

Adsorção de ácido naftênico pelo carvão ativado de casca de *Orbignya phalerata*

Felipe Santos Mônico^a, Maria Eugênia de Oliveira Ferreira^b, Indianara Conceição Ostroski^{a*}

^a Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 74690-900, Goiás, Brasil.
*indianara_ostroski@ufg.br

^b Instituto Federal Goiano, Campos Belos, 73840-000, Goiás, Brasil.

Recebido: 21 outubro 2019 / Aceito: 08 dezembro 2019 / Publicado online: 28 setembro 2020

Resumo

A indústria petroquímica envolve uma cadeia de processos com alto potencial poluidor. A presença de ácidos naftênicos em águas residuais oleosas causam danos ambientais, prejudicando diversos organismos. Esta pesquisa avaliou a capacidade adsorptiva do carvão ativado de casca de *Orbignya phalerata* (coco babaçu), para a remoção de um ácido naftênico modelo, o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Para tanto, foram determinadas as cinéticas e as isotermas de adsorção, em sistema batelada. A cinética de adsorção do ácido no adsorvente foi relativamente rápida, alcançando o equilíbrio com 60 minutos de contato. Os dados cinéticos foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem, revelando o caráter quimiossorptivo do processo de adsorção do contaminante. Os dados de equilíbrio apresentaram bom ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich. A partir da análise da constante de equilíbrio, o carvão ativado apresenta maior afinidade pelo adsorvato e a quantidade máxima retida de ácido foi de 417,0 mg g⁻¹. Assim, os dados de equilíbrio obtidos para o sistema sugerem a sua indicação para o uso do adsorvente como promissor na remoção do contaminante ácido presente em águas residuais dos processos petroquímicos.

Palavras-chave: Coco babaçu, ácidos naftênicos, cinética de adsorção, equilíbrio de adsorção.

Adsorption of naphthenic acid using activated carbon from *Orbignya phalerata* shell

Abstract

The petrochemical industry involves a process chain with great potential for pollution. The presence of naphthenic acids in oily wastewater causes environmental damage, harming various organisms. The objective of this study was to evaluate the adsorptive capacity of activated carbon derived from *Orbignya phalerata* (babaçu coconut) shells for the removal of a model naphthenic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid. To do this, kinetics and adsorption isotherms were determined in a batch system. Acid adsorption kinetics in the adsorbent were relatively fast, reaching equilibrium after 60 minutes of contact. Kinetic data was better adjusted to the pseudo-second order model, revealing the chemisorption character of the contaminant adsorption process. Equilibrium data was adjusted according to the Langmuir and Freundlich models, and both presented good fit. Based on the equilibrium constant analysis, activated carbon has higher affinity as an adsorbate and the maximum retained amount of acid obtained experimentally was 417.0 mg g⁻¹. Thus, the equilibrium data obtained for the system suggest that the adsorbent tested has promising outcomes in the removal of acid contaminants present in wastewater from oil refining processes.

Keywords: Babaçu coconut, naphthenic acids, adsorption kinetics, adsorption equilibrium.

Introdução

A indústria do petróleo tem potencial de degradar o meio ambiente em diferentes níveis, seja pelo derramamento de óleos, pelas emissões de óxidos de enxofre e hidrogênio, ou pela geração de resíduos sólidos e efluentes líquidos (Bussmeyer & Henkes, 2015). Citação marcada: ausência na referência.

O processo de refino consome uma grande quantidade de

água. Estima-se que a quantidade de efluente líquido gerado no processo esteja em torno de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (Santaella *et al.*, 2009). Se considerarmos que a produção de petróleo no Brasil em 2015 foi de 864 milhões de barris, o volume de efluente ultrapassaria 220 milhões de metros cúbicos (Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis, 2016; Jesus *et al.*, 2019).

Dentre os efluentes líquidos gerados, a água residuária

oleosa, obtida no processo de extração do óleo, representa uma fonte básica de emissões na indústria petroquímica, além de possuir características que possam prejudicar o processo de extração, devido ao caráter corrosivo de alguns compostos (Santo, 2010).

Essas águas residuais contêm vários componentes orgânicos e inorgânicos que precisam ser removidos antes de serem descartados em qualquer corpo receptor (Ghimire e Wang, 2018). Nesse sentido, os ácidos naftênicos (ANs) destacam-se por serem compostos carboxílicos de ocorrência natural encontrados em frações destiladas do petróleo bruto (Anderson *et al.*, 2013).

A concentração de ANs no óleo cru pode atingir até 4% em peso, e sua presença gera uma série de preocupações para a indústria de refino do petróleo (Headley *et al.*, 2007). Seu caráter corrosivo danifica equipamentos, tubulações, tanques de armazenamento e desativa os catalisadores utilizados, aumentando o custo desses sistemas (Khan *et al.*, 2017; Nasir Sahah *et al.*, 2014). A estrutura química das moléculas de ANs permite que estes atuem como surfactantes, levando a formação de uma emulsão de óleo bruto estável e dificultando sua separação com a água (Varadaraj & Brons, 2007; Yassine & Dabek-Zlotorzynska, 2017).

Além disso, estudos mostram que mesmo presentes nas águas em baixas concentrações, esses contaminantes são prejudiciais a diversos organismos (Martinez-Iglesias *et al.*, 2015). Portanto, é uma grande preocupação para a indústria do petróleo isolar os ANs do petróleo bruto.

As técnicas atualmente utilizadas para tratamento deste tipo de contaminante baseiam-se em processos de coagulação/floculação, biodegradação ou o uso de membrana separadora (Yu, 2017). Para remoção de compostos dissolvidos que podem conferir acidez acentuada às águas, técnicas como remoção líquido-líquido (Anderson *et al.*, 2013), adsorção em espumas de carbono (Yang *et al.*, 2019) ou adsorção em materiais com alta área superficial, tal como carvão ativado (Azad, Abedi, & Iranmanesh, 2013) podem ser utilizados.

Dentre as técnicas utilizadas, o carvão ativado se destaca pela elevada capacidade de adsorção para vários compostos orgânicos. Este estudo teve como objetivo avaliar a adsorção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico ($C_8H_{12}O_4$), utilizando carvão ativado de casca de *O. phalerata* (coco babaçu) (resíduo agroindustrial) como adsorvente, em sistema batelada.

Material e Métodos

Materiais e Reagentes

No presente estudo foi utilizado carvão ativado de casca de *O. phalerata* Filtron-A (CFA), gentilmente cedido pela empresa FBC Fábrica Brasileira de Catalisadores LTDA. De acordo com o fabricante, o adsorvente foi produzido por ativação física em atmosfera inerte e apresentou área específica igual a $722,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na análise de adsorção/dessorção de N_2 , pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller).

A amostra sintética foi preparada utilizando o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (98%, Sigma-Aldrich), solubilizado em água deionizada.

Obtenção dos dados cinéticos

Os dados foram obtidos para o sistema monocomponente utilizando uma solução de 1000 mg L^{-1} do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (ACH) solubilizado em água deionizada. Esse ácido foi selecionado devido às suas duas porções carboxílicas que devem ser um produto da biodegradação nas águas residuais petrolíferas (Frank *et al.*, 2009).

Foram utilizados 11 frascos Erlenmeyer de 125 mL, cada um contendo 30 mL de amostra do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico e 50 mg de CFA. Os frascos foram colocados sob agitação em shaker rotativo (150 rpm , $25 \text{ }^\circ\text{C}$). O tempo de agitação foi distinta para cada frasco, tendo então, os seguintes tempos: 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240, 360 min. Em seguida, o conteúdo foi filtrado e analisado. A concentração de ACH remanescente na fase líquida foi determinada por titulação ácido-base, utilizando alíquotas de 10 mL das amostras e solução de hidróxido de sódio padronizado como titulante.

A quantidade de ácido adsorvido q_t (mg g^{-1}), foi calculada segundo a Equação (1), em que, q_t representa a quantidade de ácido adsorvido na fase sólida no tempo t (mg g^{-1}), C_0 e C_t são as concentrações inicial e no tempo t de ácido na solução (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume de solução (L), e m é a massa de CFA utilizada (g).

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

Os dados cinéticos obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. A seguir são representados tais modelos na forma das Equações (2), (3) e (4), respectivamente, em que k_1 , k_2 , k_i e C representam as constantes cinéticas de primeira ordem (min^{-1}); de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$); constante de velocidade de difusão intrapartícula e valor da interseção da reta com o eixo q_b , respectivamente; q_{eq} representa a quantidade adsorvida de ácido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

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

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

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (4)$$

Obtenção das isotermas de adsorção

Para a obtenção da isoterma da amostra sintética do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, uma solução de 1000 mg L^{-1} do ácido foi preparada. Em diferentes Erlenmeyers foram colocados 30 mL da solução preparada, e em cada um deles foram adicionadas dosagens diferentes de CFA, a massa do carvão variou de 2 a 80 mg. Os Erlenmeyers foram colocados na incubadora shaker com agitação de 150 rpm , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, até que o equilíbrio fosse atingido. Ao final do ensaio, as amostras foram filtradas e as concentrações de equilíbrio foram determinadas.

A quantidade de ácido removido pelo CFA no equilíbrio, q_{eq} (mg g^{-1}), foi calculada utilizando a Equação (5), em que C_{eq} representa a concentração de soluto no equilíbrio (mg L^{-1}).

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (5)$$

Para o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich, descritas pelas Equações (6) e (7), respectivamente, em que q_{max} , K_L , $1/n$ e K_F representam, respectivamente, a constante de adsorção de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$); parâmetro empírico adimensional de Freundlich e constante de adsorção de Freundlich ($(L \text{ mg}^{-1})^{1/n}$ (mg g^{-1})).

$$q_{eq} = \frac{q_{Leq,max}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (6) \quad q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (7)$$

A eficiência de remoção do ACH, foi calculada pela equação 8, onde C_i representa a concentração inicial da solução (mg L^{-1}).

$$\% \text{remoção} = \frac{(C_i - C_{eq})100}{C_i} \quad (8)$$

Resultados e Discussão

Na Figura 1, são apresentados os dados cinéticos e os ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula.

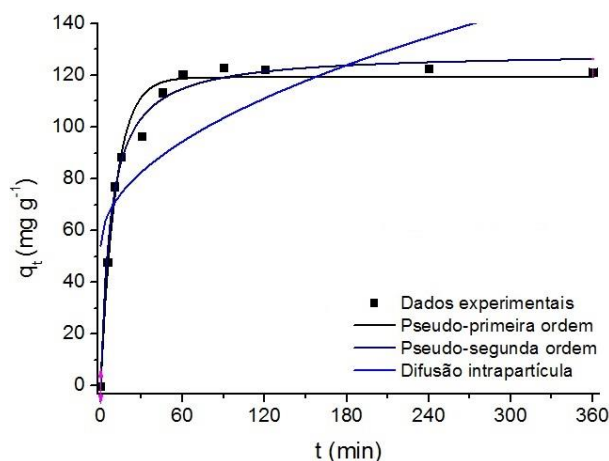


Figura 1. Cinética de adsorção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico em carvão ativado da casca de *Orbignya phalerata*.

A cinética do contaminante foi rápida, com elevada taxa de adsorção nos 30 minutos iniciais. Isso pode ser explicado devido a grande quantidade de sítios vazios do carvão ativado disponíveis no início do processo. O tempo mínimo de contato de aproximadamente de 60 minutos, entre as fases, foi suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção da solução do ácido 1,4- ciclohexanodicarboxílico.

Na Tabela 1 encontram-se os parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos dados aos modelos utilizados para descrever a adsorção do ACH no adsorvente. Dentre os três modelos, o pseudo-segunda ordem foi o que teve o melhor ajuste para a amostrasintética, apresentando maior coeficiente de correlação (R^2) e valores mais próximos de q_{eq} calculados dos q_{eq} experimentais.

Segundo Ho e McKay (1999), o modelo de pseudo-segunda

ordem descreve satisfatoriamente os processos de adsorção química que envolvem doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. Isso pode indicar que a adsorção do ácido naftênico ocorreu pelas interações químicas com os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado até que os sítios funcionais estivessem totalmente ocupados. Após essas interações, as moléculas do adsorvato podem ser difundidas nas redes do carvão ativado por interações adicionais.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos ajustados para adsorção da amostra sintética com carvão ativado de casca de *Orbignya phalerata*.

Modelo cinético	Parâmetro	($q_{eq,exp} = 126 \text{ mg g}^{-1}$)
Pseudo-primeira ordem	$q_{eq,cal}$ (mg g^{-1})	$119,2 \pm 2,4$
	K_1 (min^{-1})	$0,092 \pm 0,008$
	R^2	0,9788
Pseudo-segunda ordem	$q_{eq,cal}$ (mg g^{-1})	$128,8 \pm 2,2$
	K_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$0,001 \pm 0,0001$
	R^2	0,9903
Difusão intrapartícula	C	$54,17 \pm 13,98$
	K_i ($\text{mol g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	$5,19 \pm 1,48$
	R^2	0,5760

As pesquisas recentes que estudaram a remoção dos ácidos naftênicos de soluções aquosas e que foram determinadas as cinéticas de adsorção também chegaram a um melhor ajuste utilizando o modelo de pseudo segunda-ordem. A exemplo disso, podemos citar Benally e colaboradores (2019), que utilizaram carvão ativado granular e Islam e colaboradores (2018) que aplicaram um compósito de xerogerl de carbono na adsorção deste tipo de contaminante.

Nos dados experimentais de equilíbrio correlacionados aos dois modelos testados, se observou um comportamento de isotermas do tipo L (Figura 2), segundo classificação proposta por Giles *et al.* (1960). A curvatura inicial voltada para baixo, indica uma diminuição da disponibilidade dos sítios ativos com o aumento da concentração da solução. Ainda segundo tal classificação, a isoterma engloba o subgrupo 1, no qual a quantidade adsorvida é proporcional à concentração da solução no início da curva.

Os dados obtidos para as isotermas de adsorção ajustaram-se bem aos modelos de Langmuir e Freundlich (Tabela 2), não tendo uma diferença considerável entre o R^2 . No entanto, o modelo de Langmuir apresentou, ligeiramente, um melhor ajuste. A teoria de Langmuir assume que as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida, cada sítio podendo adsorver apenas uma molécula, com a adsorção em monocamadas e em superfície homogênea.

Desta forma, é possível que os processos de adsorção em questão, provavelmente ocorram de forma mais significativa por quimissorção, porém não se pode descartar que também tenha ocorrido a adsorção física. Portanto, tanto os resultados obtidos dos ensaios da cinética e da isoterma de adsorção apontam para uma adsorção predominantemente química.

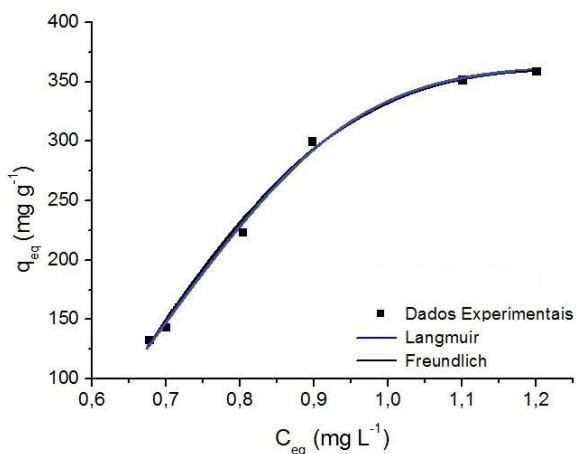


Figura 2. Isoterma de adsorção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico com CFA.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção da amostra sintética de ácido 1,4- ciclohexanodicarboxílico (ACH).

Modelo	Parâmetro	Valor
Langmuir	q_{max} (mg g ⁻¹)	417 ± 31
	K_L (L mg ⁻¹)	8,6 ± 4,4
	R^2	0,992
Freundlich	K_F [mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{-1/n}]	0,9 ± 0,3
	1/n	0,349
	R^2	0,990

Na Tabela 3 são apresentadas as capacidades de adsorção de ACH em q_{max} (mg g⁻¹) do modelo de Langmuir já publicadas para diferentes materiais estudados por diversos pesquisadores. Estes dados permitem uma avaliação comparativa dos resultados à luz de sua eficiência no processo de adsorção do contaminante.

Em relação ao tempo para alcançar o equilíbrio, o desempenho do CFA mostrou ser tão rápido quanto o carvão de coque apresentado por Niasar e colaboradores em 2016, e com uma vantagem maior se comparado com os outros dois apresentados na Tabela 3, que levaram um pouco mais de 8 horas.

Quanto a quantidade máxima adsorvida, os resultados foram maiores no estudo de Niasar *et al.* (2016) e de Martinez-Iglesias *et al.* (2015). A concentração inicial utilizada no estudo atual (1000 mg L⁻¹) provavelmente influenciou nesse resultado, uma vez que foi muito maior quando comparado aos demais artigos (40 mg L⁻¹).

A eficiência de remoção do ACH, calculada pela Equação 8, foi de 37%. Na comparação da porcentagem da remoção, o CFA mostrou ser mais eficiente do que o carvão ativado produzido a partir do carvão vegetal e menos eficiente do que o carvão modificado de coque de petróleo utilizados no estudo de Niasar *et al.* (2016). A maior porcentagem de remoção utilizando o carvão de coque do petróleo pode ser explicada pela sua área superficial que é praticamente o dobro do CFA.

Quando se tem uma quantidade maior de mesoporos, a entrada das moléculas do ácido é facilitada. Têm-se concomitantemente, o fato de o carvão ativado do estudo de

Niasar e colaboradores em 2016 ter sido tratado quimicamente em meio básico, modificando a polaridade de sua superfície, aumentando assim a possibilidade da interação entre o adsorvente e adsorvato de forma química.

Tabela 3. Resultados obtidos na adsorção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico utilizando carvões ativado reportados em outros estudos.

Adsorvente	TE	q_{max}	Remoção	Referência
Carvão de coque ativado com KOH	60	111,1	85	Niasar <i>et al.</i> (2016).
Carvão ativado a partir do carvão vegetal	500	19,2	22	Niasar <i>et al.</i> (2016).
Carvão ativado granular	>500	400	70	Martinez-Iglesia <i>et al.</i> (2015).
Carvão Ativado de casca de <i>Orbignya phalerata</i>	60	417	37	Este estudo

Unidades de medidas: TE - Tempo equilíbrio (em min.); q_{max} (em mg g⁻¹) e remoção (em %).

Já na comparação com o carvão ativado granular utilizado por Martinez-Iglesias *et al.* (2015), o percentual utilizando o CFA quando o equilíbrio foi atingindo por ambos foi praticamente a metade, possivelmente por causa da maior área superficial. Mas quando o percentual é comparado no tempo de 500 minutos, o percentual de remoção é praticamente o mesmo. Para 250 minutos o CFA removeu 37% enquanto o carvão ativado granular, aproximadamente 25%.

Embora o carvão ativado produzido a partir do coque tenha obtido uma porcentagem superior em relação aos demais, esse material pode ser utilizado em processos economicamente mais viáveis, como exemplos na indústria metalúrgica, na produção de eletrodos e combustíveis para a geração de energia elétrica. Além disso, seu método de produção é complexo devido à sua natureza não porosa e pode gerar uma grande quantidade de poluentes prejudiciais ao meio ambiente quando ativados, pois são usados diversos agentes químicos. Assim, os custos e os resíduos gerados da produção são elevados (Wu *et al.*, 2018).

Por fim, a análise dos resultados permite constatar que o CFA apresenta eficiência e bom potencial para remoção do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico presente em águas residuais oleosas.

Conclusões

Os ensaios de adsorção em batelada do ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico em carvão ativado de casca de *O. phalerata* revelaram que este possui uma cinética de adsorção rápida, com alta taxa de adsorção nos primeiros 30 minutos, sendo o equilíbrio atingido após a primeira hora de contato. Observou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou resultados melhores com alto valor de correlação, indicando que é o modelo que melhor representa o comportamento cinético do sistema. Os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente ajustaram bem aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. Estes resultados indicam que o processo de adsorção para as amostras sintéticas contendo ácido naftênicos utilizando o CFA ocorre

majoritariamente por quimissorção. Foi possível obter uma alta capacidade máxima de remoção, comparativamente a outros estudos da área, demonstrando que o carvão ativado da casca de babaçu pode ser considerado um adsorvente promissor para a remoção deste tipo de contaminante em águas residuais.

Referências

- Anderson, K., Goodrich, P., Hardacre, C., Hussain, A., Rooney, D. W., & Wassell, D. (2013). Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids. *Fuel*, 108, 715-722. doi: 10.1016/j.fuel.2013.02.030
- Azad, F. S., Abedi, J., & Iranmanesh, S. (2013). Removal of naphthenic acids using adsorption process and the effect of the addition of salt. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 48(13), 1649-1654. doi: 10.1080/10934529.2013.815457
- Benally, C., Messele, S. A., & El-Din, M. G. (2019). Adsorption of organic matter in oil sands process water (OSPW) by carbon xerogel. *Water research*, 154, 402-411. doi: 10.1016/j.watres.2019.01.053
- Bussmeyer, E. C., & Henkes, J. A. (2015). Gestão ambiental na indústria do petróleo: sistema de gestão ambiental nas sondas de perfuração. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental* 3(2), 396-462.
- Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. (2016). PETROBRAS. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Bussmeyer, E. C. (2015). Gestão ambiental na indústria do petróleo: sistema de gestão ambiental nas sondas de perfuração. *Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental*, 3(2), 396-462. doi: 10.19177/rgsa.v3e22014396-462
- Frank, R. A., Fischer, K., Kavanagh, R., Burnison, K., Arsenault, G., Headley, J. V., Peru, K. M., Van der Kraak, G., & Solomon, K. R. (2009). Effect of carboxylic acid content on the acute toxicity of oil sands naphthenic acids. *Environmental Science & Technology*, 43(2), 266-271. doi: 10.1021/es8021057
- Ghimire, N., & Wang, S. (2018). Biological Treatment of Petrochemical Wastewater. *Petroleum Chemicals - Recent Insight. Intechopen*, doi: 10.5772/intechopen.79655
- Giles, C. H., Macewan, T. H., Nakhwa, S. N. & Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 846, 3973-3993. doi: 10.1039/JR9600003973
- Headley, J. V., Peru, K. M., Barrow, M. P., & Derrick, P. J. (2007). Characterization of naphthenic acids from Athabasca oil sands using electrospray ionization: the significant influence of solvents. *Analytical Chemistry*, 79(16), 6222-6229. doi: 10.1021/ac070905w
- Ho, Y. S., & Mckay, G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Islam, M., McPhedran, K. N., Messele, S. A., Liu, Y., & El-Din, M. G. (2018). Isotherm and kinetic studies on adsorption of oil sands process-affected water organic compounds using granular activated carbon. *Chemosphere*, 202, 716-725. doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.149
- Jesus, F. A., Silva, J. V., Santos, T. M., Silva, M. S., Aragão, M. G. B., & Silva, G. F. (2019). An evaluation of different preparation methods of the M. Oleifera-based natural coagulating agent in the treatment of produced water from petroleum. *Águas Subterrâneas*, 33, 221-228. doi: 10.14295/ras.v33i2.29197
- Khan, M. K., Riaz, A., Yi, M., & Kim, J. (2017). Removal of naphthenic acids from high acid crude via esterification with methanol. *Fuel Process Technology*, 165, 123-130. doi: 10.1016/j.fuproc.2017.05.015
- Martínez-Iglesias, A., Niasar, S. H., Xu, C., & Ray, B. M. (2015). Adsorption of Model Naphthenic Acids in Water with Granular Activated Carbon. *Adsorption Science Technology*, 33(10), 881-894. doi: 10.1260/0263-6174.33.10.881
- Nasir Shah, S., Mutalib, M. I. A., Pilus, R. B. M., & Lethesh, K. C. (2014). Extraction of naphthenic acid from highly acidic oil using hydroxide-based ionic liquids. *Energy Fuels*, 29(1), 106-111. doi: 10.1021/ef502169q
- Niasar, H. S., Li, H., Kasanneni, T. V. R., Ray, M. B., & Xu, C. C. (2016). Surface amination of activated carbon and petroleum coke for the removal of naphthenic acids and treatment of oil sands process-affected water (OSPW). *Chemical Engineering Journal*, 293, 189-199. doi: 10.1016/j.cej.2016.02.062
- Santaella, S.T., Silva, F.C.G., Costa, K.O., Aguiar, R., Arthaud, I.D.B., Leitão, R. C. (2009). Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 14(1): 139-148. doi: 10.1590/S1413-41522009000100015
- Santo, C. (2010). A indústria de refinação de petróleo: características e tratamento das águas residuais. *e-LP Engineering and Technology Journal*, 1. Disponível em: <https://revistas.ulusofona.pt/index.php/revistae-lp/article/view/1542>
- Varadaraj, R., & Brons, C. (2007). Molecular origins of heavy crude oil interfacial activity part 2: Fundamental interfacial properties of model naphthenic acids and naphthenic acids separated from heavy crude oils. *Energy Fuels*, 21(1), 199-204. doi: 10.1021/ef0604240
- Wu, J., Montes, V., Virla, L. D., & Hill, J. M. (2018). Impacts of amount of chemical agent and addition of steam for activation of petroleum coke with KOH or NaOH. *Fuel Processing Technology*, 181, 53-60. doi: 10.1016/j.fuproc.2018.09.018
- Yang, S., Wang, F., Tanga, Q., Wang, P., Xu, Z., & Liang, J. (2019). Utilization of ultralight carbon foams for the purification of emulsified oil wastewater and their adsorption kinetics. *Chemical Physics*, 516, 139-146. doi: 10.1016/j.chemphys.2018.08.051
- Yassine, M. M., & Dabek-Zlotorzynska, E. (2017). Application of ultrahigh-performance liquid chromatography–quadrupole time-of-flight mass spectrometry for the characterization of organic aerosol: searching for naphthenic acids. *Journal of Chromatography A*, 1512, 22-33. doi: 10.1016/j.chroma.2017.06.067
- Yu, L., Han, M., & He, F. (2017). A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1913-1922. doi: 10.1016/j.arabjc.2013.07.020

Licença Creative Commons CC BY 4.0

Este artigo foi publicado com acesso aberto para distribuição sob os termos do Licença de Atribuição Creative Commons, que permite uso irrestrito, distribuição, e reprodução em qualquer meio, desde que o trabalho original seja devidamente citado.