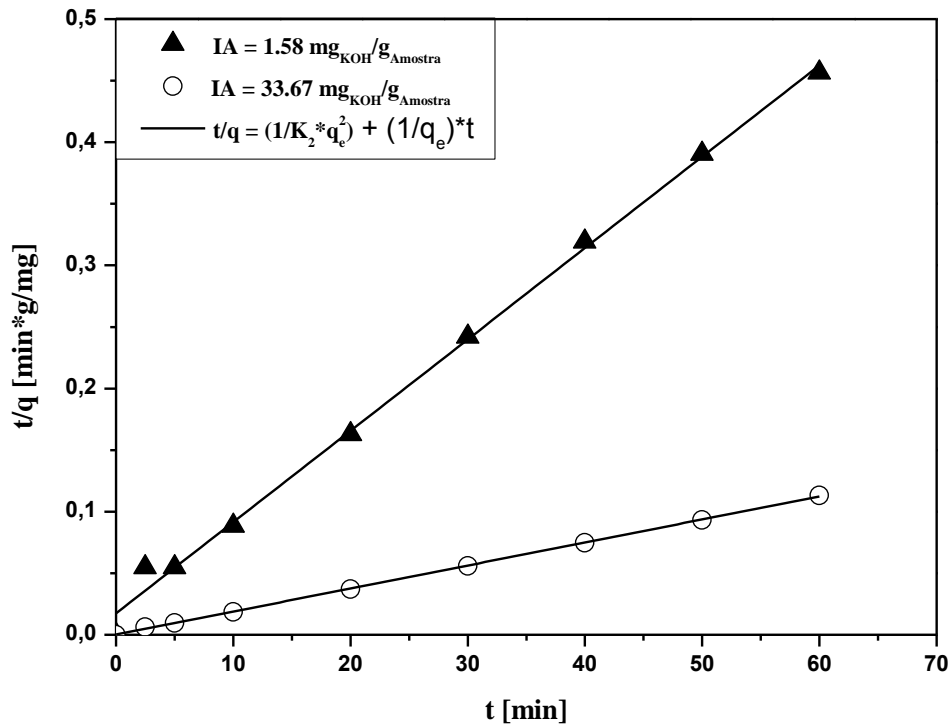


Figura 5.35: Modelo Cinético de Pseudo – 2ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada (400°C). Condições de adsorção: frações destiladas na faixa do Diesel com diferentes teores de ácidos totais, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

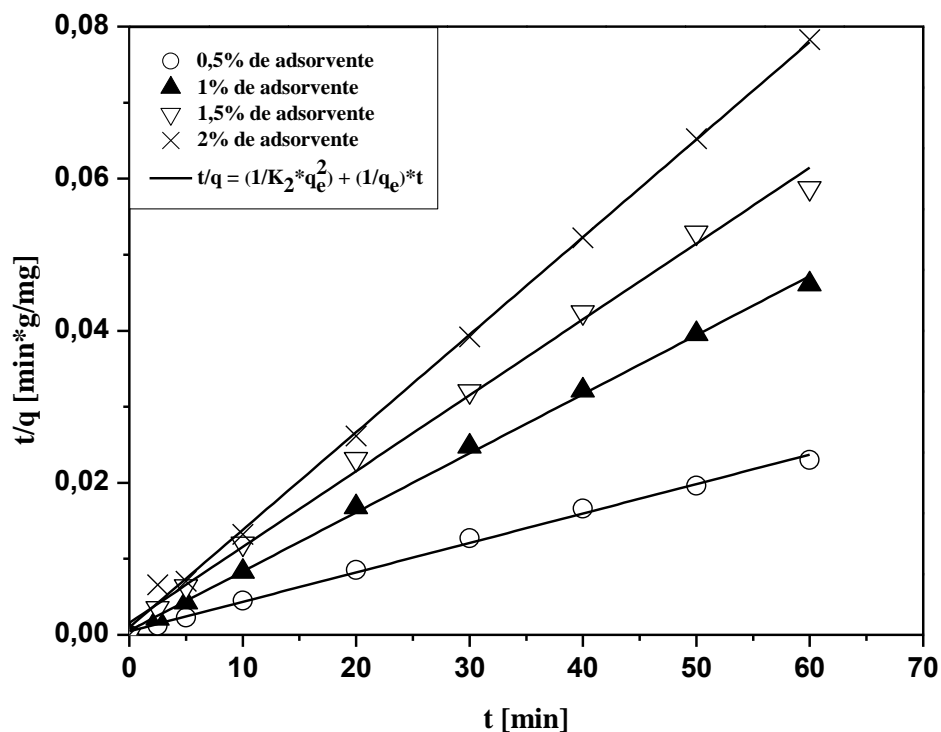


Figura 5.36: Modelo Cinético de Pseudo – 2ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 0,25 M. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.

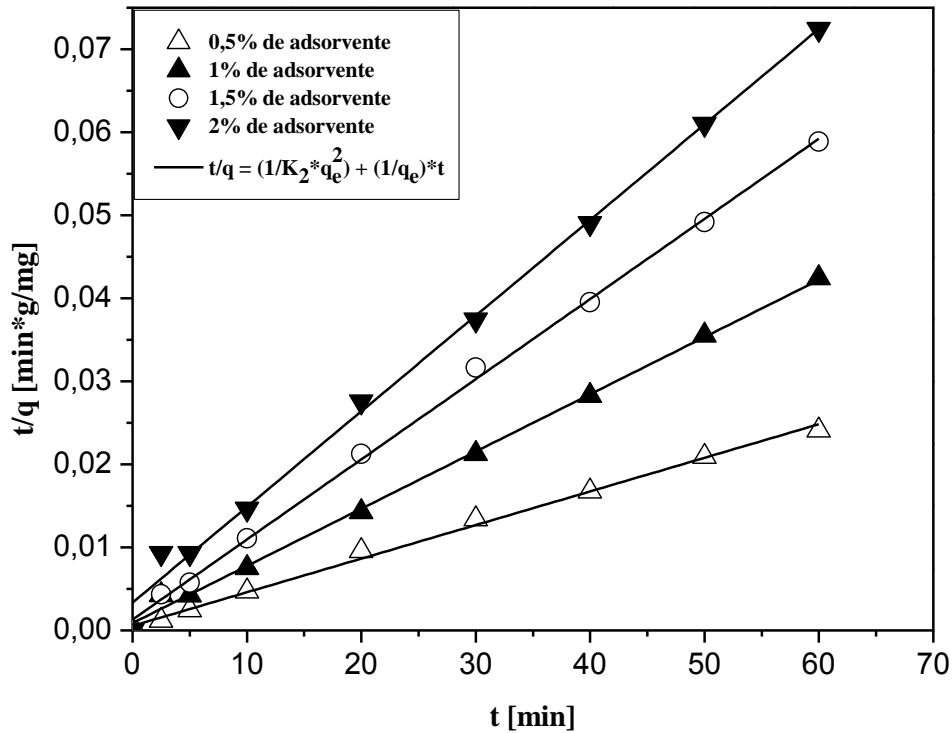


Figura 5.37: Modelo Cinético de Pseudo – 2ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 1M. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.

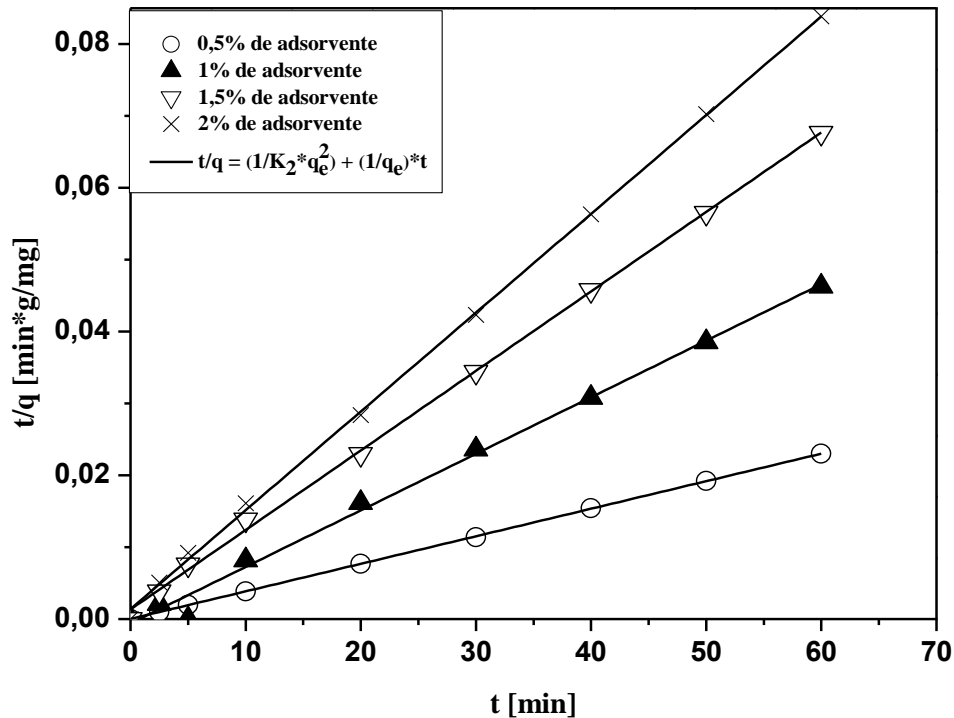


Figura 5.38: Modelo Cinético de Pseudo – 2ª Ordem da adsorção de ácidos graxos livres em Lama Vermelha Ativada com solução de HCl 2M. Condições de adsorção: fração destilada na faixa da Gasolina com índice de acidez 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm e temperatura ambiente.

Tabela 5. 4 - Parâmetros do Modelo de Pseudo-2ª Ordem

Índice de Acidez (mg KOH/g)	Adsorvente	R	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (calculado) (mg g ⁻¹)	q _e (experimental) (mg g ⁻¹)
1,55	γ- Alumina	0,99	0,01	86,36	92,93	91,44
17,35	γ- Alumina	0,99	0,004	274,11	261,78	261,47
19,65	γ- Alumina	0,99	0,003	757,55	502,51	498,53
1,58	Lama Vermelha Ativada (400°C)	0,99	0,003	54,49	134,77	131,40
33,67	Lama Vermelha Ativada (400°C)	0,99	0,02	5719,36	534,76	540,81
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/0,5%)	0,99	0,0003	2001,29	2582,82	2611,15
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/1%)	0,99	0,001	1655,78	1286,77	1303,01
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/1,5%)	0,99	0,001	602,93	1002,44	1021,13
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/2%)	0,99	0,002	1220,07	781,25	767,32
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/0,5%)	0,99	0,0003	1830,21	2469,96	2488,50
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/1%)	0,99	0,0005	1052,92	1451,15	1414,65
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/1,5%)	0,99	0,001	1073,21	1035,96	1018,86
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/2%)	0,99	0,0004	302,45	869,56	828,43
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/0,5%)	0,99	0,01	47632,46	2608,57	2627,56
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/1%)	0,99	0,001	1615,01	1270,83	1298,34
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/1,5%)	0,99	0,001	811,62	900,90	887,17
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/2%)	0,99	0,0001	53,28	729,93	715,51

R= coeficiente de correlação; K₂= constante de velocidade de Pseudo-2ª Ordem; h= velocidade de adsorção inicial; q_e= quantidade de ácido adsorvido no equilíbrio.

Os gráficos apresentados nas Figuras 5.34-5.38 mostram que o modelo Cinético de Pseudo-2ª Ordem se aplica ao processo de adsorção dos ácidos graxos. Os dados matemáticos do modelo estão presentes na Tabela 5.4 e comprovam que os gráficos lineares do processo apresentam valores de coeficientes de correlação igual a 0.99 para todos os experimentos.

Quando comparados os valores de q_e calculado e q_e experimental para a adsorção dos ácidos graxos livres notamos que os dados do modelo representam bem os dados experimentais. Também foi possível observar para os experimentos com Lama Vermelha Ativada Termicamente a 400°C e Lama Vermelha Ativada com solução de HCl (0.25 e 1M) que a velocidade inicial do processo de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial de ácidos graxos livres. Isso se deve possivelmente ao fato de que quanto maior a concentração inicial, maior é a força motriz que faz com que o mesmo interaja com os sítios ativos do adsorvente (BAJPAI & BHOWMIK, 2010).

5.2.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das suas isotermas. Os gráficos obtidos fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, mostrando a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração das partículas adsorvidas em uma determinada temperatura (FREITAS, 2005).

Os ensaios para avaliar a capacidade de remoção de ácidos graxos pela γ -Alumina foram realizados a temperatura ambiente ($T = 25^\circ \text{C}$) e a seguir são apresentados os resultados destes ensaios onde foram aplicados os Modelos de Langmuir e Freundlich.

A Figura 5.39 ilustra a isoterma para o processo empregando γ -Alumina e as Figuras 5.41-5.42 os modelos de adsorção de ácidos graxos livres em γ -alumina.

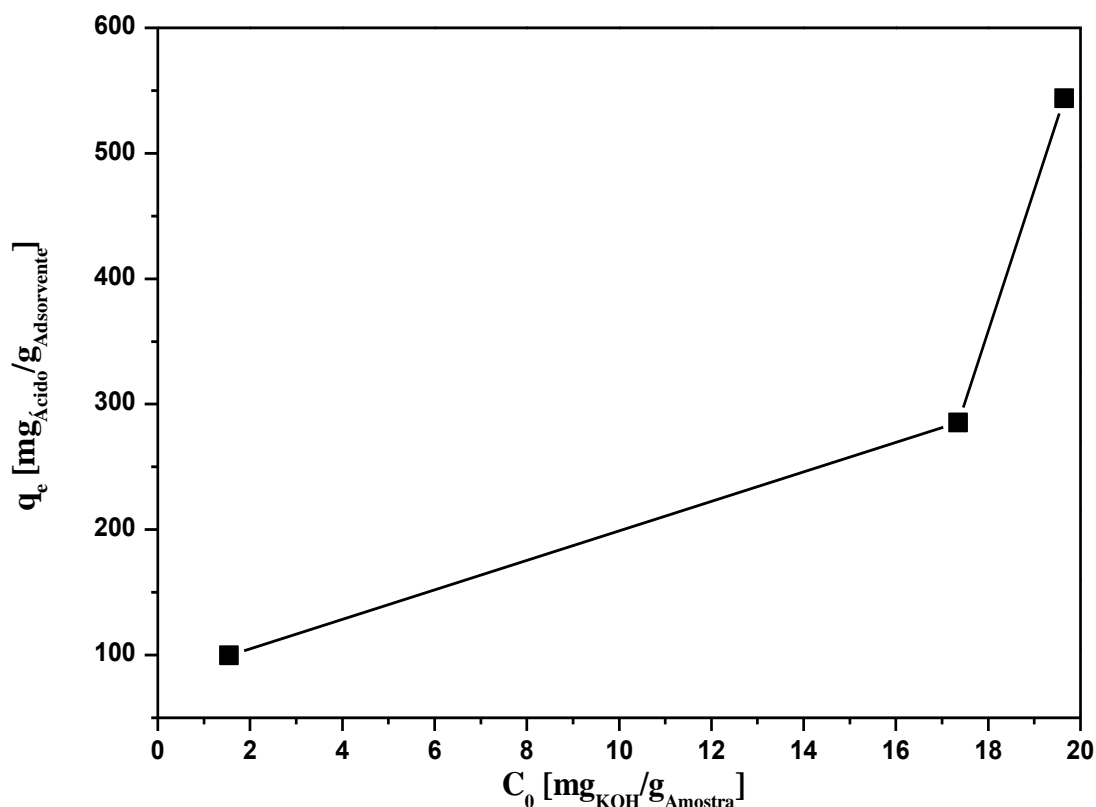


Figura 5.39: Isoterma de adsorção de ácidos graxos livres em γ -alumina

A Figura 5.39 representa a Isoterma de adsorção dos ácidos graxos livres em γ -alumina. Através da figura podemos dizer que a isoterma formada é do Tipo III (Figura 3.5). Isotermas do tipo III segundo Ruthven (1984) são observadas geralmente em adsorventes nos quais existe uma extensa variação nos diâmetros dos poros. As inflexões observadas neste tipo de isoterma de adsorção caracterizam a progressão da adsorção de monocamada para multicamada e por fim a condensação capilar.

As isotermas do tipo III não são comuns e originam-se sob condições nas quais as moléculas do adsorbato têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície do adsorvente. Nestes casos a interação adsorvente-adsorbato é fraca (GOMIDE, 1988).

Podemos classificar ainda, a isoterma como sendo do tipo S. Neste tipo de isoterma, o fenômeno de adsorção ocorre devido a dois mecanismos: primeiramente, moléculas que tem uma baixa afinidade com o adsorvente adsorvem na superfície em quantidades pequenas. Uma vez que a superfície do sólido está toda coberta por estas moléculas, outras moléculas podem se adsorver mais facilmente. Tal fenômeno é comumente observado em compostos orgânicos apolares (KARIMI-LOTFABAD *et al.*, 1996 e PIGNATELLO, 2000).

A isoterma apresenta perfil desfavorável, indicando que, em baixas concentrações, há uma pequena remoção de ácidos graxos e, esta capacidade aumenta com o aumento da concentração na fase fluida, devido à formação de multicamadas (RUTHVEN, 1984).

As Figuras 5.40 e 5.41 mostram a linearização das isotermas para os dois modelos propostos, Langmuir e Freundlich. A Tabela 5.5 traz os parâmetros de cada modelo.

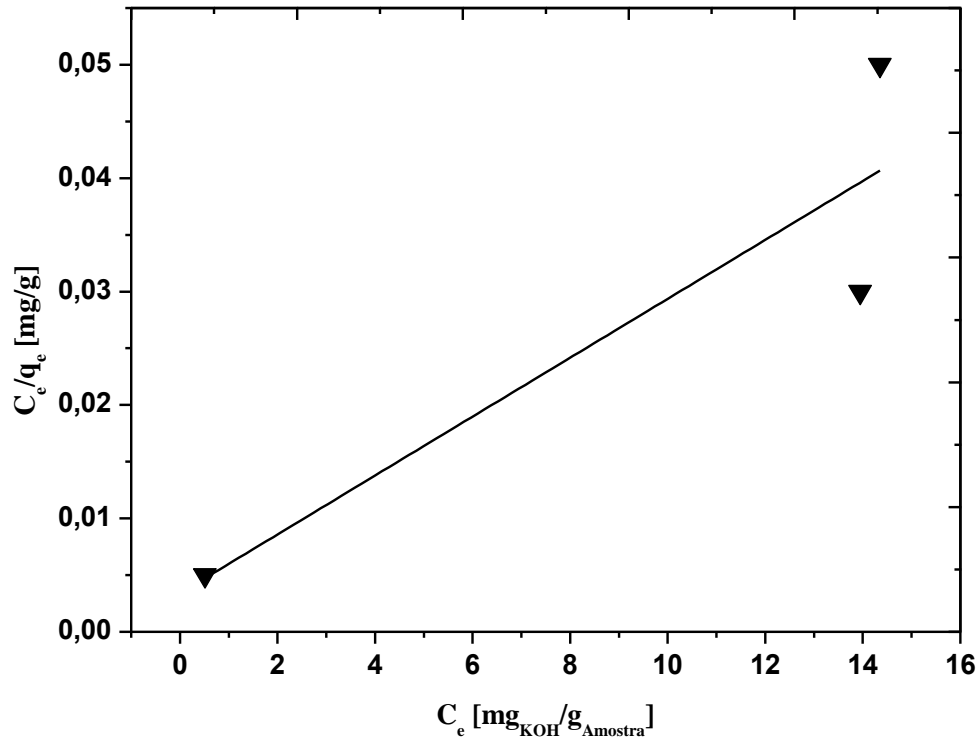


Figura 5.40 - Linearização da isoterma aplicando o modelo de Langmuir.

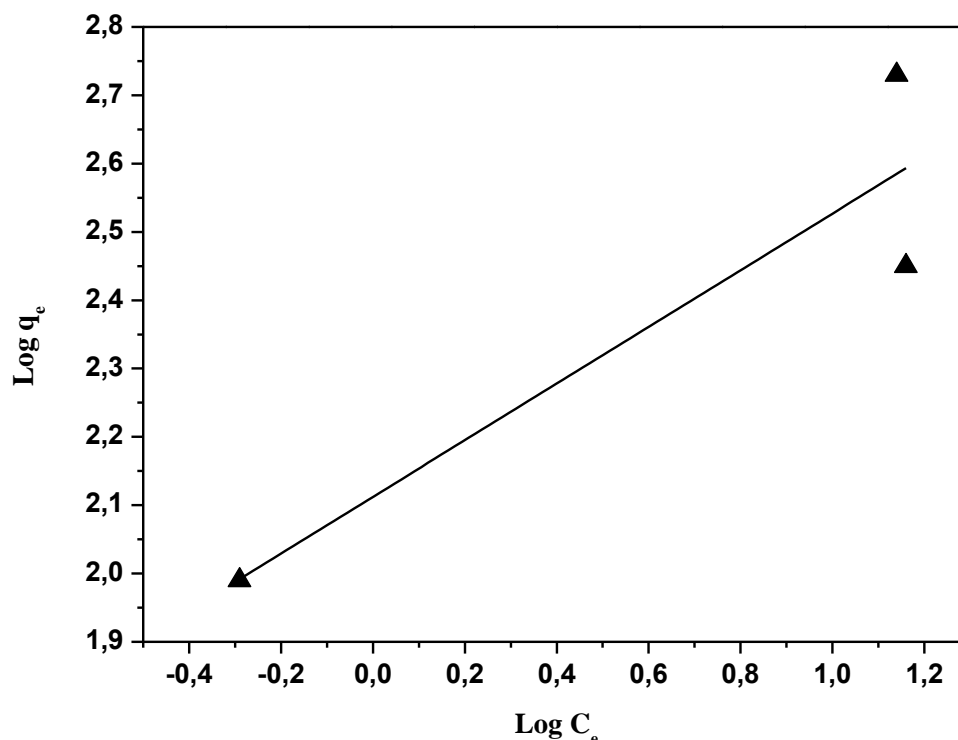


Figura 5.41 - Linearização da isoterma aplicando o modelo de Freundlich.

Os valores dos coeficientes de correlação das retas mostraram que ambos os modelos não representam bem o processo, com coeficiente de correlação >0.65 para o modelo de Langmuir e >0.70 para o modelo de Freundlich.

Tabela 5.5 - Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para a adsorção de ácidos graxos livres em γ -Alumina

Adsorvente	Langmuir				Freundlich		
	Q ₀ (mg g ⁻¹)	B (L mg ⁻¹)	R	R _L	K _f [mg g ⁻¹](L mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R
γ -Alumina	500	0,67	0,65	0	129,42	2	0,7

O modelo de Langmuir assume que a superfície é homogênea, na qual a energia de adsorção é constante sobre todos os sítios; a adsorção na superfície é localizada, na qual os solutos são adsorvidos em sítios definidos e localizados, não havendo mobilidade sobre a superfície; cada sítio de adsorção pode acomodar apenas uma molécula ou átomo. Portanto a isoterma de Langmuir está restrita a apenas uma monocamada de espessura (LUCENA et al. 2013.)

As constantes da isoterma de Langmuir têm significado físico. O parâmetro b representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção. Portanto, elevados valores deste parâmetro indicam forte afinidade do adsorvato pelos sítios do material (BORBA, 2006). O parâmetro b apresentado na Tabela 5.5 mostra que os ácidos graxos têm afinidade pelos sítios adsorptivos da γ – Alumina, com valor de $0,67 \text{ L mg}^{-1}$. Na isoterma de Langmuir tem-se a preferência da adsorção indicada pela constante Q_0 , sendo quanto maior o seu valor, maior a preferência de adsorção. Para o processo, o valor de Q_0 é igual a 500 mg g^{-1} , que representa a capacidade de adsorção máxima correspondente para o recobrimento da superfície do adsorvente por uma monocamada (BHATTACHARJEE et al, 2003; NEELY & ISACOFF, 1982).

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L , que é utilizado para prever se o sistema de adsorção é favorável ou desfavorável (CLARK, 2010). Este fator de separação pode ser definido pela equação 5.3.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Equação 5.3})$$

A isoterma é favorável quando $0 < R_L < 1$ (BAŞAR, 2006).

O valor de R_L para a adsorção de ácidos graxos em γ -alumina apresentado na Tabela 5.5 mostra que o processo é desfavorável, com $R_L = 0$. O que foi observado por Collins et al, 1995; Neto & Nunes, 2003 e Khan et al, 2007 que o uso da Alumina como adsorvente apresenta desvantagem na separação de ácido carboxílico devido à adsorção irreversível do ácido na sua superfície.

De acordo com Arias et al. 2006, o modelo de Freundlich pode ser utilizado para demonstrar a adsorção sobre sólidos com superfície heterogênea. Este modelo considera o aumento da capacidade adsorptiva com o aumento da concentração de equilíbrio compatível com a formação de multicamadas.

Os parâmetros empíricos de Freundlich são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. A constante “ K_f ” é indicativa da extensão da adsorção e a constante “ n ” do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. A utilização do coeficiente de adsorção K_f

pode ser entendida como uma medida da distribuição de equilíbrio entre as fases sólida e líquida. Assim sendo, quanto maior a capacidade adsorptiva, maior será o K_f (ALCANTARA & CAMARGO, 2001). O expoente “n” também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (BARROS, 2001).

Para o processo de adsorção utilizando como adsorvente γ -Alumina, a isoterma é favorável, com valor de “n” igual a 2.

5.3 AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS ADSORVENTES

A Tabela 5.6 apresenta alguns dados referentes a capacidade dos diferentes adsorventes na desacidificação das amostras de frações destiladas. Os resultados são provenientes dos experimentos de adsorção empregando diferentes amostras de frações destiladas, porcentagens de adsorventes e adsorventes.

Os resultados obtidos neste trabalho foram satisfatórios, alcançando o objetivo, o qual era a desacidificação das frações destiladas, uma vez a maioria das amostras apresentou índices de acidez final relativamente baixo quando comparadas ao valor inicial.

Em relação aos adsorventes de Lama Vermelha é visível sua maior capacidade de adsorção, principalmente quando estes passam por ativação ácida. Isso provavelmente ocorre devido ao tamanho de poros mais restrito, que intensifica o potencial de adsorção. No entanto, para moléculas de cadeias maiores, como no caso das frações mais pesadas e por conseguinte mais ácidas, estas dimensões reduzidas de poros podem impedir a adsorção destes compostos, reduzindo a capacidade adsorptiva.

Assim, foi possível observar, com base nos dados da tabela e ao longo do trabalho, que a Lama Vermelha ativada possui a maior capacidade de redução do Índice de Acidez e maior eficiência na desacidificação quando comparada a γ -Alumina.

Tabela 5.6 - Comparação da capacidade de desacidificação dos diferentes adsorventes.

IA inicial (mg KOH/g)	Adsorvente	IA final (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (%)
1,55	γ - Alumina	0,51	67
17,35	γ - Alumina	14,35	17
19,65	γ - Alumina	13,95	29
1,58	Lama Vermelha Ativada (400°C)	0,1	95
33,67	Lama Vermelha Ativada (400°C)	27,48	18
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/0,5%)	1	75
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/1%)	1,01	75
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/1,5%)	0,49	88
4,00	Lama Vermelha Ativada (0.25M de HCl/2%)	0,41	90
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/0,5%)	1,13	72
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/1%)	0,76	81
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/1,5%)	0,49	88
4,00	Lama Vermelha Ativada (1M de HCl/2%)	0,1	98
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/0,5%)	1,01	75
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/1%)	1,01	75
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/1,5%)	1	76
4,00	Lama Vermelha Ativada (2M de HCl/2%)	0,73	82

IA = Índice de Acidez

5.4 AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DO PROCESSO

O processo se mostrou economicamente viável, uma vez que os adsorventes com melhores resultados (Lama Vermelha ativada) eram resíduos da indústria de beneficiamento de Alumínio e não necessitaram de processos de ativação dispendiosos.

O uso da adsorção para a desacidificação das frações destiladas se mostrou eficiente quando empregado para frações com índice de acidez mais baixos. Segundo Pupim e Scheer (2005), a adsorção é frequentemente usada na remoção de contaminantes que estão em baixa concentração na solução de líquidos ou gases.

Quando o processo é aplicado para frações leves, ou seja de cadeias menores e com índice de acidez até 4 mg KOH/g a eficiência na remoção dos ácidos chega a ser de 98%. Em contrapartida quando utiliza frações mais pesadas e mais ácidas como no caso

das frações com índice de acidez acima de 10 mg KOH/g o processo não é tão eficiente, tendo uma remoção em torno de 30%.

Assim, o processo é uma excelente alternativa para a desacidificação das frações destiladas, quando estas apresentarem uma acidez abaixo de 10 mg KOH/g. Além de melhorar a qualidade do produto, o processo também oferece um destino ao resíduo da indústria de alumínio, contribuindo assim para a qualidade do meio ambiente.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo da remoção dos ácidos graxos livres presentes em frações destiladas provenientes do Produto Líquido Orgânico, através do processo de adsorção utilizando γ -Alumina e Lama Vermelha ativada, como adsorvente.

Quanto ao processo de ativação dos materiais precursores dos adsorventes, os resultados deste trabalho mostraram, através das análises da caracterização morfológica, que os processos de ativação térmica do Hidróxido de Alumínio e Lama Vermelha não apresentaram mudanças significativas nas características físicas. Por sua vez, os testes de adsorção dos ácidos graxos livres nos adsorventes mostraram que estes apresentam boa capacidade de adsorção por unidade de massa.

Segundo Suzuki (1990), materiais com área superficial elevada são preferíveis como adsorventes, pois promovem maior capacidade de adsorção. O processo de ativação que foi mais eficaz no aumento da área superficial específica foi a ativação da Lama Vermelha com HCl, a qual exerceu uma influência significativa sobre a área superficial específica da Lama Vermelha bruta. A maior área superficial encontrada foi para a Lama Vermelha ativada com solução de HCl na concentração mais baixa (0.25M).

Os melhores resultados foram alcançados ao final do tempo de contato máximo (60 minutos). Para os experimentos com γ -alumina a capacidade máxima de remoção foi 67% para a amostra com índice de acidez inicial 1.55 mg KOH/g. A quantidade máxima de ácidos graxos livres removidos utilizando Lama Vermelha ativada termicamente (400°C) foi 95% para amostra com índice de acidez inicial 1.55 mg KOH/g. De acordo com os dados experimentais, a remoção de ácidos graxos livres utilizando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (1M) como adsorvente foi superior a 95%, sendo este o melhor resultado para o processo. Para as demais amostras a quantidade de ácidos graxos que permaneceu ainda em solução foi significativa após a adsorção.

A concentração inicial (Índice de Acidez) das frações destiladas influenciou consideravelmente na eficiência do processo. As frações com menor Índice de acidez apresentaram melhores resultados, pois quanto menor for a concentração de ácidos, maior será a eficiência do adsorvente para o processo. Com base nos resultados apresentados, pode-se dizer que a utilização da Lama Vermelha ativada com HCl como adsorvente apresentou os melhores resultados para a remoção dos ácidos graxos livres.

Os adsorventes estudados nesta pesquisa apresentaram boa capacidade na adsorção de ácidos graxos livres. Os resultados de equilíbrio de adsorção não mostraram bom ajuste das isotermas de Freundlich e Langmuir para o processo. Os experimentos cinéticos mostraram que no tempo de contato de 60 minutos o processo de adsorção começa a entrar em equilíbrio. O modelo cinético que melhor descreveu os dados experimentais para o processo utilizando qualquer um dos adsorventes foi o modelo de Pseudo-Segunda Ordem, que foi o que melhor representou o conjunto dos resultados experimentais.

Com estes estudos, pode-se observar a importância de usar resíduos industriais, para a produção de materiais adsorventes. Desse modo pode-se obter adsorventes de baixo custo, e com boa capacidade e potencial na remoção de compostos orgânicos, melhorando assim as propriedades dos biocombustíveis.

Portanto, concluiu-se ao final do presente trabalho que o teor de AGLs tem efeito direto sobre o desempenho da adsorção dos mesmos e que os adsorventes empregados são promissores no que se refere à adsorção de ácidos graxos livres que constituem frações destiladas provenientes do produto líquido orgânico gerado por craqueamento térmico catalítico de óleo de vegetal.

Por fim, sugere-se, para o desenvolvimento de trabalhos futuros, o estudo de adsorção com a variação de temperatura a fim de fazer o estudo termodinâmico do processo e aplicação do processo em coluna de leito fixo, pois neste trabalho, todos os experimentos de desacidificação das frações destiladas foram realizados em batelada e temperatura ambiente.

Desta forma, será necessária a realização de um estudo mais detalhado sobre a ativação física e química, além da caracterização física dos adsorventes para poder aplicá-lo de forma eficiente em uma coluna. Estudar outros processos de ativação do Hidróxido de Alumínio e da Lama Vermelha.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACIKGOZ, C; ONAY, O; KOCKAR, O, M. Fast pyrolysis of linseed: product yields na compositions. *J. Anal. App. Pyrolysis*, v. 71, p. 417-429, 2004.
- ADAMSON, A. W., CAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, J. Wiley & Sons, 6^a Ed., New York, 1997.
- ADBANJO, A. O., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N. Production of diesel-like fuel and other value-added chemicals from pyrolysis of animal fat. *Energy & Fuels*, n. 19, p. 1735-1741, 2005.
- ADJAYE, J. D., BAKHSHI, N. N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: conversion over various catalysts. *Fuel Processing Technology* 1995; 45:185–202.
- ADJAYE, J. D., BAKHSHI, N. N. Production of hydrocarbon by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part 2: Comparative catalyst performance and reaction pathways. *Fuel Processing Technology* 1995; 45:185–202.
- AGBLEVOR, F. A., BESLER, S., MONTANE, D., AND EVANS, R. J. “Influence of inorganic compounds on char formation and quality of fast pyrolysis oils,” *ACS 209th National Meeting*, Anaheim, CA, 1995.
- AGBLEVOR, F. A., FOSTER, A. Rapid Method for the Determination of Total Acid Number (TAN) of Biooils. *AICHE 2010 Annual meeting*, Salt Lake City, USA. 2010.
- AGBLEVOR, F. A., MANTE, O., ABDOULMOUMINE, N., McCLUNG, R. Production of Stable Biomass Pyrolysis Oils Using Fractional Catalytic Pyrolysis. *Energy Fuels* 2010, 24, 4087–4089.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Biodiesel: estratégias para produção e uso no Brasil**. São Paulo: Unicorp, P. 26-27. 2005- 2010.
- AHMAD, A.L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B.H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, v. 39, p.2483–2494, 2005.
- AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid (2,4D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 35, p. 223240, 2004

- ALCÂNTARA, M. A. K.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de Freundlich para crômio (III) em latossolos. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v. 58, p. 567-572, 2001.
- ALENCAR, J. W., ALVES, P. B., CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of Tropical Vegetable oils. *J. Agric. Food Chem* 1983; 31:1268-1270.
- ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu. *Bioresource Technology*, v. 88, p. 143-152, 2003.
- ALLINGER, N. L. et al. *Química Orgânica*. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1976. 2v.
- AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEHB, M. A.M; AHMADC, M. N. M.; STEPHEN ALLEN. Adsorption behavior of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*. v. 165. P. 589-598. 2009.
- ALMEIDA, M. A. P.; CARDIAS, H. T.; ALVES, A. C.; CARDOSO, J. F.; LOUZEIRO, H. C. Produção de Biodiesel a Partir da Metanólise de Óleo de Bagaço com Emprego de Novos Catalisadores Homogêneos Comerciais. *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel – RBTB*. 2006. Brasília – DF.
- ALTUNDOGAN, H. S., ALTUNDOGAN, S., TUMEN, F., BILDIK, M. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management* 22 (2002) 357–363.
- ALVARENGA, C.M. Catalisadores em Reações de HDS. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.
- ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; PIS, J. J. Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal, *Fuel Processing Technology*, 77-78, 337-343, 2002.
- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTIVEL. RESOLUÇÃO ANP Nº32, DE 16.10.2007 – DOU 17.10.2007.
- ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T.; NAVARRO, G. R. B. Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de Suas Propriedades Para Futuras Aplicações. *In: International Workshop Advances in Cleaner Production*, 3., São Paulo, 2011. **Proceedings...** São Paulo, 2011.
- ARIAS, M.; PÉREZ-NOVO, C.; LÓPEZ, E.; SOTO, B. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. *Geoderma*, v.133, n.3-4, p.151-159, 2006

ASHEH, A. S., BANAT, F. AITAH, L. A. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and Purification Technology*, 33, p. 110, 2003.

BAIA, L. V.; SOUZA, W. C.; DE SOUZA, R. J. F.; GAYA, M. A. L.; CHIARO, S. S. X. Remoção de Contaminantes em Frações Médias de Petróleo. *X Encontro Brasileiro sobre Adsorção*. Guarujá, São Paulo, 2014.

BAILEY, S. E., OLIN, T. J., BRICKA, R. M., ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, v. 33, p. 2469-2479, 1999.

BAJPAI, S. K.; BHOWMIK, M. Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potential sorbent. I. Kinetic studies. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 117, 2010, p. 3615-3622.

BALAT, M., BALAT, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 2727–2741

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. *Taylor e Francis Group*, Boca Raton. Flórida, USA, 2005.

BARNWAL, B., & SHARMA, M. (2005): Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9, pp.363–378.

BARRICHELLO, N. J., FARO, A. da C. Jr. Caracterização de catalisadores. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1995. p. 111.

BARROS, A. R. B. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. Florianópolis, 2001. 89p. *Dissertação (Mestrado)* – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

BAŞAR, C. A. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot. *Journal of Hazardous Materials B*, v.135, p. 232-241, 2006.

BHATTACHARJEE, P., BANERJEE, M., GIRI, A. (2013) Role of genomic instability in arsenic-induced carcinogenicity. A review. *Environ Intern* 53:29-40

BAUP, S.; JAFFRE, C.; WOLBERT, D.; LAPLANCHE, A. Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments. *Adsorption* 6,219-228, 2000.

BENEDITO, S. E.; VALVERDE, L. F. M.; SOUSA, R. B.; REGUERA, F. M.; MARTINS, E. P.; FERREIRA, M. S.; POSTURA, N. M. R.; NUNES, P. P.;

GONZALES, W. A. Aproveitamento de óleos vegetais como combustível. *C & t: revista militar de ciência e tecnologia*, v. 17, n. 3, p. 15-25, 2000.

BENKHEDDA, J.; JAUBERT, J.N.; BARTH, D.; PERRIN, L.; BAILY, M. Adsorption isotherms of *m*xylene on activated carbon: measurements and correlation with diferente models. *J. Chem. Thermodynamics*, 32, p. 401411, 2000.

BEREKET, G.; AROGUZ, A.Z.; ÖZEL, M. Removal of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, p. 338343, 1997.

BIELANSKY, P.; REICHHOLD, A.; SCHONBERGER, C. Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. Vol. 49, p. 873-880, 2010.

BISWAS, S.; SHARMA, D. Studies on cracking of Jatropha oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 99, p. 122-129, 2013.

BOUDART, M.; DJEGA-MARIADASSOU, G. *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Princeton University Press, 1984, 240p.

BRIDGWATER, A.V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis Today*, Vol.29, No.1-4, pp. 285-295, 1996. ISSN 0920-5861.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 91 (2003) p.87–102.

BRIDGWATER, A. V. *Biomass Bioenergy*, 2012, 38, 68–94.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.; TELLER, J. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319, 1938.

BRUNO, M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água. 102 f. *Dissertação de mestrado*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. *J. Hazard. Mater.* 2005, B117, 55.

CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. Óleo de Peixes. <http://www.campestre.com.br> Acessado em: 12 de Outubro de 2014.

CASTALDI, P., et al., *XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals*. **Clays Clay Miner.**, 2008. **56**(4): p. 461-469.

CASTALDI, P.; SILVETTI, M.; ENZO, S.; MELIS, P. Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste). *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1-3, p. 172-8, 2010.

CASTILLA, M. C. Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CAVALCANTE Jr., C. L. *Estudos Cinéticos da Adsorção Seletiva de Xilenos sobre Zeólitas Y*. 126f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: Departamento de Engenharia Química, 1988.

CAVALCANTE JR, C.L. Industrial adsorption separation processes: fundamentals, modeling and applications. *Latin American Applied Research*, v.30, p.357-364, 2000.

CHANG, C. C.; WAN, S. W. **Ind. Eng. Chem.** 1947, 39, 1543.

CHARUSIRI, W., VITIDSANT, T. 2005. Kinetic study of used vegetable oil to liquid fuels over sulfated zirconia. *Energy & Fuels*, v. 19, pp. 1783-1789.

CHEREMISINOFF, N. P.; CHEREMISINOFF, P. N. Process and Pollution Control Equipment. *PTR Prentice Hall*, Inc, New Jersey, 1993.

CHRISTENSEN, E. D., CHUPKA, G. M., LUECKE, J., SMURTHWAITE, T., ALLEMAN, T. L., IISA, K., FRANZ, J. A., ELLIOTT, D. C., MCCORMICK. R. L. Analysis of Oxygenated Compounds in Hydrotreated Biomass Fast Pyrolysis Oil Distillate Fractions. *Energy Fuels*. 2011, 25, 5462–5471.

CIOLA. R. *Fundamentos da catálise*, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CLARK, H. L. M. Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. *Dissertação em Ciência dos Alimentos*. Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte. 115 p. 2010.

CLERY, P. GREEN. Fuels challenge: submission for biodiesel and bioethanol. *Babfo British Association of Bio Fuels and Oils*, 2001.

- COELHO, C. F.; SOUZA, V. P; NASCIMENTO, M. Adsorção de Metais Pesados em Zeólitas Sintetizada a parti de tratamento alcalino hidrotérmico de cinza de carvão. **XIII Jornada de Iniciação Científica CETEM**, 2005.
- COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 6 ed. Campinas: UNICAMP, 1995.
- CORSEVIL, Henry Xavier. Carvão Ativado: uma nova tecnologia no tratamento da drenagem acida de minas de carvão. 1984. **Dissertação**. Mestrado em Engenharia Civil (Instituto de Pesquisas Hidraulicas). UFRS, 1984.
- COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v.23, n.4, p.531-537, 2000.
- COVERDELL, A. A comprehensive look at the acid number test. *Mach. Lubr.* 2010.
- CUNHA, M. A. E.; NEVES, R. F.; SOUZA, J. N. S.; FRANCA, L. F.; ARAUJO, M. E.; BRUNNER, G.; MACHADO, N. T. . Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in γ -alumina: A methodology for the enriching of anti-oxidants. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 181-191, 2012.
- CZERNIS, S. “Environment, health, ad safety.” In **Fast Pyrolysis of Biomass**. Vol.1. CPL Press, Newbudy, UK. pp. 115-118, 1999.
- CZERNIK, S., BRIDGWATER, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, Vol.18, No.2, pp. 590-598, 2004. ISSN 0887-0624.
- DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice, Adv. in **Colloid and Interface Sci.**, 93 (2002), 135-224.
- DA ROCHA FILHO, G. N., BENTES, M. H. S., BRODZKI, D. et al., 1992. Catalytic Conversion of Hevea brasiliensis and Virola sebifera Oils to Hydrocarbons Fuels, **JAOCs**, v. 69, pp. 266-271.
- DE BOER J. H. (1972) In: **Thermochimie, Colloques Internationaux du CNRS** no. 201, Editions du CNRS, Paris, p. 407.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey. **Energy Conversion and Management**, Turquia, Vol. 44, n.13, p. 2093-2109, agosto, 2003.
- DEMIRBAS, A. **Biofuels: securing the planet’s future energy needs**. 1.ed. London: Springer, 2009.

- DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172, 326–334, 2011.
- DIAZ, B., JOIRET, S., KEDDAM, M., NÓVOA, X. R., PÉREZ, M. C., TAKENOUTI, H., “Passivity of iron in red mud’s water solutions”, *Electrochimica Acta*, n. 49, pp. 3039-3048, 2004
- DIEBOLD, J. P. Subcontract Report NREL/SR-570-27613; *National Renewable Energy Laboratory: Golden*, CO, 2000.
- DIEBOLD, J. P., BRIDGEWATER, A. V. “Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels.” In *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*. Vol. 2. CPL Press, Newbury, UK. pp. 14-32, 2002.
- DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 224 f. *Tese de doutorado*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.
- DOYE, I., DUCHESNE, J. Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using bath-leaching test. *Applied Geochemistry*, n. 18, p.1197-1213, 2005.
- DUONG, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London, 1998.
- DURAL, M. U. *et al.* Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*. v. 168. p. 77-85. 2011.
- EL-NAGGAR, A. Y. Characterization of Modified and Polymer Coated Alumina Surfaces by Infrared Spectroscopy. *Journal of Spectroscopy Volume 2013*, Article ID 706960, 5 pages.
- ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Ethanolysis of used frying oil: Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*, v.88, p.513-522, 2007.
- ENGLER E SEIDNER, *Dinglers Polytech* . J., 269, 136 (1888).
- ERTAS, M., HAKKI ALMA, M. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 88 (2010) 22–29.

FAHEY, M., NEWSON, T. A.; FUJIYASU, Y. Engineering with tailings, *In: Environmental Geotechnics*, v. 2, Balkema, pp. 947-973, Rio de Janeiro, Brasil, 2002.

FAHMI, R., BRIDGWATER, A. V., DARVELL, L. I., JONES, J. M., YATES, N., THAIN, S., DONNISON, I. S. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. *Fuel*. Vol. 86 (2007) p. 1560–1569.

FARIA, E.A.; LELES, M.I.G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R. 2002. *Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA*. Eclética Química, 27: 10-14.

FELICI, P. H. N. Mini-usina de craqueamento térmico de óleos vegetais para comunidades isoladas de pequenos produtores: avaliação operacional de um protótipo. *Dissertação (Mestrado)* - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Londrina, 2008

FERNANDES, F.L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. João Pessoa: Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. 2008. Tese (Doutorado).

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v.156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FORTES, I. C. P. e BAUGH, P. J. Study of Analytical On-line Pyrolysis of Oils from Macauba Fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS. *J.Braz. Chem. Soc.*, 1999;10:460-477.

FOUST, A. (1980), *Princípios das Operações Unitárias*, (2.a ed.), John Wiley & Sons.

FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L. B. *Princípio das Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982.

FREITAS, A. F. Estudo da adsorção de ácidos carboxílicos em diferentes materiais adsorventes. Tese de Mestrado - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, 2005.

FREITAS, R. A. S., “Comportamento de geotêxteis como filtros em resíduos – Fosfogesso e lama vermelha”, *Dissertação de Mestrado*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*. V.57,p.385–471, 1906.

FRITZ, W.; SCHLÜNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – I Adsorption Equilibria; *Chemical Engineering Science*. V. 36; p. 721-730; 1981

FU, X., DAI, Z., TIAN, S., LONG, J., HOU, S., WANG, X. Catalytic Decarboxylation of Petroleum Acids from High Acid Crude Oils over Solid Acid Catalysts. *Energy & Fuels* 2008, 22, 1923–1929.

FUHRMAN, H. G. Arsenic removal from water using seawater-neutralised red mud (Bauxsol). Thesis (PhD). *Environment & Resources DTU*. Technical University of Denmark, 2004.

FURUYA, E.G.; CHANG. H.T.; MIURA, Y.; NOLL, K.E. A fundamental analysis of the isotherm for the adsorption of phenolic compounds on activated carbon. *Separation Purification Technology*, 11, 6978, 1996.

GARY, J. H; HANDWERK, G. E. *Petroleum Refining Technology and Economics*, 4th edn, Marcel Dekker, NewYork, 2001.

GATES B. C. *Catalytic Chemistry*. Jonh Wiley & Sons. Nova York: 1992.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport processes and Unit Operations**, Cap. 12, 3a edição, 1993.

GENÇ-FUHRMAN, H.; TJELL, J. C.; MCCONCHIE, D. *J. Colloid Interface Sci.* 2004, 271, 313.

GOLIN, D. M. Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2007.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias*. 1ª Edição, São Paulo: Reynaldo Gomide (Edição do Autor), 1988. v.4, cap. IV, p. 311-331.

GONZALEZ, W. A., NUNES, P. P., FERREIRA, M. S. *et al.* Biodiesel a partir de óleos vegetais. In: *Encontro de energia no meio rural*, 3, 2000, Campinas.

GONZALEZ, W. A., SILVA, R. M., DALL'OGGIO, E. L., SOUSA JR, P. T., RODRIGUES, V., BORGES. L. E. P. *Biodiesel e óleo vegetal in natura*. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008. pg 67-77.

GREGG S. J. (1960) *Kolloid-Z.* 169, 5.

GREGG S. J. (1961) *The Surface Chemistry of Solids*, Chapman & Hall, London, p. 300.

GREGG, S. J., SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London etc., 1982.

GUELFÍ, L. R.; SCHEER, A. P. Estudo de adsorção para purificação e de misturas na indústria petrolífera. In: CEP, vol. 80220, pag. 240, Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2007.

GUO, X. Y., YAN, Y. J., REN, Z. W. The using and forecast of catalyst in bio-oil upgrading. *Acta Energiae Solaris Sinica* 2003; 124:206–12.

GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETU, R.; *Catal. Today*. 1989, 5, 533.

HAK-JOO, K; BO-SEUNG, K; MIN-JU, K; YOUNG, M.P; DEOG-KEUN, K; JIN-SUK, L; KWAN-YOUNG, L. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst. *Catalysis Today*, v. 93-5, p. 315- 320, 2004.

HALÁSZ, J., HODOS, M., HANNUS, I., TASI, G., KIRICSI, I., “Catalytic detoxification of C2- chlorohydrocarbons over iron-containing oxide and zeolite catalysts”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Eng. Aspects*, n. 265, pp. 171-177, 2005.

HALVARSSON, M Alumina Crystal Structures. **Mats Halvarsson's Home Page**. Disponível em: < <http://fy.chalmers.se/~f10mh/CVD/aluminaintro.html>>. Acesso em: 09 de Julho de 2014.

HANN, C. J. The Adsorption Of Fatty Acids Using Metal Silica Complexes From Rice Husk Ash. 2008. *Tese de Mestrado*. Universiti Sains Malaysia, 2008.

HANNA, M. A; MA, F. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, EUA, Vol. 70, p. 1-15, Fevereiro, 1999.

HARTMAN L., ESTEVES W., Tecnologia de óleos e gorduras vegetais, Secretaria de Indústria, Comercio, Ciência e Tecnologia, São Paulo, *Serie Tecnologia Industrial*, volume 13,1982.

HIGMAN, E. B., SCHMELTZ, I., HIGMAN, H.C. e CHORTYK. O. T. Studies on Thermal Degradation of Naturally Occurring Materials – Products from Pyrolysis of Triglycerides at 400°C. *J. Agr. Food Chem* 1973; 21:202-204.

HIND, R. A.; BHARGAVA, S. K.; GROCOTT, S. C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, n. 146, p.359-374, 1999.

HO, S. Y., MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering journal* 70, 115-124, 1998.

HO, S. Y., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry* 34, 451-465, 1999.

HOCINE, O.; BOUFATIT, M.; KHOUIDER, A. Use of montmorillonite clays as adsorbents of hazardous pollutants. *Desalination*, 167, p. 141145, 2004.

HUA, T.; CHUNYL, L.; CHAOHE, Y.; HONGHONG, S. Alternative processing technology for converting vegetable oils and animal fats to clean fuels and light olefins. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. Vol. 16(3), p. 394-400, 2008.

HUMPHREY, J.; KELLER, G. E. II. *Separation Process Technology*, Mc Graw Hill, 1997.

IDEM, R. O., KATIKANENI, S. P. R. e BAKHSHI, N. N. Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam. *Energy & Fuels* 1996; 10:1150-1162.

IMMICH, A. P. S. Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis Utilizando Folhas de Azadirachta Indica como Adsorvente. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2006.

ISAHAK, W. N. R. W., HISHAM, M. W. M., YARMO, M. A., HIN, T. Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 5910–5923.

JUANG, S. R; WU, C. F; TSENG, L. R, Mechanism of Adsorption of Dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum Kernels, *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 437-444, 2000.

JUANG, R.S; LIN, S.H; TSAO, K.H. Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactantmodified montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 254, p. 234241, 2002.

- JUNMING, X.; JIANCHUN, J.; YUNJUAN, S.; JIE, C. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. *Bioresource Technology*, 101, p. 9803–9806, 2010.
- KANEKO, K.; CRACKNELL, R. F.; NICHOLSON, D. *Nitrogen adsorption in slit pores at ambient temperature: Comparison of simulation and experiment*. *Langmuir*, v. 10, p. 4606-4609, 1994.
- KARAKAS, S.Y.; AYGÜN, A.; GÜNES, M.; TAHTASAKAL, E. Physical and Chemical characteristics of polymerbased spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. *Carbon*, 42, p. 477484, 2003.
- KARIMI-LOTFABAD, S., PICKARD, M., GRAY, M., Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil. *Environmental Science & Technology*, v. 30, p. 1145-1151, 1996.
- KELLER, G. E. II – Separation Process Technology, Mc Graw Hill, 1997.
- KELLER, J. U. STAUDT, R., 2005, “*Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms*”, Springer Science, Boston, United States of America.
- KELLER, E. In: *Industrial Gas Separations*, WHYTE JR., T. E., YON, C. M., WAGNER, E. H. (eds), ACS Symposium Series No. 223, American Chemical Society, Washington, D.C., p. 145 (1983).
- KHAN, A., RIAZ, M., BUTT, S. B., ZAIDI, J. H. Novel modified alumina: Synthesis, Characterization and Application for Separation of Hydrocarbons. *Separation and Purification Technology*: 55, p. 396-399, march. 2007.
- KHAN, A. R.; BAHRI, A. A.; HADDAD, A. A. Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multicomponente dilute aqueous solutions. *Wat. Res.*, v. 31, n. 8, p. 21022112, 1997.
- KIENLE, H. V., BÄDER, E. *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung F*. Enke Verlag, Stuttgart, 1980.
- KOMNITSAS, K., BARTZAS, G., PASPALIARIS, I., “Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies”, *Minerals engineering*, n. 17, pp. 183-194, 2004.
- KUMAR, A.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and Kinetics. *Carbon*, 41, p. 30153025, 2003

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.284, p.14-21, 2005.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. B134, 237–244, Jan 2006.

LAGO, REGINA C. A. **Técnicas Cromatográficas aplicadas à análise e identificação de óleos e gorduras.** *Embrapa*, Rio de Janeiro, 1997.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterificação of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, v.28, p.500-518, 2010.

LANGE, R. S., CONCEIÇÃO, F. T., PICHINELLI, B. C., SILVA, M. S. G., ANTUNES, M. L. P. Mineralogia, área superficial específica e capacidade de Troca catiônica da lama vermelha natural e ativada por Tratamento térmico e químico *In: International Workshop Advances in Cleaner Production*, 3., São Paulo, 2011. **Proceedings...** São Paulo, 2011.

LAWSON, H. W. *Standards for fats and oils*. Westport: Avi Publishing Company, 1985.

LEE, C., LIU, S., JUANG, L., WANG, C., LYU, M., HUNG, S., 2007. Application of titanate nanotubes for dyes adsorptive removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, pp. 756-760.

LHAMAS, D. E. L. Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*elaeis guineensis*) e do óleo de buriti (*mauritia flexuosa l.*) para produção de biocombustível. *Tese de Doutorado* – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, 2013).

LI, H., SHEN, B., KABALU, J. C., NCHARE, M. Enhancing the production of biofuels from cottonseed oil by fixed-fluidized bed catalytic cracking. *Renewable Energy*, v.34, p. 1033-1039, 2009b.

LIANG, W. Characterisation and reuse of solid wastes. Faculty of Science and Technology, Queensland University of Technology, 2013.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like

- fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 71, 987-996, 2004.
- LIMA, PAULO C. R. O biodiesel e a inclusão social. Consultoria Legislativa, *Câmara dos Deputados*, Brasília, mar. 2004.
- LIU, C., LI, Y., LUAN, Z., CHEN, Z., ZHANG, Z., JIA, Z. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. *Journal of Environmental Sciences* 19(2007) 1166–1170
- LOHSE, H. W. Catalytic chemistry. New York: Chemical Publishing, 1945. p. 175.
- LÓPEZ, E.; SOTO, B.; ARIAS, M.; NÚÑEZ, A., RUBINOS, D.; BARRAL, M. T. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Wat. Res.* Vol. 32, No. 4, pp. 1314±1322, 1998.
- LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JR., J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.44, p.5353-5363, 2005.
- LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C., SANTOS, V. D. Remoção de corantes têxteis a partir de soluções aquosas por quitosana modificada com tioacetamida. *Ambi-Agua*, Taubaté, v. 8, n. 1, p. 144-154, 2013.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: A Review. *Bioresource Technology*, v.70, p.1-15, 1999.
- MACHADO, N. T.; OLIVEIRA, K. B.; PEREIRA DA MOTA, S. A.; FERNANDES, N. C. C.; FRANÇA, L. F.; SOUZA, M. M., ARAUJO, M. E. Estudo da Cinética de Transesterificação do Óleo de Palma para a Produção de Biodiesel via Catálise Heterogênea. In: *6º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*, 2009.
- MAGRIOTIS, Z. M.; SALES, P. F.; RAMALHO, T. C.; JULIACI ROCHA, M. V.; LEAL, P. V. B. Study of the Influence of pH and of the Interactions Involved in Etheramine Removal in Kaolinite: *Insights about Adsorption Mechanism. Journal of Physical Chemistry*. C , v. 117, p. 21788-21794, 2013.
- MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource technology*, n. 98, p. 2351-2368, 2007.
- MALEKBALA, M. R., SOLTANI, S. M., YAZDI, S. K., HOSSEINI, S. Equilibrium and Kinetic Studies of Safranine Adsorption on Alkali-Treated Mango Seed

Integuments. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3, 3, 2012.

MANTE, O. D. E AGBLEVOR, F. A. *Green Chem.* 2014, 16, 3364.

MANUALE, D. L., MAZZIERI, V. A., TORRES, G., VERA, C. R., YORI, J. C. (2011). Non catalytic biodiesel process with adsorption-based refining. *Fuel*, Vol. 90, No 3, pp. 1188-1196.

MAZZIERI, V. A., VERA, C. R., YORI, J. C. (2008) Adsorptive properties of silica gel for biodiesel refining. *Energy & Fuels*, Vol. 22, No 6, pp 4281-4284, ISSN 0887-0624.

McCONCHIE, D., CLARK, M., DAVIES-McCONCHIE, F. New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud), *In: Proceedings of the 6th international alumina quality workshop*, Brisbane, Australia, pp. 327-332, 2002.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, p.248- 268, 2006.

METCALF & EDDY, 2003, *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4 ed. USA, McGraw-Hill Book Company, 1771 pp.

MEZZARI, I. A., Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. Florianópolis, Curso Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2002. *Dissertação de Mestrado*, 117p.

MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Anal. Chem.*, 1952. **24**: p. 1253-94.

MOARES, J. R. *Manual de Óleos Vegetais e suas Propriedades Energéticas*. CNI-DAMPI, Rio de Janeiro, 1982.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*. São Paulo: Varela, 1998.

MOSCOFIAN, A. S. de O. Filossilicatos de Magnésio e Sílicas Mesoporosas Organofuncionalizados para o Uso na Remoção de Corantes Industriais, *Tese de Doutorado*, UNICAMP, Campinas, 2009.

MOTA, S. A. P. Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais em Diferentes Escalas de Produção. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, 2013.

MUCCIACITO, J. C. Conceitos e aplicações do carvão ativado. 22^a ed. **Revista e portal meio filtrante**. Setembro/outubro de 2006, ano V. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/materias.asp?action=detalhe&id=254>>. Acesso em: 16 de Novembro de 2014.

MUSIĆ, S., DRAGČEVIĆ, Đ., POPOVIĆ, S., 1999. Hydrothermal Crystallization of Boehmite from Freshly Precipitated Aluminium Hydroxide. *Materials Letters*, v. 40, pp. 269-274.

NADAROGLU, H.; KALKAN, E.; DEMIR, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud. *Desalination*, v. 251, n. 1-3, p. 90-95, 2010.

NATIONAL BIODIESEL BOARD. **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos**. Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, 19 a 22 de julho, 1998; p. 42.

NEELY, J. W.; ISACOFF, E. G. *Carbonaceous Adsorbentes for the Treatment and Surface Waters*. Marcel Dekker Inc, 1982.

NETO, P. R. E. Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, São Paulo, Vol. 23, n. 4, pp. 531-537, 2000.

NETO, F. R. A., NUNES, D. S. S. *Cromatografia: Princípios Básicos e Técnicas Afins*. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 186 p.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.; Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, Vol. 23 531 – 537, 2000.

NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUNOZ, V.; RUIZ, G. A. Interaction aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. *Carbon*, v. 37, p. 1065-1074, 1999.

NGO, W. K.; LIM, P. K.; LEE, I.; BOEY, P. L. Dietary Lipid and Palm Oil Source Affects Growth, Fatty Acid Composition and Muscle α -Tocopherol Concentration of African Catfish, *Clarias gariepinus Aquaculture*. 2003; 215:229:243

NGO, T. A., KIM, J., KIM, S. K. 2010. Pyrolysis of soybean oil with H-ZSM-5 (proton-exchange of Zeolite Socon Mobil #5) and MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) catalysis in a fixed-bed reactor. *Energy*, v. 35, pp. 2723-2728.

NGUYEN, Q. D.; BOGER, D. V. *Int. J. Miner. Process.* 1998, 54, 217.

NIEDERSBERG, C. Ensaios de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo. **Dissertação de Mestrado** - Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Cruz do Sul, 2012.

OASMAA, A., ELLIOTT, D. C., KORHONEN, J. Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. *Energy Fuels* 2010, 24, 6548–6554.

OLADOJA, N. A.; ALIU, Y. D. Snail shell as coagulant aid in the alum precipitation of malachite green from aqua system. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1496-1502, 2009.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. *Química nova na escola*, 28:6, 2008.

OLIVEIRA, K.B. Produção de Biodiesel a partir do Óleo de Palma (elaeis guineenses) via Catálise Heterogênea; **Dissertação (Mestrado)**, Universidade Federal do Pará; Belém; 2009.

OLIVEIRA, L. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F.; FIGUEIREDO, B.R. Avaliação da Adsorção do Íon As(V) em Solução sobre Alumina Ativada, Rejeitos de Caulim e seus Produtos de Transformação. *Workshop Internacional em Geologia Médica*, 2005.

ONG, Y. K, BHATIA, S. The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. *Energy* 2010; 35:111–9.

OZACAR, M.; SENGI, A. I. A Kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust, *Process Biochemistry* 40, 565-572, 2005.

OZTURK, N.; KAVAK, D. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, p. 81–88, 2005.

PARENTE, E. J. S. **Uma Aventura Tecnológica Num País Engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PARK, S., JUN, B., “Improvement of red mud polymer-matrix nanocomposites by red mud surface treatment”, *Journal of Colloid and Interface*, n. 284, pp. 204-209, 2005.

PAVAN, F. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; JACQUES, R. A.; CORDOVA, M. C. Extração de Al(III), Cr(III) e Fe(III) de meio etanólico usando o xerogel anilina-pilsilica. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 730-733, 2004.

PEARSON, A. Activated Alumina. In: Kirk-Othmer **Encyclopedia** of Chemical Technology. Watcher, 4ª Edição, v. 2, p. 154-159, 1995.

- PENG, F., LIANG, K. M., SHAO, H., HU, A. M., “Nano-crystal glass-ceramics obtained by crystallization by vitrified red mud”, *Chemosphere*, n. 59, pp. 899-903, 2005
- PERA, J.; BOUMAZA, R.; AMBROISE, J. Development of a pozzolanic pigment from red mud. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n.10, pp. 1513-1522, 1997.
- PERIN, G. et al. Transesterificação do óleo de mamona via catálise heterogênea. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA**, 2, 2006. Aracaju. Anais... Aracaju, 2006.
- PERUCH, B. M. G. Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada. *Dissertação (Mestrado)*, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 1997.
- PETROBRAS. Cartilha de Biocombustíveis - **50 Perguntas e Respostas sobre esse novo Mercado**. Brasília, 46 p, 2007.
- PIGNATELLO, J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organics compounds in soil media. *Advances in Agronomy*, v.69, p.1-73, 2000.
- PORPINO, K. K. P. Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus*. *Dissertação em Química*. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 93 p. 2009
- POULIN, E.; BLAIS, J.; MERCIER, G. Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment. *Hydrometallurgy* 92 (2008) 16–25
- POUSA, G. P. A. G. SANTOS, A. L. F. SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, Brasília, DF, v.35, n. 11 p.5393-5398, maio. 2007.
- PRADHAN, J.; DAS, S. N.; DAS, J.; RAO, S. B.; THAKUR, R.S.; *Light Met.* 1996, 87.
- PRADHAN, J.; DAS, J.; DAS, S.; THAKUR, R. S. Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution Using Activated Red Mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 204, p. 169-172, 1998.
- PRADO, C. M. R.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetables oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 86, p. 338-347, 2009.
- PUPIM, B. A. B.; SCHEER, A. P.; Estudo de adsorção na separação de misturas envolvendo substâncias derivadas do petróleo, Curitiba, Junho 2005. Monografia

(iniciação científica) – Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, UFPR.

QUIRINO, R. L. Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO_2 e ZrO_2 no craqueamento do óleo de soja. 2006. 58 f. **Dissertação (mestrado em química – físico-química)**. Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.

RAMOS, L. P. Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1, 2003, Londrina.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e Gorduras: aplicações e implicações. *Revista Analytica*, v.27, p.60-67, 2007.

REESE, K. M.; CUNDIFF, W. H. *Ind. Eng. Chem.* 1955, 47, 1672.

RENOU J., FRANÇOIS-ROSSETTI J.; LMELIK B. (1960) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 446.

RIBEIRO, E. B. Estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (*Ricinus Communis*) na presença de diversos catalisadores. 2006. 48 f. **Dissertação (mestrado em química – físico-química)**. Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.

RIBEIRO, A. M.; JÚNIOR, H. F. M.; COSTA, D. A.; MAIA, J. E. P. S., FERREIRA, J. C. N. Craqueamento catalítico de polímeros utilizando catalisadores comerciais de FCC para a produção de frações combustíveis. *Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ:EDUR*, v.23, n.1-2, p. 120-128, jan.- dez 2004..

RICHARDSON, J. F., HARKER, J. H., "ADSORPTION". IN: RICHARDSON, J.F., HARKER, J. H., BACKHURST, J. R. (eds), *Coulson and Richardson's Chemical Engineering – Volume 2- Particle Technology and Separation Processes*, 5 ed., chapter 17, Butterworth-Heinemann, 2002.

RITNNER, Herman. **Tecnologia das matérias graxas**. v.3. São Paulo: H. Ritnner, 2001.

ROCHA, L. L. L.; GONÇALVES, J. DE A.; JORDÃO, R. G.; DOMINGOS, A. K. ANTONIOSSI FILHO, N. R.; ARANDA, D. A. G. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos de mamona (*ricinus communis L.*) e soja (*glycine max*)**. In: Anais do 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas-PE, 2007.

ROCHESTER, C. H.; TOPHAM, S. A. *Infrared study of surface hydroxyl groups on hematite*. **J. Chem. Soc.**, Faraday Trans. 1, 1979. **75**(5): p. 1073-88.

- RODRIGUES, J. P. Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo. *Dissertação de mestrado*. Brasil, 2007.
- ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption, *Journal of Environmental Management* 70, 157-164, 2004.
- ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., IMELIK, B. (1985) In: *Principles and Applications of Pore Structural Characterization* (J.M. Haynes and P. Rossi-Doria, eds), J. W. Arrowsmith, Bristol, p. 213.
- ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, San Diego, USA, 1999.
- ROUQUEROL, J., GANTEAUME, M. (1977) *J. Therm. Anal.* 11, 201.
- ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., GANTEAUME, M. (1975) *J. Catalysis* 36, 99.
- ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., GANTEAUME, M. (1979) *J. Catalysis* 57, 222.
- RUDZINSKI, W., PANCZYK, T. Phenomenological Kinetics of Real Gas-Adsorption-Systems: Isothermal Adsorption, *J. Non. -Equilib. Thermodyn.*, 27 (2002), p. 149-204.
- RUPP, M. T. C. Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos. *Tese de doutorado*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- RUTHVEN, D.M., FAROOQ, S. & KNAEBEL, K.S. (1994). *Pressure Swing Adsorption*. VCH Publishers, New York, ISBN 1560815175.
- RUTHVEN, D. M. Adsorption. In: Kirk-Othmer **Encyclopedia** of Chemical Technology. Watcher, 4ª Edição, v. 1, p. 251-268, 1995
- SADRAMELI, M.; GREEN, A. E. S. “Systematics of Renewable Olefins from Thermal Cracking of Canola Oil”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006; v. 78, p. 445-451.
- SANTANA, L. N. S. Planta piloto de pirólise da ufu – descrição, funcionamento, melhorias e processo de hidropirólise como otimização. *Monografia de Graduação*. Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2010.

SANTORA, L.; CASTALDI, P.; MELIS, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 2006.

SANTOS, F. R., FERREIRA, J. C. N., e da COSTA S. R. R. Decomposição Catalítica de Óleo de Soja em Presença de Diferentes Zeólitas. *Química Nova* 1998; 21:560-563.

SANTOS, A.L.F.; MARTINS, D.U.; IHA, O.K.; RIBEIRO, R.A.M.; QUIRINO, R.L.; SUAREZ, P.A.Z. “Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking”. *Bioresource Technology*, p 6157–6162, 2010.

SANTOS, W. G. Análise e Interpretação de Dados no Processo de Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Buriti (*Mauritia Flexuosa L.*). *Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)* – Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.

SANTOS, W. G. Craqueamento Termocatalítico do Óleo de Fritura Residual. *Dissertação de Mestrado* – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2013.

SARAVANAN, L; SUBRAMANIAN, S. Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly (ethylene glycol) and ammonium poly (methacrylate) onto alumina. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 284, no. 2, pp. 363–377, 2005.

SCHMITT FACCINI, M., ESPINOSA Da CUNHA, M., ARANDA MORAES, M. S., KRAUSE, L. C., MANIQUEL, M. C., RODRIGUES, M. R. A., BENVENUTTI, E. V., CAMARÃO, E. B. (2011). Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 22, No.3, pp 558-563.

SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. *Dissertação (mestrado em engenharia química)*. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.

SCHUCHARDTA, U.; SERCHELIA, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998

SCHÜTH, F., SING, K. S. W., WEITKAMP, J. *Handbook of Porous Solids*, Vols 1-5, p. 3141, Wiley-VCH, Weinheim etc., 2002, ISBN 3-527-30246-8.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. *Separation Process Principles*; 2ª Ed., John Wiley & Sons: USA, 2006.

SENSOZ, S., ANGIN, D., YORGUN, S. Influence of Particle Size on the Pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus L.*): Fuel Properties of bio-oil. *Biomass and Bioenergy*, v.19, p. 271-279, 2000.

- SILVA, H. A. Estudos de adsorção de ácidos orgânicos visando sua recuperação de meios fermentados. *Dissertação de mestrado*, Faculdade de Engenharia Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas – São Paulo, 2010.
- SILVA, J. P. Estudo de adsorção de ácidos naftênicos a partir de correntes de hidrocarbonetos. *Dissertação (mestrado)* – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2007.
- SILVA, M. S. Craqueamento termocatalítico do óleo da polpa de buriti (*mauritia flexuosa*) em um reator de leito fixo descontínuo em escala de laboratório. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)* – Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.
- SILVA, R. P. Tratamento de corantes reativos em solução aquosa utilizando lodo de esgoto sanitário como biossorvente em reatores contínuos. *Dissertação de Mestrado*, UFPB/CCEN, João Pessoa, 2012.
- SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Matéria (Rio J.)*, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, 2007.
- SILVERSTEIN, R. M.; et al. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SLEJKO, F. L. *Adsorption Technology – A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*. Marcel Dekker INC, 1985.
- SOARES, J. L. Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
- SOLOMONS, T. W. Graham. *Química Orgânica*. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- SOUZA, R. S. Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX). *Tese de Doutorado* – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, São Paulo, 2013.
- SPEIGHT, J. G. *Synthetic Fuels Handbook: Properties, Processes and Performance*. Ed, McGraw-Hill, New York, USA, 2008.
- SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides based diesel fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.4, p.111-133, 2000.
- STEELE, W. *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, Pergamon, New York, 1974.

- SUAREZ, P. A. Z. **Produção de Biodiesel na Fazenda**. Viçosa: CPT – MG, 220p, 2006.
- SUAREZ, P. A. Z.; LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Brasília, DF, Vol. 71, n.2, p. 987-996, Junho, 2004.
- SUAREZ, P. A. Z., MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*, Brasília, DF, Vol. 30, n. 8, p. 2068-2071, fev. 2007.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.
- SUFFET, I. H.; MCGUIRE, M. J. *Activated Carbon Adsorption of organics from Aqueous Phase*, Volume 1. Ann Arbor Science, USA, 1980.
- SUKHBAATAR, B., STEELE, P. H., INGRAM, L. L., AND KIM, M. G. An exploratory study on the removal of acetic and formic acids from bio-oil. *Bioresources*, 4(4), 1319-1329, 2009.
- SUN G., XIANGJING X. Sunflower Stalks as Adsorbents for Colour Removal from Textile Wastewater. *Industrial & Engineering Research*, v. 36, p. 808-812, 1997.
- SUSHIL, S.; ALABDULRAHMAN, A. M.; BALAKRISHNAN, M.; BATRA, V. S.; BLACKLEY, R. A.; CLAPP, J.; HARGREAVES, J. S. J.; MONAGHAN, A.; PULFORD, I. D.; RICO, J. L.; ZHOU, W. Carbon deposition and phase transformations in red mud on exposure to methane. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, n. 1-3, p. 409-18, 2010.
- SUSHIL, S.; BATRA, V. S. Modification of red mud by acid treatment and its application for CO removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 203-204, p. 264-73, 2012.
- SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Tokyo: Kodansha; 1990.
- TAMUNAIDU, P. E; BHATIA, S. “Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies”. *Bioresource Technology*, n. 98, p. 3593 – 3601, 2007.

- TROMBETTA, M., BUSCA, G., WILLEY, R. J., 1997. Characterization of Silica-Containing Aluminum Hydroxide and Oxide Aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 190, pp. 416-426.
- VASQUES, A. R. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, SC, Brasil, 2008.
- VASQUES, E. Adsorção de glicerol, mono e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2009.
- VILLAR, L. F. de S. Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita. *Tese de Doutorado (Engenharia Civil)*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC. Rio de Janeiro, RJ. 2002.
- VOLESKY B. Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century. *Hydrometallurgy*, n. 59, p. 203–216, 2001.
- VONGHIA, E.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. “Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina”. *Energy & Fuels*. V. 9, p. 1090-1096, 1995.
- VOYUTSKY, S. *Colloid Chemistry*. Moscow: Mir Publishers, 1978. 560 p.
- WALTON, K. S., CAVALCANTE JR, C. L., Le VAN, M. D. Adsorption equilibrium of alkanes on a high surface area activated carbon prepared from brazilian coconut shells. *Adsorption*, 11, p. 107-111, 2005.
- WANG, S.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere* 72 (2008) 1621–1635.
- WANG, S., BOYJOO, Y., CHOUEIB, A., ZHU, Z. H., “Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud”, *Water Research*, n 39, pp. 129-138, 2005.
- WEFERS, K.; MISRA, C. (1987) Oxides and Hydroxides of Aluminium. Alcoa Technical Centre USA.
- WENG, C. H.; LIN, Y. T.; TZENG, T. W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous Material*. v. 170. p. 417-424. 2009.

- WIGGERS, V. R. “Produção de biocombustíveis por craqueamento térmico de óleos e gorduras”. 2007, 215 f. Tese (doutorado em Engenharia Química). Unicamp, Campinas, 2007.
- WIGGERS, V. R.; WISNIEWSKI JR. A.; MADUREIRA, L. A. S.; CHIVANGA BARROS, A. A.; MEIER, H. F. Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant. *Fuel*. Vol. 88, p. 2135–2141, 2009.
- WILLIAMS, P. T., HORNE, P. A. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1995, 31-39.
- WRIGHT, M.M.; BROWN, R.C.; BOATENG, A.A. Distributed processing of biomass to bio-oil for subsequent production of Fischer-Trapsch liquids, Biofuels, Bioprocessing and Biorefining, vol. 2, 2008, pp. 229-238.
- WU, X.-D., XU, L.-H., WENG, D., The thermal stability and catalytic performance of Ce-Zr promoted Rh-Pd/ γ -Al₂O₃ automotive catalysts. *Applied Surface Science*, 221, No. 1-4, 375-383 (2004).
- YADAV, V. S.; PRASAD, M.; KHAN, J.; AMRITPHALE, S. S.; SINGH, M.; RAJU, C. B. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, n. 1-3, p. 1044-50, 2010.
- YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.353, p.203-212, 2009a.
- YANG, R. T. *Adsorbents, Fundamentals and Applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2003.
- YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, p. 25-34, 2005.
- YALÇIN, N., SEVINÇ, V. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes, *Ceramics International*, n 26, pp. 485-493, 2000.
- YIGEZU, Z. D., MUTHUKUMAR, K. Catalytic cracking of vegetable oil with metal oxides for biofuel production. *Energy Conversion and Management* 84 (2014) 326–333.
- YOUSSEF, A. M., EL-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 235, p. 153. 2004.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROURA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, v.90, p.770-777, 2009.

ZHANG, Q., CHANG, J., WANG, T., XU, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management* 2007; 48: 87–92.

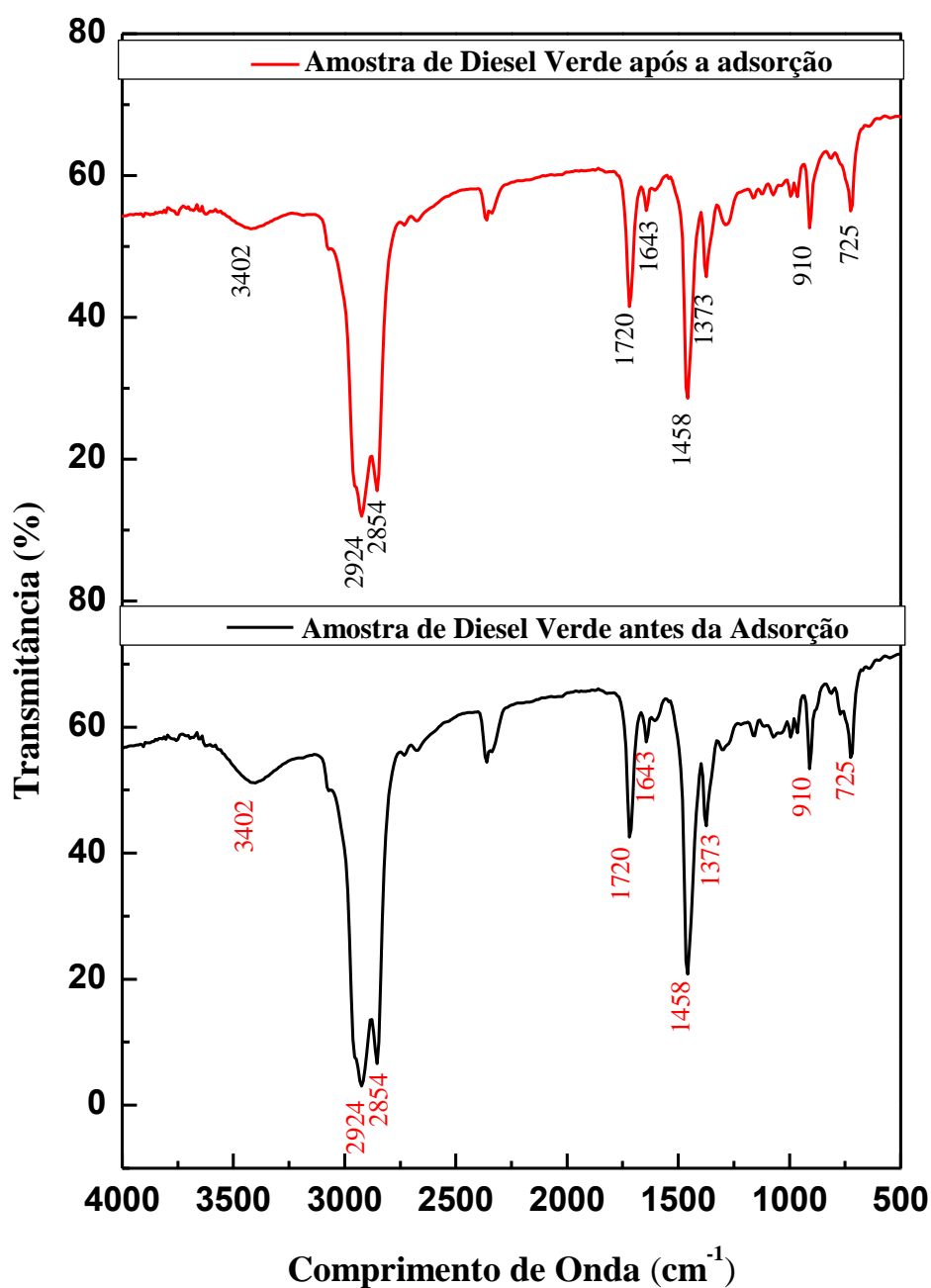
ZILNIK, L. F., JAZBINSEK. *Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil*. 2011.

ANEXOS

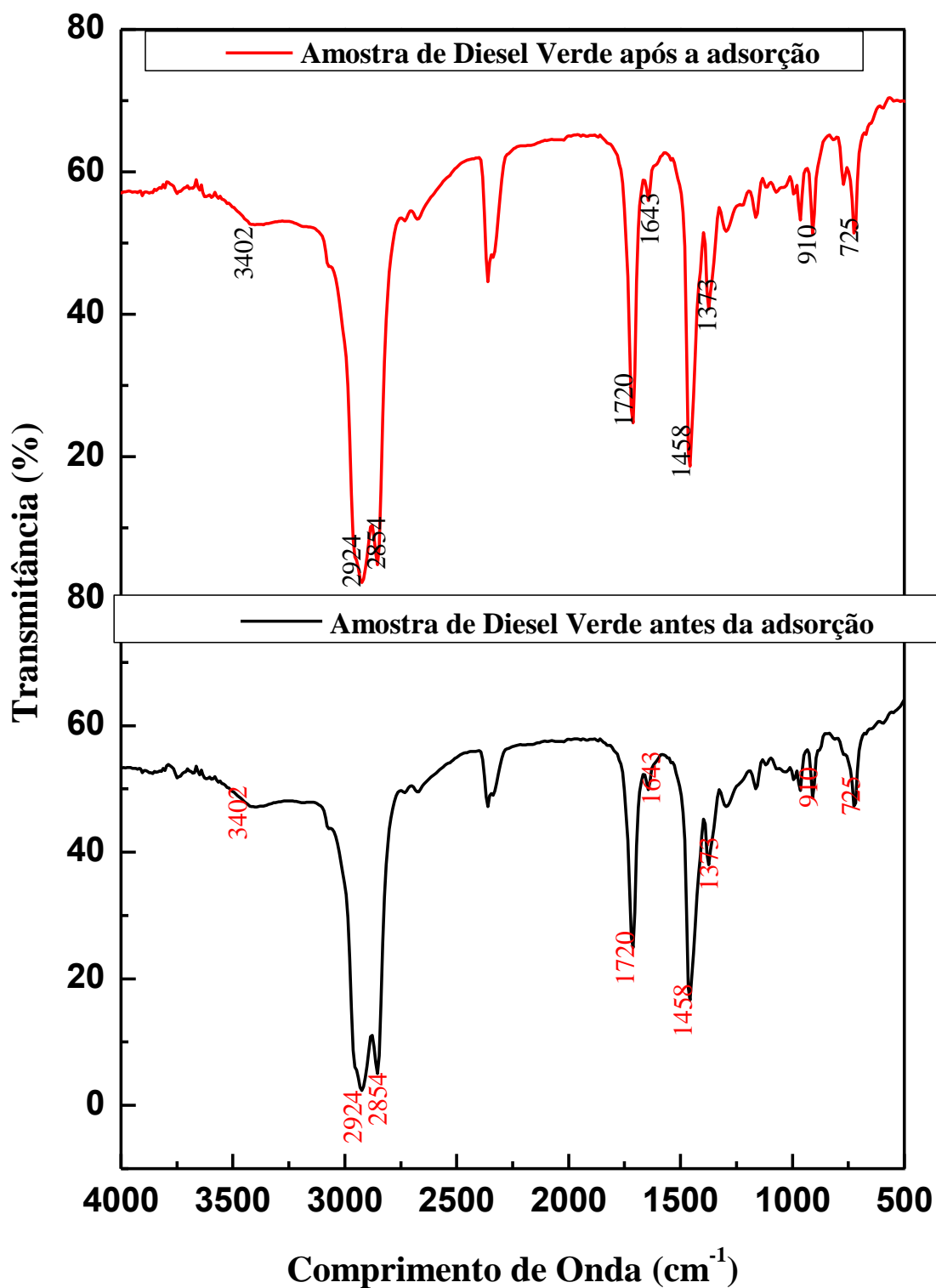
ANEXO A

O anexo A apresenta os resultados de Espectros na Região do Infravermelho das frações destiladas estudadas no processo de adsorção em γ -alumina, Lama Vermelha ativada (400°C) e Lama Vermelha ativada com solução de HCl (0.25M, 1M e 2M).

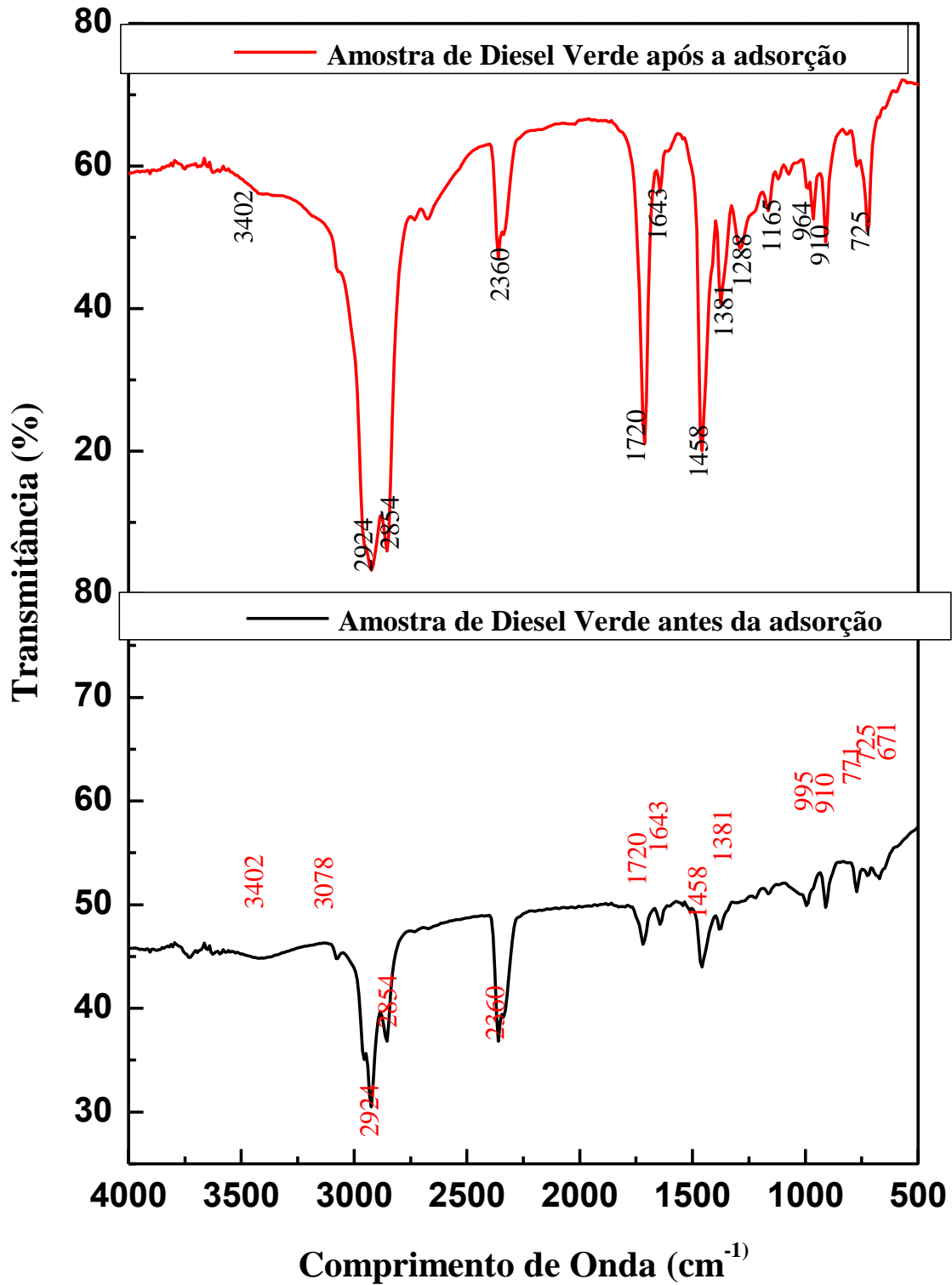
Anexo A1: Espectro na Região do Infravermelho de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel, antes e após o processo de adsorção em γ -alumina. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 1,55 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.



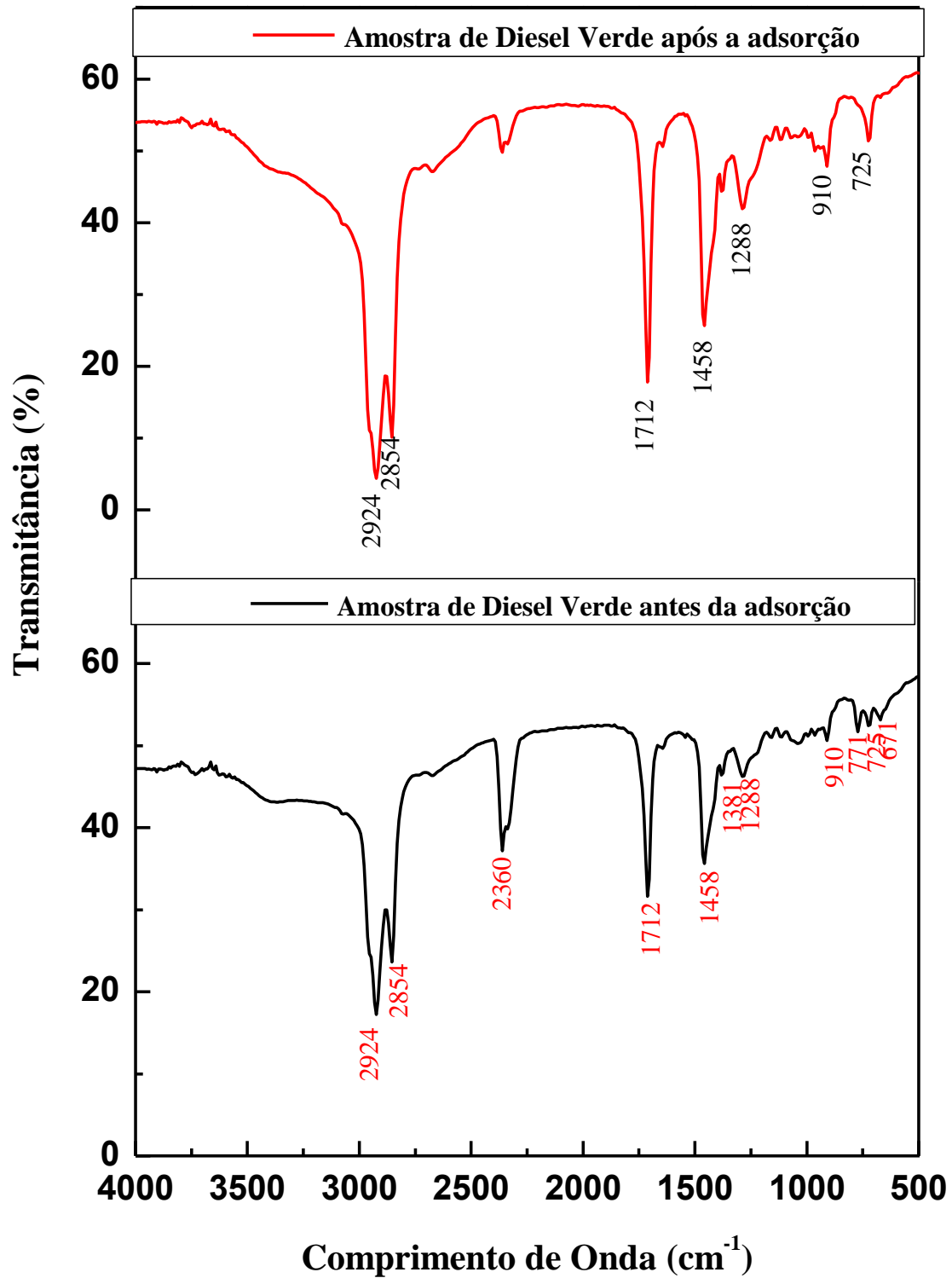
Anexo A2: Espectro na Região do Infravermelho de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel, antes e após o processo de adsorção em γ -alumina. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 19,65 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.



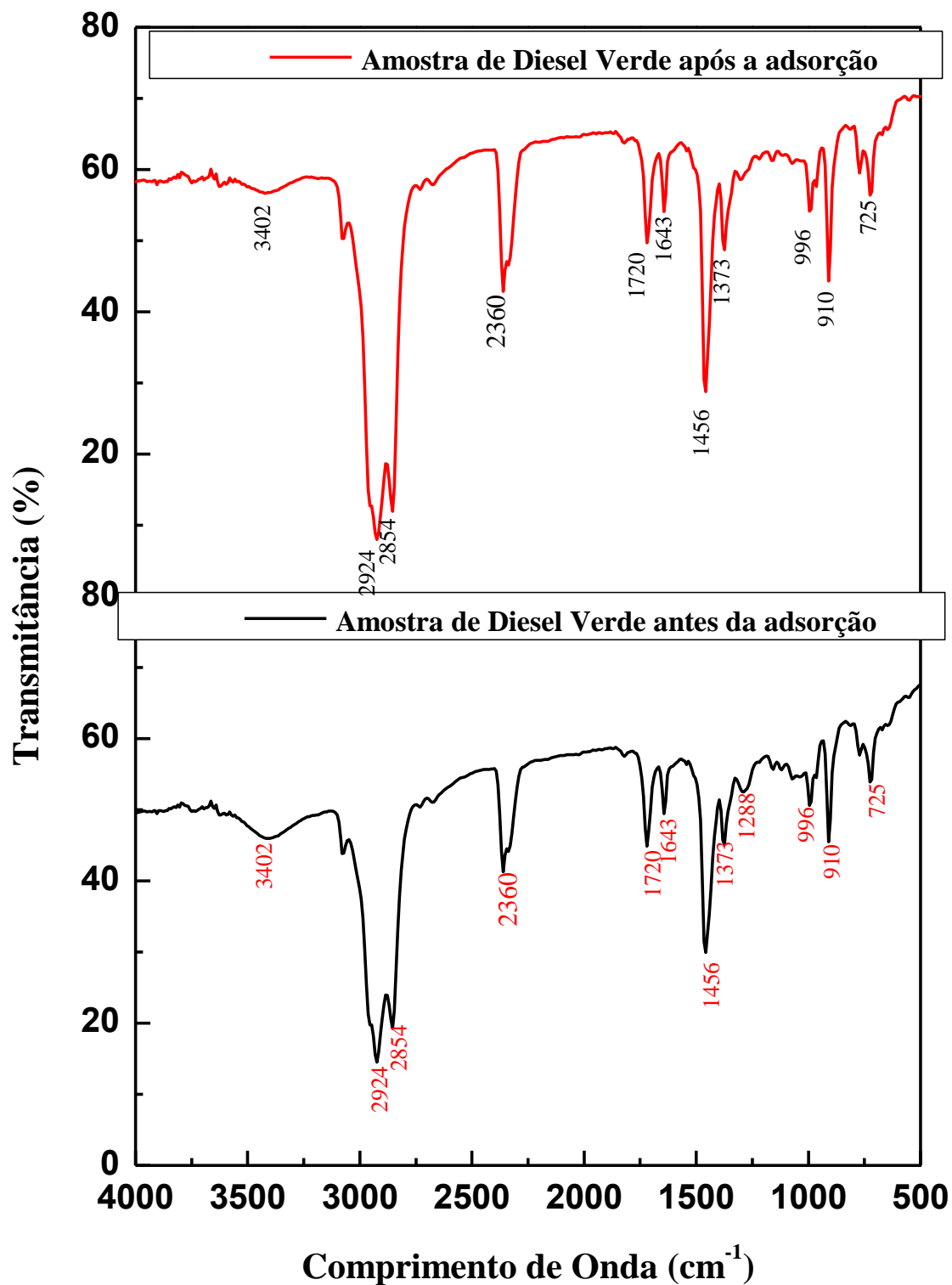
Anexo A3: Espectro na Região do Infravermelho de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel, antes e após o processo de adsorção em γ -alumina. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 24,48 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.



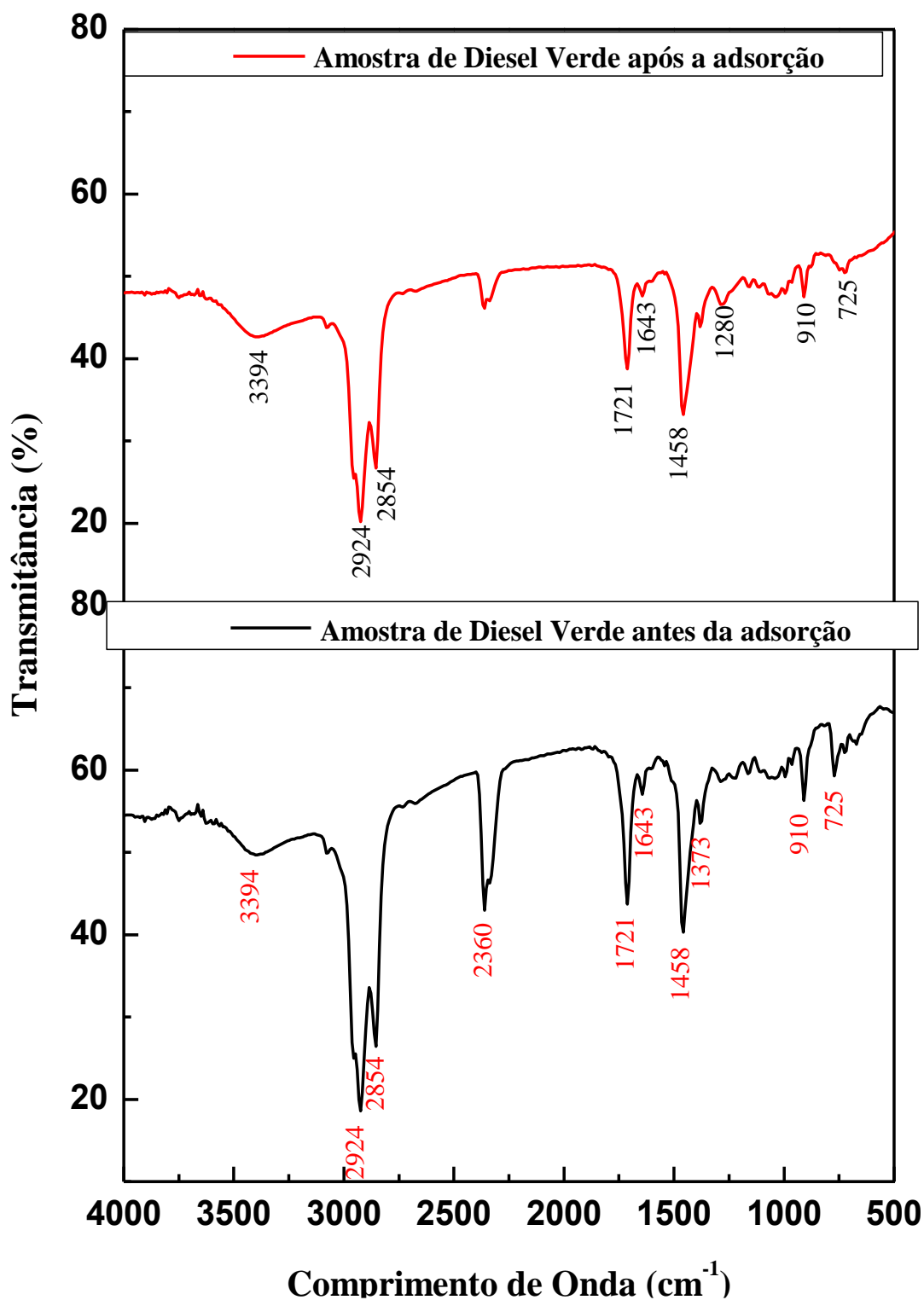
Anexo A4: Espectro na Região do Infravermelho de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel, antes e após o processo de adsorção em γ -alumina. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 77,36 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.



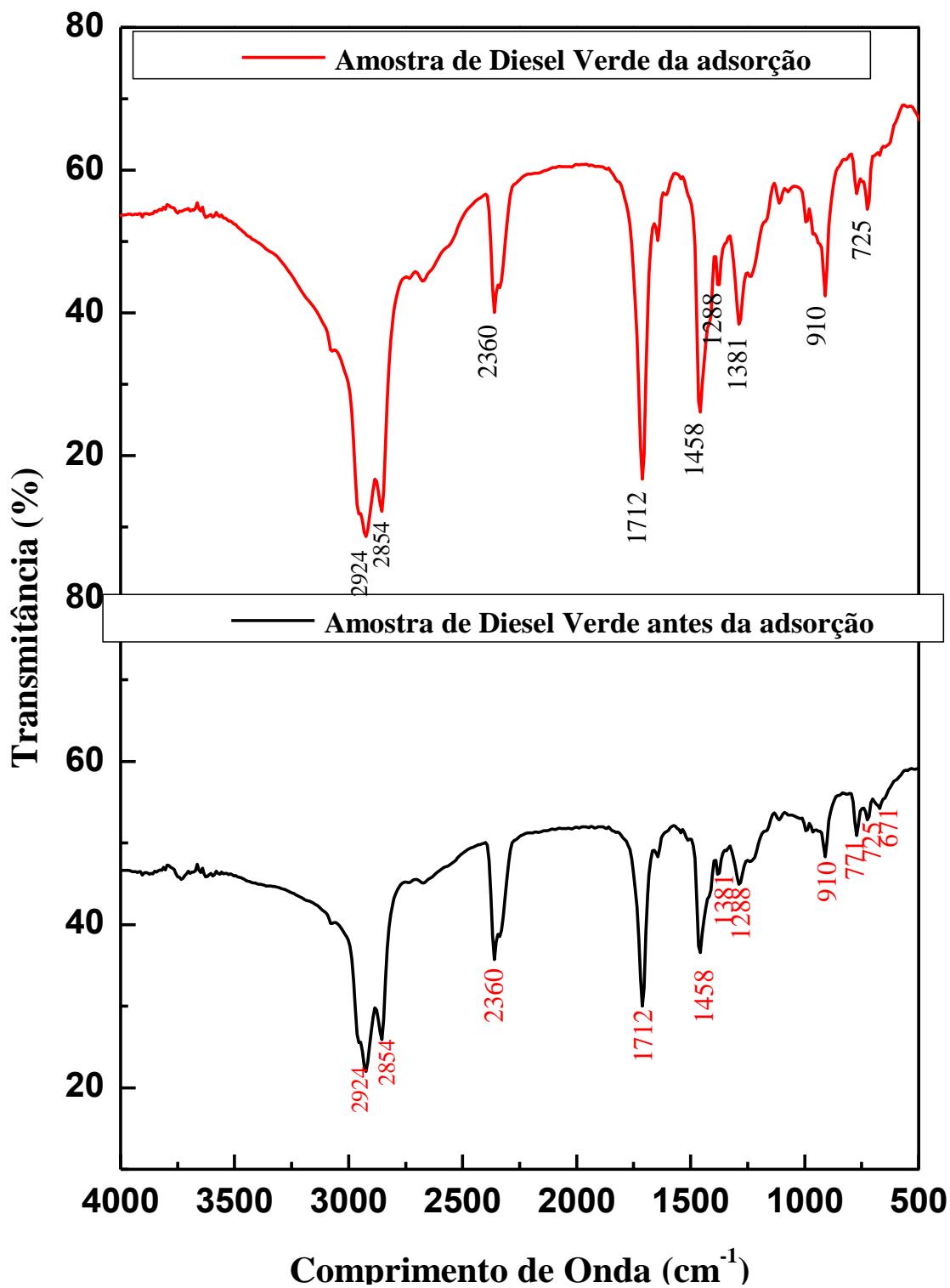
Anexo A5: Espectro na Região do Infravermelho de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel, antes e após o processo de adsorção em Lama Vermelha ativada (400°C). Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 1,58 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.



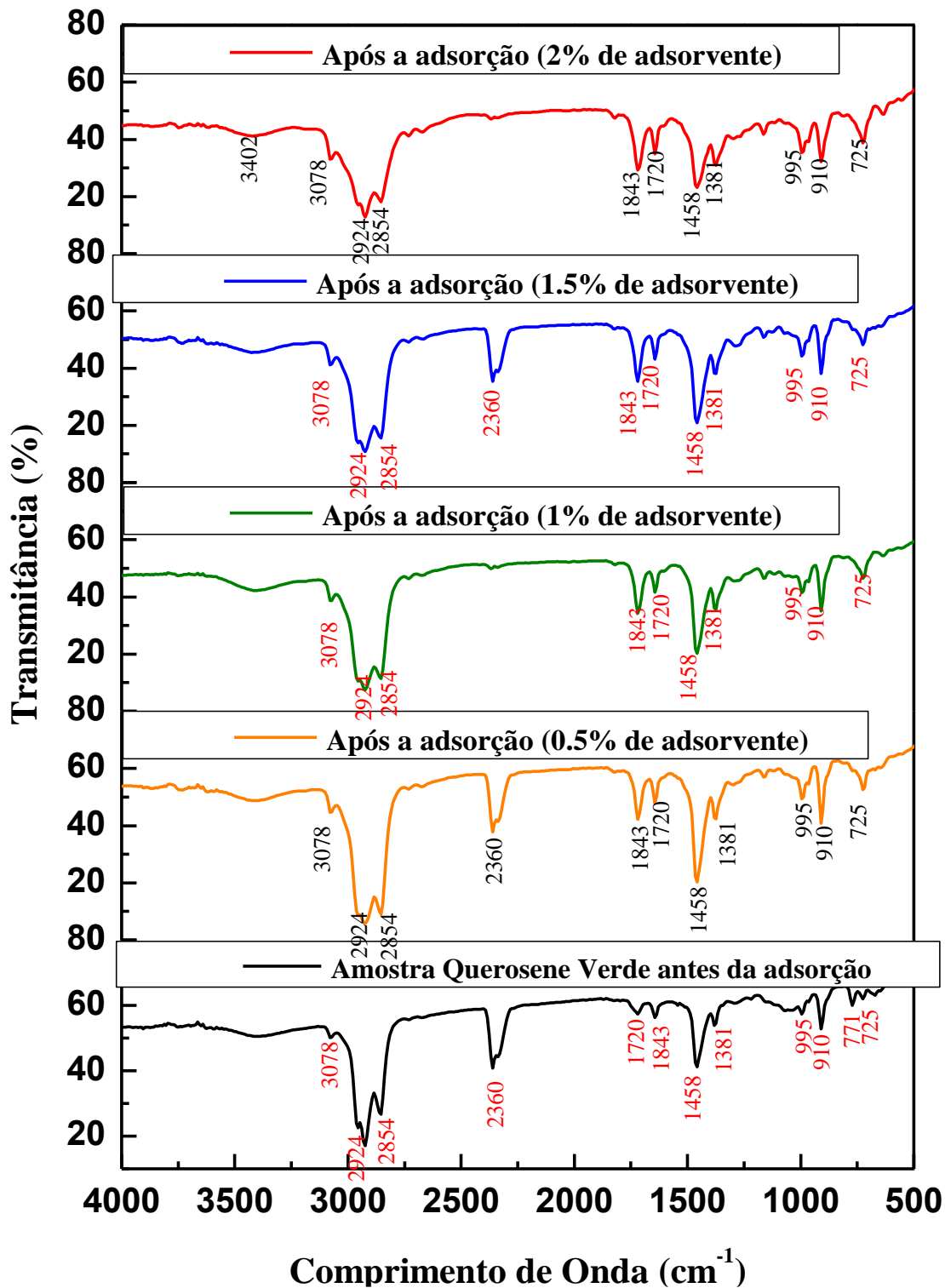
Anexo A6: Espectro na Região do Infravermelho de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel, antes e após o processo de adsorção em Lama Vermelha ativada (400°C). Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 33,67 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.



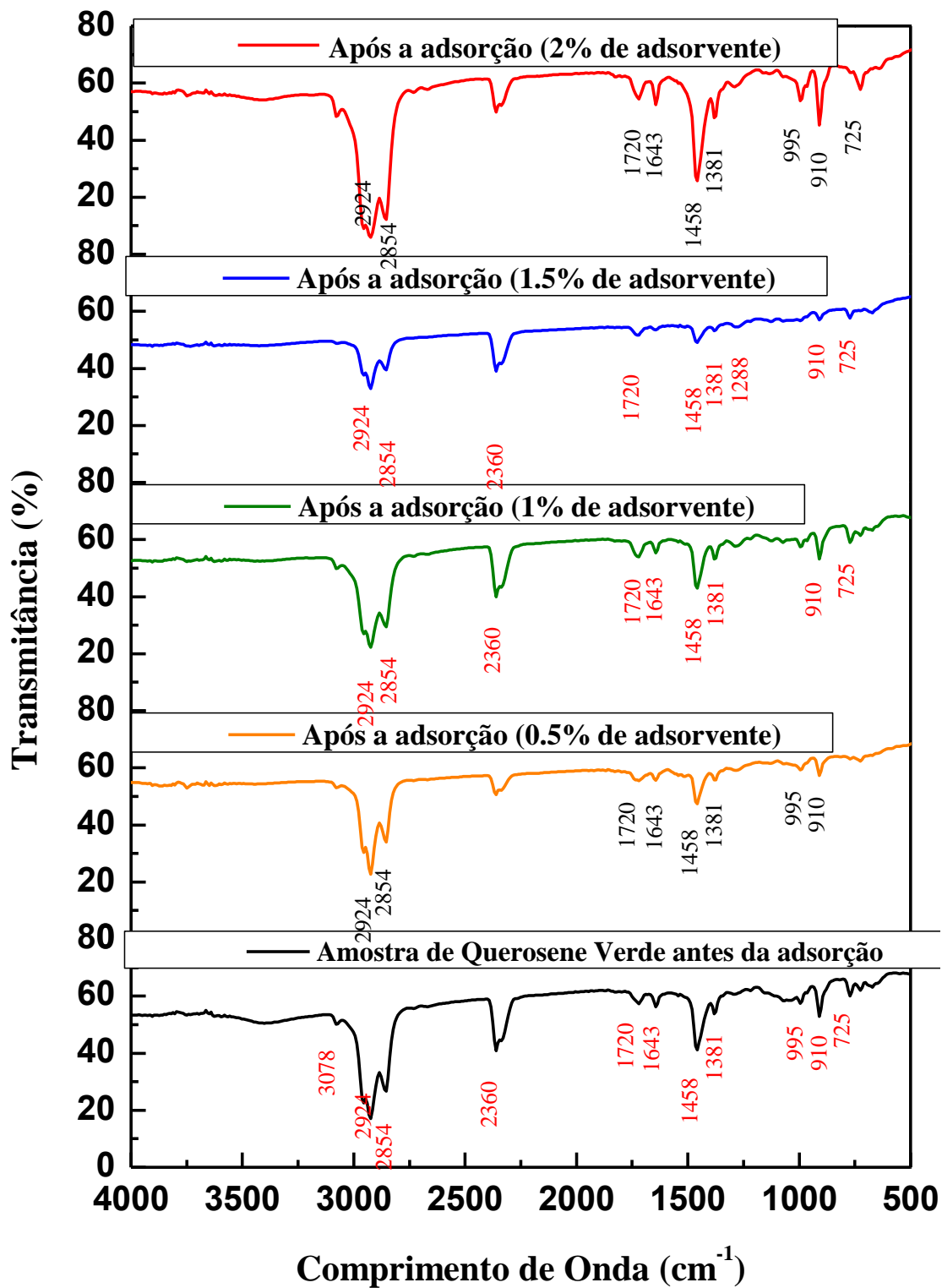
Anexo A7: Espectro na Região do Infravermelho de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel, antes e após o processo de adsorção em Lama Vermelha ativada termicamente (400°C). Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 84,39 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.



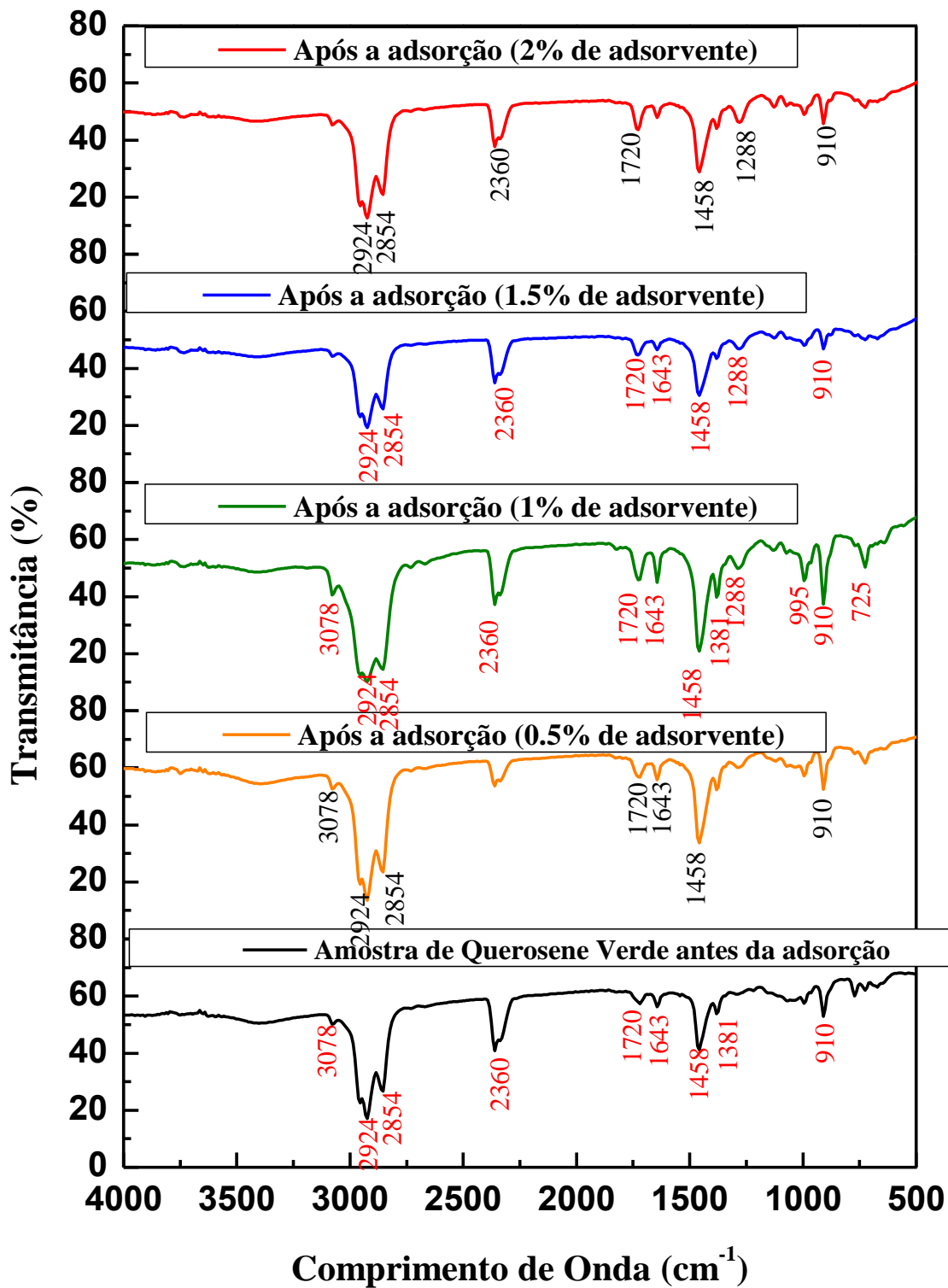
Anexo A8: Espectro na Região do Infravermelho de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina, antes e após o processo de adsorção em Lama Vermelha ativada quimicamente (0.25 M de HCl). Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm.



Anexo A9: Espectro na Região do Infravermelho de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina, antes e após o processo de adsorção em Lama Vermelha ativada quimicamente (1 M de HCl). Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm.



Anexo A10: Espectro na Região do Infravermelho de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina, antes e após o processo de adsorção em Lama Vermelha ativada quimicamente (2 M de HCl). Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm.



ANEXO B

O anexo B apresenta as tabelas contendo os dados experimentais dos ensaios de adsorção empregando γ -alumina, Lama Vermelha ativada termicamente (400°C) e Lama Vermelha ativada com solução de HCl (0.25M, 1M e 2M).

Tabela B1: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel empregando γ -Alumina como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 1,55 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	1,55	0
2,5	5,00	0,25	1,12	41,48
5	5,01	0,25	0,68	83,27
10	5,02	0,25	0,61	89,68
20	5,00	0,25	0,53	97,79
30	5,01	0,25	0,54	97,00
40	5,02	0,25	0,55	96,13
50	5,02	0,25	0,53	98,09
60	5,03	0,25	0,51	99,73

Tabela B2: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel empregando γ -Alumina como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 17,35 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	17,35	0
2,5	5,02	0,25	15,08	216,57
5	5,01	0,25	14,50	271,53
10	5,00	0,25	14,65	256,83
20	5,16	0,26	14,55	266,37
30	5,02	0,25	14,50	270,96
40	5,01	0,25	14,45	276,08
50	5,01	0,25	14,41	279,17
60	5,04	0,25	14,35	285,18

Tabela B3: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel empregando γ -Alumina como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 19,65 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	19,65	0
2,5	5,07	0,25	14,96	445,60
5	5,02	0,25	14,70	471,00
10	5,04	0,25	14,60	481,77
20	5,02	0,25	14,31	509,52
30	5,01	0,25	14,01	536,19
40	5,02	0,25	14,00	539,10
50	5,07	0,25	13,98	539,71
60	5,03	0,25	13,95	543,71

Tabela B4: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel empregando Lama Vermelha ativada termicamente (400°C) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 1,58 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	1,58	0
2,5	5,01	0,25	1,06	49,72
5	5,04	0,25	0,54	99,40
10	5,01	0,25	0,29	123,31
20	5,02	0,25	0,18	133,87
30	5,00	0,25	0,17	135,16
40	5,00	0,25	0,15	136,72
50	5,01	0,25	0,12	139,61
60	5,01	0,25	0,08	143,31

Tabela B5: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação do Diesel empregando Lama Vermelha ativada termicamente (400°C) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 33,67 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 5% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	33,67	0
2,5	5,00	0,25	28,96	449,58
5	5,02	0,25	27,61	575,08
10	5,02	0,25	27,55	586,12
20	5,00	0,25	27,49	589,83
30	5,02	0,25	27,52	584,29
40	5,02	0,25	27,65	568,10
50	5,01	0,25	27,45	584,95
60	5,01	0,25	27,53	577,75

Tabela B6: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (0.25 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 0.5% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,00	0,025	1,60	2291,77
5	5,00	0,0247	1,52	2392,69
10	5,34	0,0267	1,45	2434,26
20	5,02	0,025	1,34	2549,59
30	5,16	0,0265	1,23	2572,86
40	5,02	0,0252	1,24	2628,07
50	5,04	0,025	1,11	2778,41
60	5,03	0,0254	0,99	2847,83

Tabela B7: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (0.25 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 1% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,03	0,0501	1,35	1268,85
5	5,00	0,0502	1,31	1279,38
10	5,01	0,0506	1,22	1314,84
20	5,09	0,0505	1,30	1297,60
30	5,02	0,0500	1,24	1322,58
40	5,04	0,0502	1,17	1354,42
50	5,00	0,0504	1,09	1377,50
60	5,02	0,0504	1,01	1421,11

Tabela B8: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (0.25 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 1.5% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,00	0,0753	1,57	768,79
5	5,00	0,0753	1,31	851,78
10	5,00	0,0759	1,11	908,63
20	5,00	0,075	1,04	942,25
30	5,00	0,0755	0,77	1021,55
40	5,01	0,0752	0,76	1028,07
50	5,00	0,0751	0,76	1030,24
60	5,00	0,0751	0,49	1113,69

Tabela B9: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (0.25 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 2% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,00	0,1009	2,25	414,11
5	5,01	0,108	0,50	773,02
10	5,00	0,1005	0,52	827,29
20	5,00	0,1059	0,30	833,57
30	5,01	0,103	0,40	835,02
40	5,00	0,102	0,43	835,14
50	5,00	0,1025	0,41	835,99
60	5,00	0,1025	0,41	836,87

Tabela B10: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (1 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 0.5% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,01	0,0251	1,56	2318,18
5	5,01	0,0257	1,58	2250,07
10	5,00	0,0253	1,53	2329,17
20	5,01	0,0257	1,54	2287,00
30	5,00	0,0255	1,39	2441,76
40	5,00	0,0252	1,25	2608,45
50	5,00	0,0251	1,26	2609,71
60	5,00	0,0252	1,13	2714,06

Tabela B11: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (1 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 1% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,02	0,0503	2,65	641,25
5	5,05	0,0505	1,30	1286,67
10	5,03	0,0504	0,95	1450,48
20	5,08	0,0509	0,78	1530,82
30	5,07	0,0508	0,77	1538,15
40	5,18	0,0519	0,76	1542,52
50	5,06	0,0506	0,78	1534,82
60	5,04	0,0505	0,76	1542,88

Tabela B12: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (1 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 1.5% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,00	0,0756	2,01	628,02
5	5,01	0,0751	1,01	950,58
10	5,01	0,0757	0,89	983,05
20	5,00	0,0752	0,76	1026,96
30	5,01	0,0751	0,75	1033,25
40	5,01	0,0753	0,52	1104,74
50	5,02	0,0755	0,50	1109,22
60	5,01	0,0754	0,49	1111,21

Tabela B13: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (1 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 2% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,00	0,1011	2,76	292,76
5	5,00	0,1009	1,52	586,97
10	5,00	0,1036	0,77	744,67
20	5,00	0,1052	0,51	791,47
30	5,01	0,1025	0,25	873,70
40	5,01	0,1009	0,24	889,61
50	5,01	0,1001	0,25	894,25
60	5,00	0,1056	0,00	903,52

Tabela B14: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (2 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 0.5% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,03	0,0251	1,15	2725,73
5	5,03	0,0252	1,10	2761,04
10	5,12	0,0257	1,03	2820,64
20	5,06	0,0254	1,01	2840,20
30	5,23	0,026	1,01	2865,73
40	5,10	0,0256	1,02	2836,46
50	5,04	0,0252	1,02	2840,69
60	5,01	0,025	1,03	2842,01

Tabela B15: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (2 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 1% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,38	0,0538	1,30	1286,25
5	5,07	0,0506	1,25	1315,31
10	5,11	0,051	1,21	1335,06
20	5,02	0,0505	1,15	1349,76
30	5,12	0,0512	1,09	1385,76
40	5,21	0,0521	1,03	1414,60
50	5,12	0,0511	1,04	1415,64
60	5,04	0,0508	1,01	1416,03

Tabela B16: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (2 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 1.5% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,04	0,0756	1,78	706,72
5	5,09	0,0765	1,74	716,36
10	5,07	0,0761	1,52	787,05
20	5,08	0,076	1,02	950,82
30	5,03	0,0759	0,99	951,37
40	5,04	0,0759	0,99	952,55
50	5,01	0,075	0,97	964,60
60	5,01	0,0755	0,94	967,58

Tabela B17: Dados experimentais do processo de adsorção de ácidos graxos livres de frações destiladas na faixa de destilação da Gasolina empregando Lama Vermelha ativada com solução de HCl (2 M) como adsorvente. Condições de adsorção: índice de acidez da amostra 4 mg KOH/g, tempo de contato 60 minutos, velocidade de agitação 160 rpm, 2% de adsorvente e temperatura ambiente.

Tempo (min)	Massa de Amostra (g)	Massa de Adsorvente (g)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ácidos Removidos (mg ácido/g adsorvente)
0	0	0	4	0
2,5	5,02	0,1004	1,74	538,10
5	5,02	0,1002	1,52	591,82
10	5,38	0,108	1,15	677,59
20	5,00	0,1003	0,77	768,31
30	5,00	0,100	0,76	773,33
40	5,05	0,1014	0,74	774,38
50	5,11	0,1024	0,74	776,28
60	5,06	0,1012	0,73	780,37

ANEXO C

O anexo C apresenta os dados da caracterização textural, referentes as Isotermas de adsorção/dessorção em nitrogênio (método BET) dos adsorventes aplicados no processo de adsorção.

Anexo C1: Dados da Isoterma de adsorção/dessorção em nitrogênio do Hidróxido de Alumínio, referentes ao gráfico da Figura 5.7.

Pressão Relativa (P/P₀)	Quantidade Adsorvida (mmol/g)
0,0534	0,728
0,109	0,834
0,139	0,881
0,174	0,932
0,236	1,018
0,299	1,106
0,35	1,178
0,549	1,556
0,749	2,527
0,845	3,889
0,901	5,287
0,942	6,012
0,966	6,371
0,972	6,495
0,981	6,655
0,985	6,732
0,973	6,628
0,955	6,494
0,933	6,339
0,909	6,173
0,838	5,261
0,738	3,013
0,535	1,58
0,355	1,173
0,125	0,843

Anexo C2: Dados da Isoterma de adsorção/dessorção em nitrogênio de γ -Alumina, referentes ao gráfico da Figura 5.8.

Pressão Relativa (P/P₀)	Quantidade Adsorvida (mmol/g)
0,0525	0,88136
0,109	1,01233
0,139	1,07253
0,174	1,13667
0,236	1,24513
0,299	1,35603
0,349	1,44667
0,548	1,90089
0,749	3,05112
0,84	4,63843
0,906	6,55728
0,943	7,27797
0,965	7,64908
0,972	7,79671
0,981	7,97475
0,985	8,05511
0,972	7,94566
0,955	7,79933
0,932	7,62812
0,909	7,43938
0,846	6,63315
0,739	3,62812
0,557	1,99659
0,334	1,40622
0,124	1,02782

Anexo C3: Dados da Isoterma de adsorção/dessorção em nitrogênio de Lama Vermelha, referentes ao gráfico da Figura 5.11.

Pressão Relativa (P/P₀)	Quantidade Adsorvida (mmol/g)
0,0481	0,2823
0,1279	0,33207
0,1401	0,33894
0,1749	0,35769
0,237	0,39036
0,2998	0,42466
0,3499	0,45352
0,5459	0,58571
0,7342	0,81174
0,8395	0,96049
0,9005	1,11843
0,9357	1,29905
0,9587	1,52574
0,9722	1,76529
0,9808	1,99473
0,9845	2,1417
0,9737	1,98052
0,9589	1,72546
0,9362	1,44427
0,9078	1,25361
0,8235	1,00664
0,7258	0,88187
0,5399	0,66616
0,3525	0,44203
0,1404	0,32139

Anexo C4: Dados da Isoterma de adsorção/dessorção em nitrogênio de Lama Vermelha Ativada Termicamente a 400°C, referentes ao gráfico da Figura 5.12.

Pressão Relativa (P/P₀)	Quantidade Adsorvida (mmol/g)
0,0568	0,31812
0,1114	0,3632
0,1399	0,38456
0,1747	0,41003
0,2367	0,45503
0,2994	0,50125
0,3495	0,53848
0,5463	0,65464
0,7378	0,74308
0,8355	0,82463
0,9009	0,94082
0,936	1,07121
0,9589	1,23468
0,9725	1,40947
0,9809	1,57482
0,9847	1,67607
0,9741	1,55267
0,9594	1,35994
0,936	1,15405
0,9082	1,02418
0,8231	0,85242
0,7253	0,76954
0,5346	0,68752
0,3393	0,52115
0,1397	0,3715

Anexo C5: Dados da Isoterma de adsorção/dessorção em nitrogênio de Lama Vermelha Ativada Quimicamente com solução de HCl 0.25M, referentes ao gráfico da Figura 5.13.

Pressão Relativa (P/P₀)	Quantidade Adsorvida (mmol/g)
0,054	0,80198
0,1097	0,91412
0,1394	0,96389
0,1744	1,01725
0,2365	1,10152
0,3004	1,17667
0,3512	1,22973
0,5456	1,4029
0,7352	1,58974
0,8418	1,80322
0,8987	2,03787
0,9403	2,38689
0,9586	2,67625
0,9712	2,99549
0,9793	3,31222
0,9837	3,55268
0,9728	3,3197
0,9627	3,04838
0,9448	2,68038
0,9112	2,2803
0,8295	1,87707
0,7321	1,66606
0,5395	1,47391
0,3431	1,20946
0,1409	0,94986

Anexo C6: Dados da Isoterma de adsorção/dessorção em nitrogênio de Lama Vermelha Ativada Quimicamente com solução de HCl 1M, referentes ao gráfico da Figura 5.14.

Pressão Relativa (P/P₀)	Quantidade Adsorvida (mmol/g)
0,0555	0,40723
0,1099	0,47362
0,1394	0,50429
0,1744	0,53776
0,2366	0,59094
0,30001	0,63752
0,3508	0,67045
0,546	0,78005
0,7339	0,91736
0,8337	1,05955
0,9059	1,28228
0,9346	1,46783
0,9614	1,81146
0,972	2,07006
0,98	2,37095
0,9841	2,57629
0,975	2,39061
0,966	2,16566
0,9406	1,68354
0,9082	1,38782
0,8432	1,13106
0,7349	0,95058
0,5407	0,80035
0,3401	0,6534
0,1409	0,49214

Anexo C7: Dados da Isoterma de adsorção/dessorção em nitrogênio de Lama Vermelha Ativada Quimicamente com solução de HCl 2M, referentes ao gráfico da Figura 5.15.

Pressão Relativa (P/P₀)	Quantidade Adsorvida (mmol/g)
0,0555	0,38658
0,1101	0,44829
0,1397	0,477
0,1746	0,50783
0,2367	0,55625
0,3003	0,59814
0,3509	0,62763
0,5461	0,72809
0,7339	0,86089
0,8337	1,00198
0,9053	1,22964
0,9338	1,42485
0,9607	1,79165
0,9714	2,0795
0,9805	2,45037
0,9846	2,67372
0,9781	2,53853
0,9727	2,39077
0,9651	2,18981
0,9446	1,74202
0,9068	1,34415
0,8448	1,08671
0,7362	0,90029
0,5412	0,74882
0,3397	0,61407
0,1407	0,46772

ANEXO D

O anexo D apresenta os dados da caracterização textural, referentes a distribuição do volume de poros, determinada através da isoterma de dessorção (método BET + distribuição de poros por BJH), dos adsorventes aplicados no processo de adsorção.

Anexo D1: Dados da Isoterma de dessorção (método BET + distribuição de poros por BJH) do Hidróxido de Alumínio, referentes ao gráfico da Figura 5.9.

Diâmetro de Poros (Å)	Volume de Poros (cm ³ /g.Å)
29,7	0,000409
47,2	0,00173
88,5	0,00217
146,8	0,000403
249,6	0,0000925
342,4	0,0000438
519,2	0,0000194
859,3	0,00000973

Anexo D2: Dados da Isoterma de dessorção (método BET + distribuição de poros por BJH) de γ -Alumina, referentes ao gráfico da Figura 5.10.

Diâmetro de Poros (Å)	Volume de Poros (cm ³ /g.Å)
29	0,000519
50,1	0,0021
89,9	0,0027
154,5	0,000394
250,5	0,000107
343,8	0,0000478
519,1	0,000024
858,4	0,000012

Anexo D3: Dados da Isoterma de dessorção (método BET + distribuição de poros por BJH) de Lama Vermelha, referentes ao gráfico da Figura 5.16.

Diâmetro de Poros (Å)	Volume de Poros (cm ³ /g.Å)
19,3	0,00028
31,6	0,000884
49,5	0,00035
86	0,00013
137,5	0,000105
251,3	0,000084
365,7	0,0000704
563	0,000039
884,1	0,0000137

Anexo D4: Dados da Isoterma de dessorção (método BET + distribuição de poros por BJH) de Lama Vermelha Ativada Termicamente a 400°C, referentes ao gráfico da Figura 5.17.

Diâmetro de Poros (Å)	Volume de Poros (cm ³ /g.Å)
21	0,000995
32,6	0,000735
50,7	0,000107
87,6	0,0000819
139	0,0000689
253,8	0,0000582
367,4	0,000047
572,2	0,000028
899,8	0,00000862

Anexo D5: Dados da Isoterma de dessorção (método BET + distribuição de poros por BJH) de Lama Vermelha Ativada Quimicamente com solução de HCl 0.25M, referentes ao gráfico da Figura 5.18.

Diâmetro de Poros (Å)	Volume de Poros (cm ³ /g.Å)
21,8	0,00176
33,6	0,00109
52,1	0,000247
90,8	0,000207
144,9	0,00016
268,7	0,00012
420	0,0000876
604,1	0,0000557
856,1	0,0000199

Anexo D6: Dados da Isoterma de dessorção (método BET + distribuição de poros por BJH) de Lama Vermelha Ativada Quimicamente com solução de HCl 1M, referentes ao gráfico da Figura 5.19.

Diâmetro de Poros (Å)	Volume de Poros (cm ³ /g.Å)
22,7	0,0012
34,3	0,000552
53,2	0,000194
93,5	0,000143
156,6	0,000119
259,2	0,0000101
403	0,0000776
661,5	0,0000418
922,1	0,0000149

Anexo D7: Dados da Isoterma de dessorção (método BET + distribuição de poros por BJH) de Lama Vermelha Ativada Quimicamente com solução de HCl 2M, referentes ao gráfico da Figura 5.20.

Diâmetro de Poros (Å)	Volume de Poros (cm³/g.Å)
22,9	0,00109
34,5	0,000503
53,4	0,000199
94,1	0,000153
157,8	0,000131
259	0,00012
424,8	0,0000903
632,7	0,0000519
798,4	0,0000328
1028,3	0,0000137