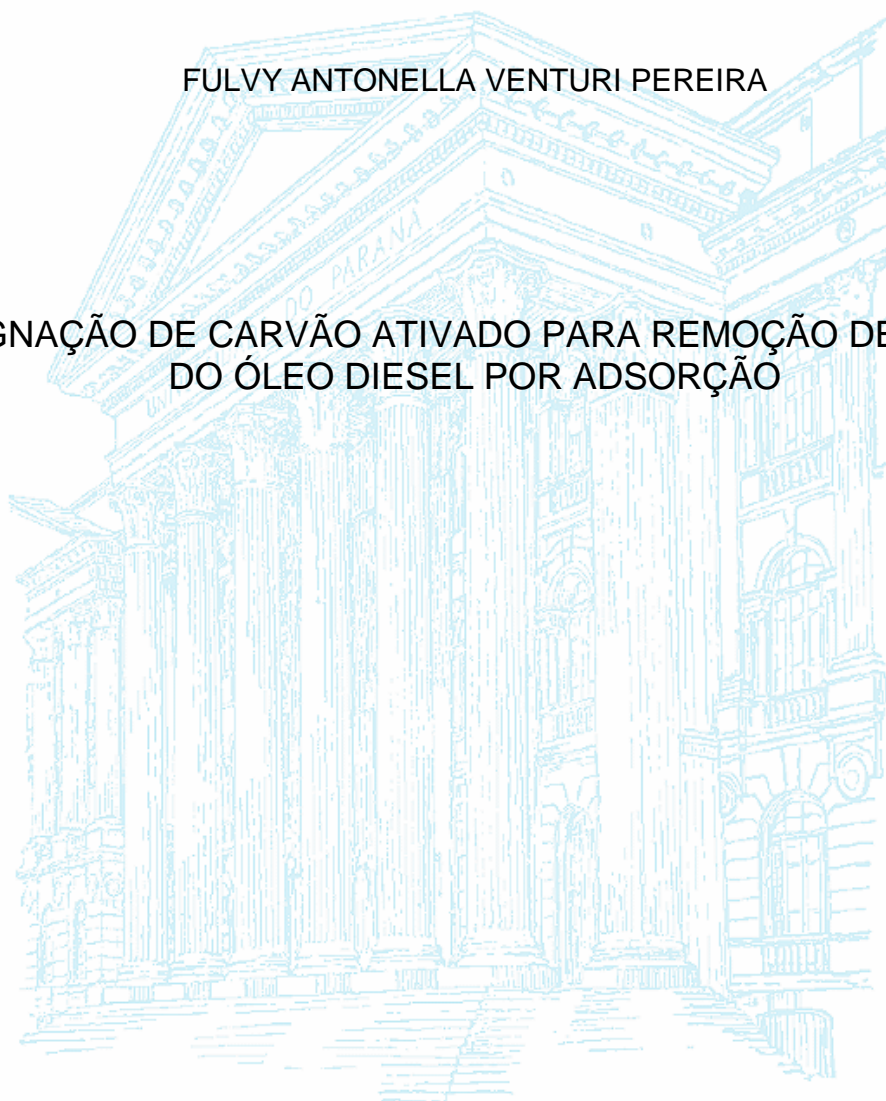


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FULVY ANTONELLA VENTURI PEREIRA

IMPREGNAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE  
DO ÓLEO DIESEL POR ADSORÇÃO



CURITIBA  
2011

FULVY ANTONELLA VENTURI PEREIRA

IMPREGNAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE  
DO ÓLEO DIESEL POR ADSORÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Desenvolvimento de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto  
Prof. Dra. Regina Weinschutz

CURITIBA  
2011

Pereira, Fulvy Antonella Venturi

Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção / Fulvy Antonella Venturi Pereira. - Curitiba, 2011. 165 f. : il., graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto.

Co-orientadora: Regina Weinschutz

1. Enxofre - Adsorção. 2. Combustíveis diesel. I. Yamamoto, Carlos Itsuo. II. Weinschutz, Regina. III. Título.

CDD 665.5384

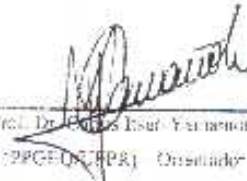


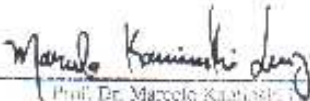
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ  
Setor de Tecnologia

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e quatro dias do mês de fevereiro de 2011, no Auditório do SIMEPAR no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Prof. Dr. Carlos Itsumi Yamamoto, professor orientador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a vigésima segunda defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Carlos Itsumi Yamamoto (PPGEQ/UFPR); Selenia Maria de Arruda Guelli Uliato de Souza (DEQ/UFSC); Marcelo Kaminski Lenzi (PPGEQ/UFPR). Às 19h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata Fabvy Antonella Venturi Pereira a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada: *“Impregnação de Carvão Ativado para Remoção de Enxofre do Óleo Diesel por Adsorção”*. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 24 de fevereiro de 2011.

  
Prof. Dr. Carlos Itsumi Yamamoto  
(PPGEQ/UFPR) – Orientador

  
Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi  
(PPGEQ/UFPR) – Membro

  
Prof. Dr. Selenia Maria de Arruda Guelli Uliato de Souza  
(DEQ/UFSC) – Membro



À Teresa e Heitor, minha querida mãe e meu pai  
de coração, que sempre me apoiaram e  
incentivaram meus caminhos e escolhas.  
Ao David, o grande amor e incentivador da minha  
vida, sempre presente e muito companheiro.

Por todo amor, incentivo e força.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente ao meu Querido Deus, pelo dom da vida, pelas bênçãos, saúde e proteção.

Ao professor Carlos Itsuo Yamamoto, pela oportunidade, orientação, apoio, incentivos e confiança.

À Lorena por estar sempre ao meu lado, me apoiando e orientando nos momentos de maior dificuldade.

Aos amigos do LACAUT, em especial a Lílian, Mitsuka, Val e Vívian, que sempre escutaram meus desabafos, me incentivaram e estiveram ao meu lado até o término deste trabalho. E claro, ao Sílvio e Jeferson que sempre estiveram dispostos a ajudar.

Aos meus colegas e professores do PPGEQ, pelo tempo que passamos juntos, experiências vividas, e pela força mútua trocada durante todo o mestrado. Especialmente a Ju Coradin e Ediely, que sempre foram grandes amigas e me apoiaram e a Renata que esteve presente no final do meu trabalho, nos momentos de maior exaustão.

Aos laboratórios LAMIR, LACTEC e LSI, pelos equipamentos e análises fornecidas.

Ao professor Mafra, pelas conversas, conselhos e equipamentos emprestados.

À FBC e Carbomafra pelas amostras cedidas, e ao Arley da FBC por ser acessível e sempre disposto a ajudar.

Ao David pelas noites que passou ao meu lado no laboratório, pela paciência, apoio e pelas ideias que trocamos.

À minha família que de certa forma entendeu os momentos de ausência devido aos compromissos com o mestrado.

Ao REUNI, pelo auxílio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## RESUMO

A emissão de compostos sulfurados pela queima de derivados do petróleo tem sido o foco de muitas pesquisas e preocupações pelo mundo. Esta situação resultou em leis mais rigorosas quanto à emissão de poluentes automotivos, principalmente em relação à redução na emissão de enxofre. Por isso, busca-se desenvolver novas tecnologias, como a dessulfurização por adsorção com adsorventes modificados que aumentem a seletividade para compostos sulfurados. Neste estudo, realizou-se a caracterização física, química e estrutural de oito carvões comerciais, além de estudos prévios de cinética e de adsorção do enxofre em diesel sintético. Além disso, impregnações preliminares com os sais  $\text{CuCl}$  e  $\text{CuCl}_2$  foram efetuadas, os carvões impregnados foram avaliados quanto a sua capacidade adsortiva, que somados aos resultados da caracterização permitiram determinar a técnica de impregnação utilizada e os carvões que foram testados. Dois carvões ativados foram impregnados seguindo uma nova técnica proposta para o  $\text{CuCl}_2$ , na qual foram avaliados três fatores, concentração da solução de impregnação, tempo de contato da solução com o adsorvente e a condução da etapa de secagem. Estes carvões impregnados foram testados quanto a sua capacidade adsortiva para o enxofre presente em 20 mL de uma solução de n-decano com benzotiofeno com concentração de 500 ppm de S, a 40 °C, com 2,0 g de adsorvente durante 24 horas. Os adsorventes apresentaram leve melhora em relação aos carvões originais, para determinadas condições na impregnação. Os carvões impregnados também foram caracterizados química, textural e estruturalmente e pela análise de BET apresentaram redução na área superficial, área e volume de microporos. Além disso, difrações referentes a cristais de cobre foram observadas nas análises de DRX; cloro e cobre foram detectados na análise de FRX e MEV.

Palavras-chave: Diesel; Impregnação; Carvão Ativado; Adsorção e Benzotiofeno.

## ABSTRACT

The emission of sulfur compounds from the burning of oil has been the focus of many research and concern for the world. This situation resulted in stricter laws for automotive emissions of pollutants, especially regarding the reduction in sulfur emissions. Because of this, new technologies, such as desulfurization by adsorption with modified adsorbents, have been developed to increase the selectivity for sulfur compounds. In this study eight commercial activated carbons were characterized physical, chemical and structurally, and preliminary studies of kinetic and adsorption of sulfur were realized with synthetic diesel. Furthermore, preliminary impregnation with the salts CuCl and CuCl<sub>2</sub> were made, the impregnated carbons were evaluated about its adsorption capacity, which added to the characterization results allowed to determine the impregnation technique used and the activated carbons that were impregnated. Two activated carbons were impregnated according to a new technique proposed for the CuCl<sub>2</sub>, which was evaluated three factors, concentration of impregnation solution, contact time of solution with the adsorbent and conduction the drying step. These impregnated carbons have been tested for its adsorption capacity for sulfur present in 20 mL of a solution of n-decane with benzothiophene in a concentration of 500 ppm S, 40 °C with 2.0 g of adsorbent for 24 hours. The adsorbents showed slight improvement over the original activated carbons, for certain conditions for impregnation. Impregnated carbons have also been characterized chemical, structural and texturally and BET analysis showed a reduction in surface area, micropore area and volume. Moreover, diffractions related to copper crystals were observed in XRD. Chlorine and copper were detected in XRF analysis and SEM.

Keywords: Diesel; impregnation, activated carbon, Adsorption and Benzothiophene.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 01 - FASES DO PROCONVE RELACIONADAS ÀS FASES DO EURO.....	19
FIGURA 02 - ESTRUTURA MOLECULAR DE ALGUNS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE.....	24
FIGURA 03 - ALGUNS GRUPOS FUNCIONAIS DO OXIGÊNIO PRESENTES NA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVADO. ....	29
FIGURA 04 - MECANISMO DE TRANSPORTE DURANTE A SECAGEM DE CATALISADORES SUPORTADOS.....	36
FIGURA 05 - VARIAÇÃO DO PERFIL DE METAL DURANTE A SECAGEM NO CASO DE ADSORÇÃO MODERADA FORTE.....	37
FIGURE 06 - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA O XPS .....	47
FIGURA 07 - CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO BASEADOS NA TRANSFORMAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE.....	48
FIGURA 08 - TÍPICOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE E SEUS MECANISMOS DE REAÇÃO NO HIDROTRATAMENTO.....	50
FIGURA 09 - OXIDAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE.....	51
FIGURA 10 - EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS UTILIZADOS NA ANÁLISE B.E.T. ....	59
FIGURA 11 - QUARTEADOR JHONES.....	59
FIGURA 12 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PULVERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	60
FIGURA 13 - UTENSÍLIOS E EQUIPAMENTO UTILIZADOS NA ANÁLISE DE DRX .....	61
FIGURA 14 - UTENSÍLIOS E EQUIPAMENTO UTILIZADOS NA ANÁLISE DE FRX....	62
FIGURA 15 - UTENSÍLIOS E EQUIPAMENTO UTILIZADOS NA ANÁLISE DE FRX....	62
FIGURA 16 - EQUIPAMENTO E UTENSÍLIOS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE INFRAVERMELHO.. ....	64
FIGURA 17 - INCUBADORA TIPO SHAKER UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS. ....	65
FIGURA 18 - ESTUFA DE SECAGEM COM RENOVAÇÃO/CIRCULAÇÃO DE AR. ....	65
FIGURA 19 - pH METRO DIGITAL .....	66

FIGURA 20 - CROMATÓGRAFO GASOSO VARIAN COM DETECTOR PFPD. ....	66
FIGURA 21 - ESPECTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA .....	67
FIGURA 22 - ANALISADOR TRACE SN ELEMENTAR .....	68
FIGURA 23 - UTENSÍLIOS UTILIZADOS NO ESTUDO DE ADSORÇÃO .....	70
FIGURA 24 - ERLLENMEYER CONFECCIONADO PARA IMPREGNAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS E ESQUEMA PARA INJEÇÃO DE NITROGÊNIO.	72
FIGURA 25 - RAMPA DE AQUECIMENTO UTILIZADA NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL. ....	74
FIGURA 26 - EQUIPAMENTO E UTENSÍLIOS UTILIZADOS NA REDUÇÃO.....	78
FIGURA 27 - DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DOS POROS DOS ADSORVENTES CAC1, CAC2 E CAC3 PELO MÉTODO BJH DOS DADOS DE ADSORÇÃO. ....	81
FIGURA 28 - DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DOS POROS DOS ADSORVENTES CAP4, CAP5 E CAPP6 PELO MÉTODO BJH DOS DADOS DE ADSORÇÃO . ....	81
FIGURA 29 - DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DOS POROS DOS ADSORVENTES CAC7 E CACI8 PELO MÉTODO BJH DOS DADOS DE ADSORÇÃO .....	82
FIGURA 30 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ADSORVENTES CAC1, CAC2 E CAC3. ....	83
FIGURA 31 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ADSORVENTES CAP4, CAP5 E CAPP6. ....	83
FIGURA 32 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ADSORVENTES CAC7 E CACI8. ....	84
FIGURA 33 - DIFRATÔMETROS DE RAIOS X – A) AMOSTRAS CAC1, CAC2 E CAC3. B) AMOSTRAS CAP4, CAP5 E CAPP6. C) AMOSTRAS CAC7 E CACI8.	86
FIGURA 34 - MEV DO ADSORVENTE CAC1 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO DE 500X (A), 2000X (B).....	89
FIGURA 35 - MEV DO ADSORVENTE CAC2 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO DE 500X (A), 2000X (B).....	90
FIGURA 36 - MEV DO ADSORVENTE CAC3 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO DE 500X (A), 2500X (B).....	90

FIGURA 37 - MEV DO ADSORVENTE CAP4 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO DE 500X (A), 2000X (B).....	90
FIGURA 38 - MEV DO ADSORVENTE CAP5 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO DE, 500X (A), 1500X (B).....	91
FIGURA 39 - MEV DO ADSORVENTE CAPP6 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO 500X (A), 2000X (B).....	91
FIGURA 40 - MEV DO ADSORVENTE CAC7 E CAC18 – O PRIMEIRO SEM IMPREGNAÇÃO (A,B) E O SEGUNDO IMPREGNADO COM COBRE (C,D) EM AMPLIAÇÃO DE 500X (A,C), 2000X (B,D). ....	92
FIGURA 41 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DOS CARVÕES COMERCIAIS DE COCO – CAC1, CAC2 E CAC3. ....	94
FIGURA 42 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DOS CARVÕES COMERCIAIS DE PINHO – CAP4, CAP5 E CAPP6.....	94
FIGURA 43 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE TODOS OS CARVÕES COMERCIAIS DE COCO.....	95
FIGURA 44 - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA OS ADSORVENTES CAC1, CAC2 E CAC3 – ORIGINAIS. ....	96
FIGURA 45 - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA OS ADSORVENTES CAP4, CAP5 E CAPP6 – ORIGINAIS.....	96
FIGURA 46 - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA OS ADSORVENTES CAC7 E CAC18(IMPREGNADO COM COBRE) – ORIGINAIS. ....	97
FIGURA 47 - VISÃO DOS PICOS REFERENTES AO CU NO ADSORVENTE CAC18 – COMERCIAL.....	98
FIGURA 48 - DECONVOLUÇÃO DO C 1S NA AMOSTRA CAC1. A- 284,50 EV, B- 285,72 EV E C- 290,26 EV. ....	100
FIGURA 49 - DECONVOLUÇÃO DO C 1S NA AMOSTRA CAP4. A- 285,15 EV, B- 286,26 EV E C- 290,82 EV. ....	100
FIGURA 50 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA OS CARVÕES CAC2, CAC3, CAP4 E CAPP6. ....	104

FIGURE 51 - VARIAÇÃO DE CORES NA IMPREGNAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS COM CUCL. A) COLORAÇÃO VERDE CLARO. B) COLORAÇÃO AZUL CLARO. C) COLORAÇÃO MARROM MEIO ALARANJADO.....	108
FIGURA 52 - VARIAÇÃO DE CORES NA IMPREGNAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS COM CUCL (FILTRADOS E LIXIVIADO). A) COLORAÇÃO AMARELADA. B) COLORAÇÃO ALARANJADA. C) COLORAÇÃO MARROM. D) OS LIXIVIADOS NA SEQUÊNCIA DAS FOTOS A, B E C.....	109
FIGURA 53 - VISÃO DOS PICOS REFERENTES AO CU NOS ADSORVENTES IMPREGNADOS SEGUNDO O MÉTODO A E MÉTODO B – CAC3. ....	117
FIGURA 54 - VISÃO DOS PICOS REFERENTES AO CU NOS ADSORVENTES IMPREGNADOS SEGUNDO O MÉTODO A E MÉTODO B – CAP5. ....	117
FIGURA 55 - VISÃO DOS PICOS REFERENTES AO CU NOS ADSORVENTES IMPREGNADOS SEGUNDO O MÉTODO A E MÉTODO B – CAPP6. ....	118
FIGURA 56 - COMPARAÇÃO DOS CARVÕES IMPREGNADOS SEGUNDO O MÉTODO A E MÉTODO B – CAC3, CAP5 E CAPP6. ....	118
FIGURA 57 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ADSORVENTES CAC2, CAC2 MÉTODO 1, CAC2 MÉTODO 2 E CAC2 MÉTODO 1 ADSORVIDO. ....	132
FIGURA 58 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ADSORVENTES CAPP6, CAPP6 MÉTODO 1, CAPP6 MÉTODO 2 E CAPP6 MÉTODO 1 ADSORVIDO. ....	133
FIGURA 59 - DIFRATÔMETROS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS CAC2, CAC2 MÉTODO 1, CAC2 MÉTODO 2 E CAC2 MÉTODO 2 ADSORVIDO. ....	134
FIGURA 60 - DIFRATÔMETROS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS CAPP6, CAPP6 MÉTODO 1, CAPP6 MÉTODO 2 E CAPP6 MÉTODO 1 ADSORVIDO....	135
FIGURA 61 - MEV DO ADSORVENTE CAC2 – EM AMPLIAÇÃO DE 500X. A) CAC2 ORIGINAL, B) CAC2 MÉTODO 1, C) CAC2 MÉTODO 2, D) CAC2 MÉTODO 2 ADSORVIDO.....	139
FIGURA 62 - EDAX DO ADSORVENTE CAC2.....	140
FIGURA 63 - MEV DO ADSORVENTE CAPP6 – EM AMPLIAÇÃO DE 500X. A) CAPP6 ORIGINAL, B) CAPP6 MÉTODO 1, C) CAPP6 MÉTODO 2, D) CAPP6 MÉTODO 1 ADSORVIDO.....	140



FIGURA 64 - EDAX DO ADSORVENTE CAC2.....	141
FIGURA 65 - ESPECTROS DO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA OS CARVÕES CAC2 E CAPP6 IMPREGNADOS. ....	142
FIGURA 66 - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA OS ADSORVENTES CAC2 E CAPP6 IMPREGNADOS E ADSORVIDOS. ....	143
FIGURA 67 - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA OS ADSORVENTES CAC2 E CAPP6 IMPREGNADOS E ADSORVIDOS. ....	145
FIGURA 68 - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA O ADSORVENTE CAC2 IMPREGNADO E REDUZIDO. ....	146
FIGURA 69 - CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS COM PDCL <sub>2</sub> SEGUNDO O MÉTODO A. A) CAC2 E B) CAPP6.....	147
FIGURA 70 - COMPARAÇÃO ENTRE AS CAPACIDADES ADSORTIVAS OBTIDAS NESTE TRABALHO COM AS ENCONTRADAS POR VILARRASA-GARCÍA (2010) E WANG E YANG (2007). ....	149

## LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - DEFINIÇÕES RELACIONADAS À ADSORÇÃO.....	25
TABELA 02 - CLASSIFICAÇÃO DOS POROS DE ADSORVENTES SEGUNDO INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY.....	25
TABELA 03 - COMPARAÇÃO ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.....	26
TABELA 04 - RESUMOS DE ESTUDOS QUE UTILIZARAM SAIS DE COBRE NA IMPREGNAÇÃO DE ADSORVENTES. CONTINUA .....	38
TABELA 05 - ESTRUTURA MOLECULAR E PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO- QUÍMICAS DO BENZOTIOFENO.....	55
TABELA 06 - NOMENCLATURA ADOTADA NO ESTUDO E SEUS RESPECTIVOS FORNECEDORES.....	56
TABELA 07 - PROPRIEDADES CEDIDAS PELOS FORNECEDORES.....	56
TABELA 08 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DECANO.....	57
TABELA 09 - APRESENTAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO.....	75
TABELA 10 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS CARVÕES ATIVADOS.....	80
TABELA 11 - RESULTADOS DIFRAÇÃO DE RAIOS X – AMOSTRA E SEUS PROVÁVEIS CRISTAIS.....	87
TABELA 12 - RESULTADO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DOS CARVÕES ATIVADOS COMERCIAIS (% EM MASSA).....	88
TABELA 13 - CONCENTRAÇÃO ATÔMICA DAS AMOSTRAS SEM IMPREGNAÇÃO FEITAS POR ESPECTROCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS).....	99
TABELA 14 - CARACTERÍSTICAS DOS PICOS IDENTIFICADOS NA DECONVOLUÇÃO DO C 1s. – CAC1, CAC2 E CAC3.....	101
TABELA 15 - CARACTERÍSTICAS DOS PICOS IDENTIFICADOS NA DECONVOLUÇÃO DO C 1s. – CAP4, CAP5 E CAPP6.....	102

TABELA 16 - CARACTERÍSTICAS DOS PICOS IDENTIFICADOS NA DECONVOLUÇÃO DO C 1S. – CAC7 E CAC18.....	103
TABELA 17 - CARACTERÍSTICAS DAS SOLUÇÕES INICIAIS PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO PRELIMINAR DO EQUILÍBRIO PARA AS OITO AMOSTRAS COMERCIAIS ESTUDADAS.....	105
TABELA 18 - RESULTADOS E CONDIÇÕES DO ESTUDO PRELIMINAR DA ADSORÇÃO DO BENZOTIOFENO EM DECANO.....	106
TABELA 19 - PARÂMETROS OBTIDOS POR KALE, TAMHANKAR E CHAUDARI, PARA A EQUAÇÃO 02.....	110
TABELA 20 - RESULTADOS E CONDIÇÕES DA IMPREGNAÇÃO PRELIMINAR COM CuCl.....	111
TABELA 21 - RESULTADOS REFERENTES AO TEOR DE CUCL <sub>2</sub> E CU IMPREGNADOS NO CARVÃO ATIVADO.....	112
TABELA 22 - RESULTADOS E CONDIÇÕES DA IMPREGNAÇÃO PRELIMINAR COM CuCl <sub>2</sub> .....	113
TABELA 23 - RESULTADOS E CONDIÇÕES DA IMPREGNAÇÃO PRELIMINAR COM CuCl EM SOLUÇÃO DE HCl CONCENTRADA.....	114
TABELA 24 - RESULTADOS REFERENTES À CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS DE ACORDO COM AS TÉCNICAS DESCRITAS E AOS CARVÕES ATIVADOS SEM MODIFICAÇÃO.....	115
TABELA 25 - RESULTADOS DA IMPREGNAÇÃO COM COBRE – CAC2.....	120
TABELA 26 - RESULTADOS DA IMPREGNAÇÃO COM COBRE – CAPP6.....	120
TABELA 27 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA IMPREGNAÇÃO COM COBRE – CAC2.....	122
TABELA 28 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA IMPREGNAÇÃO COM COBRE – CAPP6. ....	122
TABELA 29 - RESULTADOS REFERENTES À CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES IMPREGNADOS SEGUNDO O PLANEJAMENTO – CAC2....	124

TABELA 30 - RESULTADOS REFERENTES À CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES IMPREGNADOS SEGUNDO O PLANEJAMENTO – CAPP6.	124
TABELA 31 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA ADSORÇÃO DE BENZOTIOFENO EM DECANO – CAC2 IMPREGNADO. ....	126
TABELA 32 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA ADSORÇÃO DE BENZOTIOFENO EM DECANO – CAPP6 IMPREGNADO. ....	126
TABELA 33 - RESULTADOS PARA ADSORÇÃO DE BENZOTIOFENO EM DECANO DOS CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS REDUZIDOS. ....	128
TABELA 34 - NOMENCLATURA UTILIZADA PARA A CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS SEGUINDO O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL. ....	130
TABELA 35 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS. ....	131
TABELA 36 - RESULTADO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DOS CARVÕES CAC2 ATIVADOS E IMPREGNADOS COMPARADOS AO SEU COMERCIAL DE ORIGEM. ....	136
TABELA 37 - RESULTADO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DOS CARVÕES CAPP6 ATIVADOS E IMPREGNADOS COMPARADOS AO SEU COMERCIAL DE ORIGEM. ....	137
TABELA 38 - CONCENTRAÇÃO ATÔMICA DAS AMOSTRAS SEM IMPREGNAÇÃO FEITAS POR ESPECTROCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS). ....	144
TABELA 39 - RESULTADOS OBTIDOS PARA OS CARVÕES IMPREGNADOS COM PdCl <sub>2</sub> EM RELAÇÃO A ADSORÇÃO DO BENZOTIOFENO. ....	147
TABELA 40 - RESULTADOS OBTIDOS PARA AS BATELADAS COM DIESEL COMERCIAL. ....	150

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
2.1 ÓLEO DIESEL .....	22
2.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE .....	23
2.3 ADSORÇÃO .....	23
2.4 ADSORVENTES .....	26
2.4.1 Carvão ativado .....	27
2.4.2 Carvão ativado modificado .....	29
2.5 IMPREGNAÇÃO .....	30
2.5.1 Métodos de impregnação .....	31
2.5.2 Secagem .....	34
2.5.3 Lavagem .....	37
2.5.4 Impregnação com Cloreto de Cobre .....	38
2.5.5 Impregnação com sais insolúveis em água .....	41
2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	43
2.6.1 Método B.E.T. (Método Brunauer-Emmett-Teller) .....	43
2.6.2 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) .....	44
2.6.3 Difração de Raios X (DRX) .....	45
2.6.4 Fluorescência de Raios X (FRX) .....	46
2.6.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) .....	46
2.7 TECNOLOGIAS DE DESSULFURIZAÇÃO .....	47
2.8 DESSULFURIZAÇÃO POR ADSORÇÃO SOBRE UM ADSORVENTE SÓLIDO ..	51
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	54
3.1 ADSORBATOS, ADSORVENTES E SOLVENTES .....	55
3.1.1 Adsorbatos .....	55
3.1.2 Adsorventes .....	55
3.1.3 Solventes .....	57
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	57
3.2.1 Adsorção B.E.T .....	58
3.2.2 Preparo das amostras para os ensaios de DRX e FRX .....	58
3.2.3 Difração de Raios X (DRX) .....	60
3.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX) .....	61
3.2.5 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) .....	62
3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) .....	63
3.2.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) .....	63

3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA ETAPA EXPERIMENTAL .....	64
3.3.1 Incubadora Tipo Shaker .....	64
3.3.2 Estufa de Aquecimento .....	65
3.3.3 pH metro de Digital.....	66
3.3.4 Cromatógrafo gasoso .....	66
3.3.5 Espectômetro de Absorção Atômica .....	67
3.3.6 Analisador de Enxofre .....	67
3.4 ENSAIOS PRELIMINARES.....	68
3.4.1 Preparo da solução .....	69
3.4.2 Estudo Cinético .....	69
3.4.3 Estudo preliminar da adsorção de benzotiofeno em n-decano.....	70
3.5 IMPREGNAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	71
3.5.1 Impregnações preliminares .....	71
3.5.1.1 Impregnação com CuCl - Método A .....	71
3.5.1.2 Impregnação com CuCl <sub>2</sub> – Método B.....	72
3.5.1.3 Impregnação com CuCl em solução de HCl concentrado – Método C.....	72
3.5.1.4 Técnica de impregnação proposta no estudo.....	73
3.5.2 Leitura do teor de Cobre por Absorção Atômica .....	76
3.5.3 Estudo da adsorção de benzotiofeno em n-decano dos carvões impregnados ....	77
3.5.4 Redução de Cu <sup>2+</sup> a Cu <sup>+</sup> .....	77
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>80</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	80
4.1.1 Adsorção B.E.T. ....	80
4.1.1.1 Área superficial, tamanho e volume de poros .....	80
4.1.1.2 Isoterma de Adsorção de Nitrogênio .....	83
4.1.2 Difração de Raios X (DRX).....	86
4.1.3 Fluorescência de Raios X (FRX) .....	88
4.1.4 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) .....	90
4.1.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	94
4.1.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) .....	96
4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	103
4.2.1 Ensaio Preliminares.....	103
4.2.1.1 Estudo Cinético .....	105
4.2.1.2 Estudo Preliminar da Adsorção de benzotiofeno em n-decano.....	106
4.3 IMPREGNAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	108
4.3.1 Impregnações preliminares com CuCl – MÉTODO A.....	108

4.3.2 Impregnação com $\text{CuCl}_2$ – MÉTODO B .....	112
4.3.3 Impregnação com $\text{CuCl}$ em solução de $\text{HCl}$ concentrado – MÉTODO C .....	113
4.3.4 Comparação entre os resultados obtidos pelos Métodos de Impregnação A, B e C e os carvões ativados sem impregnação .....	116
4.3.5 XPS dos carvões ativados modificados pelas impregnações preliminares .....	117
4.3.6 Técnica de impregnação proposta no estudo.....	120
4.3.7 Redução de $\text{Cu}^{2+}$ a $\text{Cu}^+$ .....	128
<b>4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES IMPREGNADOS.....</b>	<b>130</b>
4.4.1 Área superficial, tamanho e volume de poros para os carvões impregnados seguindo o Planejamento Experimental.....	131
4.4.1.1 Isoterma de Adsorção de Nitrogênio para os carvões ativados impregnados..	133
4.4.2 Difração de Raios X (DRX) para os carvões ativados impregnados .....	133
4.4.3 Fluorescência de Raios X (FRX) dos carvões ativados impregnados.....	136
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos carvões ativados impregnados .....	139
4.4.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) dos carvões ativados impregnados.....	142
4.4.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) dos carvões ativados impregnados.....	144
4.4.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) dos carvões ativados impregnados reduzidos.....	146
4.5 TESTES REALIZADOS COM $\text{PdCl}_2$ .....	147
4.6 TESTES ADSORÇÃO COM DIESEL COMERCIAL.....	150
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>152</b>
<b>6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>154</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>155</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A emissão de poluentes produzidos pela queima de combustíveis fósseis tem sido o foco de muitos pesquisadores pelo mundo. A grande preocupação se concentra na emissão de compostos sulfurosos emitidos pela queima de derivados do petróleo (YANG et al., 2007).

O óleo diesel é o combustível derivado do petróleo mais utilizado e caracteriza-se por uma matriz de hidrocarbonetos preferencialmente alifáticos (YAMAMOTO et al., 2007). O consumo de diesel no Brasil pode ser dividido nos setores de transporte, agropecuário e de transformação. Segundo o balanço energético realizado pelo Ministério de Minas e Energia em 2008, o formato da matriz de transporte brasileira é predominantemente rodoviária, e conseqüentemente, o derivado de petróleo mais utilizado no Brasil é o diesel.

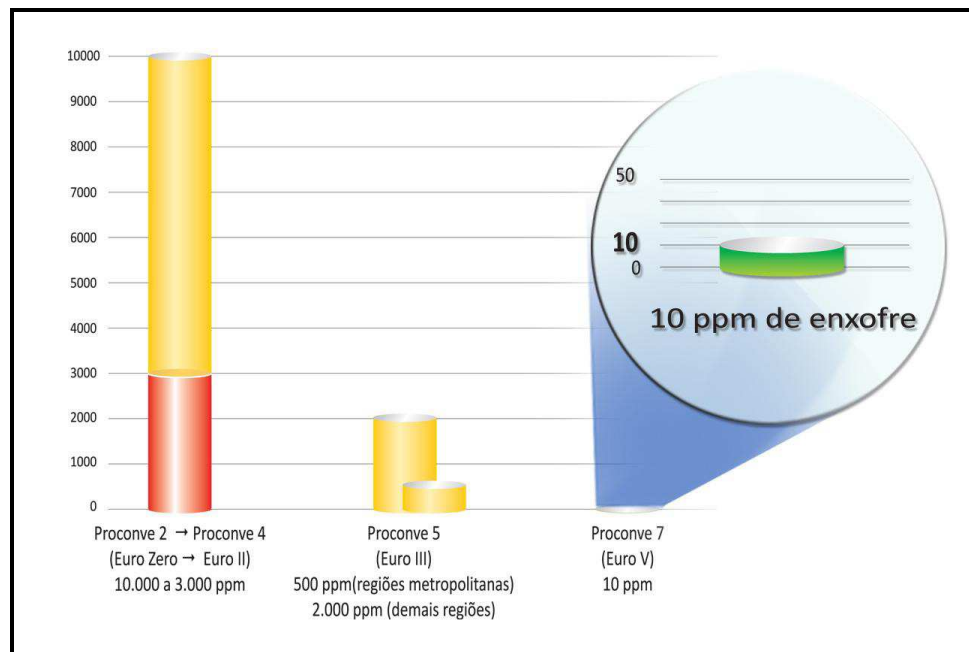
Um dos principais problemas da utilização do óleo diesel é o teor de enxofre nele contido, pois este elemento reagido com o oxigênio durante a combustão resulta em dióxido de enxofre, um dos maiores poluentes do ar (MUZIC et al., 2009). Este composto juntamente com óxido de nitrogênio (NOx) e monóxido de carbono são chamados de poluentes primários, pois são emitidos diretamente na atmosfera a partir de várias fontes. Segundo Inglezakis e Pouloupoulos (2006), estes poluentes reagem na atmosfera por meio da radiação ultravioleta da luz solar produzindo o *smog* fotoquímico, a chuva ácida, vários óxidos de compostos orgânicos, ozônio, entre outros. Por estes motivos existe a necessidade de desenvolver novas técnicas eficazes de dessulfurização.

O tratamento convencional de redução do teor de enxofre em combustíveis atualmente utilizado em refinarias é a Hidrodessulfurização. Segundo Bamufleh (2009) este processo, além de utilizar condições extremas de operação, como temperaturas de 320-380 °C, pressões que podem chegar a 7 MPa e catalisadores de CoMo ou NiMo, não consegue atingir isoladamente o nível tolerável de compostos de enxofre permitido pela nova legislação. No Brasil segundo a Resolução da ANP de 24 de dezembro de 2008, o teor de enxofre tolerável é de no máximo 50 ppm para frotas cativas de ônibus urbanos de alguns municípios e regiões metropolitanas a partir do ano 2009, e pelo



Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve 7) deve ser de 10 ppm para 2012.

O Proconve é um programa que se baseia em leis e tecnologias internacionais, mais especificamente no controle de emissões de veículos automotores da Europa; por isso suas fases são relacionadas às fases do programa europeu. Tais relações podem ser conferidas na Figura 01, na qual se observa que a última fase do programa nacional, o Proconve 7, equivale ao Euro V.



**FIGURA 01** - FASES DO PROCONVE RELACIONADAS ÀS FASES DO EURO.  
**FONTE:** VENTURA, 2009.

Além de problemas ambientais e respiratórios, a presença de compostos de enxofre no combustível acarreta na corrosão de equipamentos e redução do desempenho dos motores. Por estes motivos, novas tecnologias e alternativas são estudadas, a fim de se atingir as especificações sem alterar a qualidade do produto.

O desafio se concentra na utilização da adsorção para remover compostos de enxofre dos combustíveis líquidos, pois tal técnica pode ser realizada em condições atmosféricas de temperatura e pressão.

A dessulfurização por adsorção tem se tornado uma técnica promissora na redução de compostos de enxofre refratários à Hidrodessulfurização, pois apresenta

algumas vantagens, como ser capaz de reduzir o teor de enxofre a menos de 1 ppm e operar em condições ambientes sem o uso de  $H_2$  (ZHOU et al., 2009).

A Petrobras com o intuito de investir em pesquisas relacionadas a esta causa criou Redes Temáticas junto às Universidades. O presente estudo faz parte de um projeto de pesquisa inserido em uma Área Temática específica relacionada com a dessulfurização por adsorção.

A região do Paraná foi apontada como detentora de grandes carboníferas e possuidora de carvão ativado vegetal em grandes quantidades, ou seja, matéria-prima em abundância. Este adsorvente geralmente apresenta alta área superficial, possui suas propriedades químicas superficiais e a estrutura dos poros passíveis de serem modificadas e o custo de produção é relativamente baixo. Por estes motivos o presente trabalho foi orientado a utilizar o carvão ativado como adsorvente no estudo da adsorção de compostos de enxofre do diesel.

Como será descrito nas próximas seções existem técnicas de adsorção usando carvões ativados que atingem o teor de enxofre do diesel até limites aceitos pela Legislação. Tais trabalhos foram realizados com diferentes fontes de carvão ativado e óleo diesel processado a partir de petróleos com características diferentes dos nacionais; já este trabalho visa o emprego de matérias-primas da região para tratar óleo diesel nacional.

O objetivo principal deste estudo é desenvolver um carvão ativado modificado que melhore a capacidade adsortiva para compostos orgânicos de enxofre refratários, que dificilmente são retirados na Hidrodessulfurização. Para que esse objetivo seja atingido, algumas etapas devem ser cumpridas no decorrer do trabalho; tais etapas são apresentadas na sequência:

- a) levantamento e classificação de carvões ativados comerciais;
- b) caracterização física, química e estrutural dos carvões sem impregnação;
- c) estudo cinético preliminar e de equilíbrio de adsorção do enxofre em batelada dos carvões sem impregnação;
- d) modificação da estrutura do carvão ativado por impregnação com cobre;
- e) testes da capacidade adsortiva dos carvões impregnados;
- f) caracterização física, química e estrutural dos carvões impregnados;

g) modificação da estrutura do carvão ativado com paládio.

O texto apresentado está estruturado da seguinte forma:

- a) no Capítulo 2 é apresentada a Revisão Bibliográfica, na qual alguns conceitos importantes e trabalhos realizados na área de dessulfurização por adsorção serão abordados;
- b) no Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados na realização do presente estudo;
- c) no Capítulo 4 encontram-se os resultados e discussão de todos os experimentos e análises descritas no Capítulo no 3;
- d) no Capítulo 5 a conclusão do estudo é apresentada;
- e) no Capítulo 6 são feitas algumas sugestões para futuros trabalhos, e ;
- f) por fim, são listadas as referências utilizadas no decorrer deste trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção está dividida em oito partes, as quais foram expostas de maneira a fornecer base para o leitor entender os procedimentos a serem efetuados no projeto e conhecer as pesquisas que já foram desenvolvidas na área de dessulfurização por adsorção. Os temas que compõem esta seção são os que seguem:

- a) Óleo diesel;
- b) Compostos orgânicos de enxofre;
- c) Adsorção;
- d) Adsorventes;
- e) Impregnação
- f) Caracterização dos adsorventes;
- g) Estudo da cinética de adsorção;
- h) Tecnologias de dessulfurização;
- i) Dessulfurização por adsorção sobre um adsorvente sólido.

### 2.1 ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo e é constituído basicamente por hidrocarbonetos, ou seja, formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio (SPEIGHT, 2008, p. 98).

Speight (2008, p. 98) afirma que o óleo diesel combustível é um combustível destilado, que destila entre 180 e 380 °C. Pode ser utilizado para ignição por meio de compressão (carros, caminhões, e motores náuticos) e óleo leve para aquecimento em uso industrial e comercial.

A produção do diesel inicia-se na destilação atmosférica, na qual frações básicas para a produção deste derivado são obtidas: o óleo diesel leve e pesado. A estas frações podem ser agregadas outras como a nafta, o querosene e o gasóleo leve de vácuo resultando no produto conhecido como óleo diesel.

O diesel é o principal combustível utilizado na atualidade. O atual modelo energético brasileiro é apoiado principalmente no transporte de cargas em motores diesel, por via rodoviária, em detrimento do transporte ferroviário, fluvial ou cabotagem (CNT, 2008). A implantação de unidades de hidrotreatamento de diesel auxilia na redução do teor de enxofre, porém com a legislação ambiental cada vez mais restrita, outras soluções para tal problema precisam ser investigadas.

O processo atualmente utilizado para a remoção de enxofre do óleo diesel é a hidrodessulfuração (HDS), no qual  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$  é usado como catalisador. Esta técnica é altamente eficaz na remoção de tiois, sulfetos, e dissulfetos, porém apresenta baixa eficiência na remoção de derivados de tiofeno, os quais representam até 85 % do teor de enxofre do óleo diesel (LIU *et al.*, 2007). Além disso, segundo Song e Ma (2003) o resultado de um estudo cinético sugeriu que, para reduzir o nível de enxofre de 500 ppm para menos de 15 ppm usando a tecnologia HDS, o tamanho do reator deve ser triplicado.


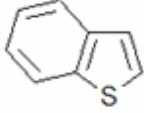
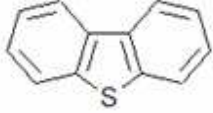
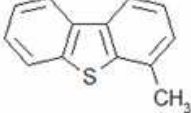
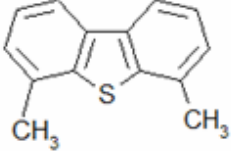
## 2.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE

Em quase todas as frações de destilação do óleo cru estão presentes compostos orgânicos de enxofre.

Na Figura 2, são apresentadas as estruturas moleculares de alguns dos compostos de enxofre presentes no óleo diesel, como tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno e 4,6- dimetildibenzotiofeno.

## 2.3 ADSORÇÃO

A adsorção ocorre quando uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido, e é definida como o enriquecimento de certo material ou o aumento da densidade do fluido na vizinhança de uma interface. Os termos adsorção e dessorção são utilizados para indicar a direção na qual o estado de equilíbrio foi atingido (ROUQUEROL e SING, 1999, p. 6). Alguns dos principais termos e propriedades associados à adsorção são apresentados na Tabela 01.

COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE	
 Tiofeno	 Benzotiofeno
 Dibenzotiofeno	 4 - Metildibenzotiofeno
 4,6 - Metildibenzotiofeno	

**FIGURA 02** - ESTRUTURA MOLECULAR DE ALGUNS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE.

**FONTE:** NIST, 2010. < <http://www.nist.gov/index.html> >

Os poros dos adsorventes são classificados pela International Union of Pure and Applied Chemistry como demonstra a Tabela 02. De acordo com Rouquerol e Sing (1999, p. 8), o tamanho dos poros é geralmente indicado como largura do poro, por exemplo, a distância disponível entre duas paredes opostas. Quando a geometria do adsorvente é bem definida o poro possui um tamanho preciso.

A adsorção ocorre pelas interações entre o sólido e as moléculas presentes na fase fluida. Segundo Figueiredo e Ribeiro (1987, p. 16) dois tipos de forças podem estar envolvida: quimissorção e fisissorção.

Adsorção física é um processo semelhante à condensação, envolvendo forças de van der Waals. Não há alteração química das moléculas adsorvidas, e o calor de adsorção é pequeno.

Adsorção química envolve a formação de ligações químicas, por isso, o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação.

**TABELA 01 - DEFINIÇÕES RELACIONADAS À ADSORÇÃO**

<b>Termo</b>	<b>Definição</b>
Adsorção	Enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial
Adsorbato	Substância no estado adsorvido
Adsorvivo	Substância na fase fluida capaz de ser adsorvida
Adsorvente	Material sólido no qual a adsorção ocorre
Quimissorção	Adsorção que envolve ligação química
Fisissorção	Adsorção que envolve ligação física
Capacidade de monocamada	Quantidade quimissorvida requerida para ocupar todos os sítios da superfície ou quantidade fisissorvida requerida para recobrir a superfície.
Cobertura superficial	Razão entre a quantidade da substância adsorvida e capacidade de monocamada.

**FONTE:** ROUQUEROL; SING, 1999, p. 6

**TABELA 02 - CLASSIFICAÇÃO DOS POROS DE ADSORVENTES SEGUNDO INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY**

<b>Termo</b>	<b>Definição</b>
Tamanho de poro	Largura do poro (diâmetro do poro cilíndrico ou distância entre paredes opostas)
Microporo	Poros com diâmetro interno menor que 2 nm
Mesoporo	Poros com diâmetro interno entre 2 nm e 50 nm
Macroporo	Poros com diâmetro interno maior que 50 nm

**FONTE:** ROUQUEROL e SING, 1999, p. 8

Na Tabela 03 pode-se observar uma comparação entre os dois tipos de adsorção.

**TABELA 03 - COMPARAÇÃO ENTRE ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA**

<b>Critério</b>	<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Adsorvente	Todos os sólidos	Alguns sólidos
Adsorvido	Todos os vapores	Alguns gases
Zona e temperatura	Baixa	Geralmente alta
Quantidade adsorvida pó unidade de massa	Alta	Baixa
Adsorção a baixa pressão	Baixa	Alta
Adsorção a alta pressão	Alta (tendendo ao infinito)	Ligeiro aumento
Especificidade	Baixa (toda a superfície disponível)	Alta (adsorção só em centros ativos)
Cobertura superficial	Camadas múltiplas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Calor de adsoção	Baixo	Alto
Energia de ativação	Baixa ( < Kcal/mol)	Alta

**FONTE:** FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987).

## 2.4 ADSORVENTES

A porosidade de um dado adsorvente é uma variável crítica do processo de adsorção. A eficiência do processo depende do comportamento do adsorvente tanto no equilíbrio quanto na cinética. Um bom sólido adsorvente é aquele que possui boa capacidade adsorviva e boa velocidade de adsorção.

Entre os sólidos mais utilizados na indústria o carvão ativado é um dos mais complexos, porém é o mais versátil porque possui uma área superficial e volume de microporos extremamente altos. Além de apresentar alta área superficial estudos prévios demonstram que este adsorvente possui propriedades químicas superficiais e a estrutura dos poros facilmente modificáveis, além do custo de produção ser relativamente baixo (ZHOU *et al.*, 2009).

Devido às características apresentadas anteriormente e a grande oferta na Região do Paraná resultante da presença de grandes carboníferas, o carvão ativado



será o adsorvente utilizado neste estudo. Na sequência serão fornecidas informações relativas à produção, aplicação, impregnação e caracterização deste adsorvente.

#### 2.4.1 Carvão ativado

O carvão ativado relaciona-se com a porosidade obtida em átomos de carbono. A matéria-prima para os carvões ativados são materiais carbonáceos como madeira, coque de petróleo, ossos, casca de coco e de frutas em geral. Sua produção envolve a preparação de material bruto, carbonização a baixas temperaturas e ativação.

Os métodos utilizados para a ativação do carvão são: físico e químico. Após o tratamento inicial, a ativação por gás (física) envolve primeiramente carbonização a 400-500 °C para eliminar o volume de materiais voláteis, e então, uma gaseificação parcial a 800-1000 °C para desenvolver a porosidade e área superficial. Um leve oxidante como CO<sub>2</sub> e vapor, ou gás de combustão, é utilizado na etapa da gaseificação porque a taxa de reação superficial é muito menor do que a taxa de difusão no poro, assim, assegura-se o desenvolvimento uniforme de poros através do carvão (YANG, 2003, p. 79). A ativação é geralmente processada em leitos fixos, porém recentemente leitos fluidizados também têm sido utilizados. O outro processo de ativação também utilizado comercialmente depende da ação de aditivos inorgânicos para desintegrar e desidratar os materiais celulósicos e, simultaneamente, prevenir a contração durante a carbonização. Este processo é chamado de ativação química e nele não se faz necessária a pré-carbonização (YANG, 2003, p. 80).

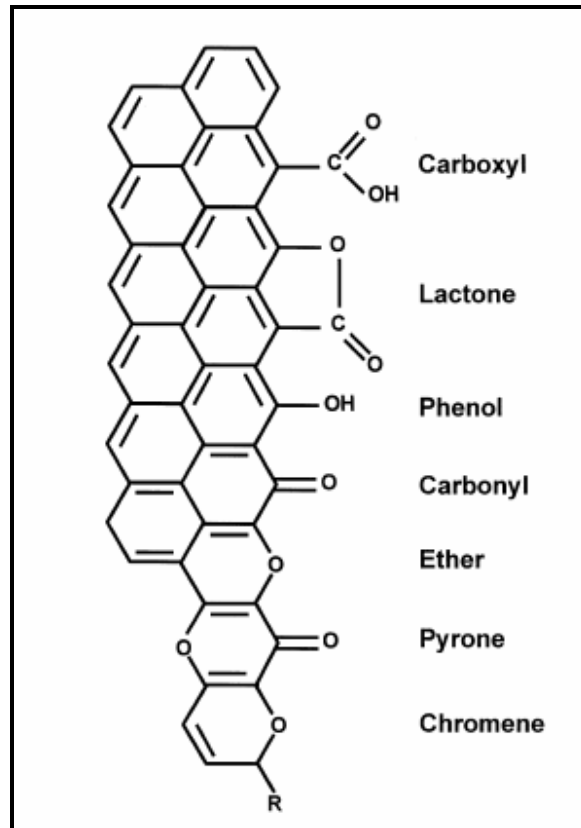
Os carvões ativados são caracterizados por uma grande área superficial entre 300~4000 m<sup>2</sup>/g. Várias classes de carvão ativado são comercializadas dependendo de suas aplicações. Para utilização em fase líquida o diâmetro de poro deve ser no mínimo de 30 Å, já os poros para carvões utilizados em fase gasosa estão geralmente em uma faixa de 10 a 25 Å de diâmetro. A necessidade de poros maiores para a fase líquida é devido ao grande tamanho dos adsorbatos dissolvidos e a difusão em líquidos ser mais lenta do que em gases para moléculas de mesmo tamanho.

Nas carboníferas, o número de iodo e o número de melação, são algumas das análises utilizadas para caracterizar os carvões ativados comerciais. Tais técnicas serão brevemente descritas na sequência de acordo com Yang (2003, p. 83):

a) Número de Iodo: é definido como a quantidade de iodo (em miligramas) adsorvido por grama de carvão pulverizado, de uma solução aquosa de iodo 0,02N (ASTM D4607-94). O iodo está na forma  $I_2$ , com uma pequena quantidade do ânion  $I_3^-$ . O número de iodo típico de carvão ativado é 900, com valores maiores que 1000 para melhores classificações de carvão. É considerado aproximadamente igual ao volume total de poros.

b) Número de Melaço: é calculado a partir da razão entre a densidade óptica do filtrado de uma solução de melaço tratada com um carvão ativado padrão e outra tratada com o carvão ativado que está sendo testado.

Em carvões de origem vegetal, de acordo com os parâmetros de processo de carbonização (temperatura, pressão, tipo de atmosfera, taxas de fluxo), os devidos compostos lignocelulósicos podem não ser totalmente degradados, gerando resíduos destes. Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006, p. 183) citam que os grupos químicos mais encontrados em carvões ativados de origem vegetal podem ter classes químicas distintas, tais como: Carboxila, lactona, fenólico, carbonila, éter, pirona, cromeno, as quais podem ser visualizadas na Figura 03. Os vários tipos de grupos de oxigênio encontrados na superfície de carvões ocorrem devido à eletronegatividade deste átomo, que possuem momento de dipolo e a sua presença tem singular influência nos sistemas adsorptivos em solução, em particular, o de pequenas moléculas em água onde são competitivamente adsorvidas em sítios da superfície complexa de oxigênio.



**FIGURA 03** - ALGUNS GRUPOS FUNCIONAIS DO OXIGÊNIO PRESENTES NA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVADO.

**FONTE:** Adaptado de RODRIGUEZ-REINOSO E MOLINA-SABINO, 1998.

#### 2.4.2 Carvão ativado modificado

O carvão ativado possui grande capacidade e versatilidade de adsorver determinados materiais tanto na fase líquida quanto gasosa, apesar disso, existem limitações. Um exemplo disso é que a adsorção de gases tóxicos com baixa massa molecular, baixo ponto de ebulição e notável polaridade não é possível em carvões ativados convencionais, pois a retenção do adsorbato é extremamente limitada (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006, p. 444).

Segundo Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006, p. 445), o recurso da impregnação de carvão ativado é utilizado para superar as limitações citadas anteriormente. Os carvões impregnados oferecem maiores capacidades como a otimização de propriedades existentes no carvão ativado, disponibilização de grande área superficial interna, na qual a superfície do carvão é substituída pela superfície do outro material.

A impregnação pode agir como bloqueio da porosidade funcional, por este motivo deve-se tomar cuidado na utilização deste processo. Isto pode ser verificado empregando-se técnicas de adsorção ou calorimétricas.

Neste estudo a impregnação será efetuada com metais de transição, os quais podem reter o enxofre contido no diesel, pois possuem elétrons disponíveis para realizar ligações com os compostos de enxofre.

## 2.5 IMPREGNAÇÃO

A impregnação na literatura está ligada na maioria dos casos à modificação de um catalisador, resultando em dois componentes, um ativo e um suporte. O foco deste estudo não é o de usar o carvão ativado apenas como um suporte, a proposta está em utilizar sua superfície porosa para a adsorção física e as porções impregnadas para a adsorção química. Porém, como as técnicas de impregnação são as mesmas descritas para suportes e adsorventes, elas serão apresentadas aqui muitas vezes com os termos suporte e catalisador.

A demanda por catalisadores sólidos vem aumentando consideravelmente, principalmente aqueles que apresentam alta resistência mecânica, alta resistência ao atrito, grande volumes de poros, estabilidade térmica, elevada área superficial ativa por unidade de volume, e boa acessibilidade dessas áreas por reagentes. Difícilmente se atinge todas essas características com o componente cataliticamente ativo sozinho. Por isso, muitos catalisadores sólidos contêm dois componentes, sendo um ativo e um suporte. Este último define a forma e determina a área superficial externa, a resistência mecânica e a estrutura de poros. Geralmente, o componente cataliticamente ativo tem de ser aplicado na forma de uma fina camada sobre a superfície do suporte, e a distribuição dentro do catalisador dependerá das condições nas quais o catalisador será aplicado (REGALBUTO, 2007, p.342).

Segundo Figueiredo e Ribeiro (1987, p. 25-31), as bases teóricas da preparação dos catalisadores vêm sendo estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje uma ciência. A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias, cuja ordenação e

condições operatórias diferem conforme se trata de um catalisador mássico ou de um catalisador suportado. Sabe-se que um catalisador mássico é aquele no qual todo volume é a fase ativa, ou seja, não há diferença entre a natureza química da superfície e o interior do sólido. Já o catalisador suportado é aquele em que a fase ativa é dispersa sobre um material usualmente inerte e poroso.

De acordo com Regalbuto (2007, p. 376-377) a impregnação dos catalisadores é feita pela adsorção de uma solução de um catalisador ativo na superfície do suporte. A razão para se utilizar materiais como suporte é que em muitos casos o material catalítico ativo, o precursor, é um metal caro (por exemplo, Pt, Pd, Rh, Au), os quais precisam ser utilizados moderadamente. Isto pode ser conseguido utilizando-se catalisadores suportados, nos quais o metal ativo ou o óxido metálico são dispersos em um suporte sólido poroso com alta área superficial com estrutura e forma pré-definidas. Portanto, a fração mássica do catalisador ativo pode ser baixa. A preparação do catalisador suportado representa claramente um desafio para a etapa de produção, como por exemplo, a dificuldade de distribuir uma quantidade de metal mantendo alta área superficial, além de obter um catalisador estável com alta atividade e seletividade.

### 2.4.3 Métodos de impregnação

A técnica de impregnar um componente ativo em um suporte inativo é freqüentemente o método mais simples para produzir um catalisador ou adsorvente. Entretanto, complicações aparecem mesmo em métodos simples de preparação.

Segundo Emmett (1954, p. 318), na catálise, a impregnação de um suporte envolve normalmente o uso de misturas solúveis do constituinte desejado em um líquido, o qual geralmente é água. Impregnação por solução pode ser feita tanto em suportes com poros secos quanto em precipitados úmidos ou géis. No caso de suportes secos pode-se usar um material em pó ou granular. Um suporte granular é geralmente preferido, uma vez que elimina a peletização ou extrusão do catalisador acabado.

A seguir são apresentados os métodos de impregnação em catalisadores descritos por Emmett (1954, p. 318-320):

- a) **Impregnação de suportes granulares.** Em sua forma mais simples este método de preparo de catalisador pode envolver os seguintes passos: (1)

evacuar o suporte, (2) contato do suporte com a solução de impregnação, (3) remoção da solução em excesso, (4) secagem e (5) ativação e calcinação. Frequentemente faz-se necessário adicionar as etapas de precipitação e lavagem antes ou após a secagem.

- b) **Impregnação de suportes pulverizados.** O catalisador pulverizado pode ser impregnado de uma maneira inteiramente análoga à descrita para suporte granular, com as etapas adicionais de peletização ou de extrusão, a partir das partículas finais.
- c) **Impregnação em Fase Vapor.** Sob certas circunstâncias, o método mais simples de preparar um catalisador tendo o desejado grau de pureza é o de depositar o material ativo no suporte a partir de uma fonte vaporizada.

De acordo com Weitkamp et al. (2008, p. 1230-1231), a impregnação é um método de preparação do catalisador por deposição, pois consiste no contato do sólido com uma solução líquida contendo os componentes a serem depositados na superfície. Durante a impregnação diferentes processos podem ocorrer, como:

- a) Adsorção seletiva de espécies por forças de van der Waals ou ligações de H;
- b) Troca iônica;
- c) Polimerização/despolimerização de espécies ligadas a superfície;
- d) Dissolução parcial da superfície do sólido.

Segundo os autores a impregnação pode ser dividida em pelo menos sete métodos diferentes:

- a) **Impregnação com solução em excesso.** Neste método a quantidade depositada depende da razão sólido/líquido. A deposição ocorre de maneira lenta, fato que requer muitas horas ou até mesmo dias. Pode ocorrer perda de área superficial, pois a deposição acarreta em reestruturação da superfície. O excesso de líquido é eliminado por evaporação ou secagem.
- b) **Impregnação seca.** A quantidade do componente a ser introduzido deve corresponder ao volume dos poros do suporte, e ao final não deverá haver solução residual. Este método é indicado para deposição de espécies que ficarão fracamente ligadas à superfície do suporte.

- c) **Impregnação por molhamento incipiente.** Possui procedimento similar à impregnação seca, porém o volume da solução é determinado empiricamente. Os autores ressaltam que o procedimento consiste em colocar o suporte previamente seco em contato com uma solução contendo o precursor, e que geralmente, o volume da solução  $V$  deve ser igual ao volume do poro  $V_{PT}$ , e por isso ao final da operação nenhum excesso de solução é vista fora dos poros. Este conceito também é citado por Figueiredo e Ribeiro (1987, p. 57), os quais afirmam que o volume da solução  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) deve ser calculado como o volume de poros por massa de suporte  $V_P$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) multiplicado pela massa do suporte  $m$  (g), ou seja,  $V = V_P \cdot m$ .
- d) **Deposição por reação seletiva com a superfície do suporte.** O sólido é colocado em contato com excesso de solução por um tempo definido, e então o excesso do líquido é removido. O objetivo é realizar ligações fortes com a superfície.
- e) **Impregnação por percolação.** O adsorvente passa por uma troca iônica, sendo percolada pela solução de impregnação em um leito. Há muita similaridade entre este método e o de impregnação com excesso de solução, a sua vantagem é que atinge rapidamente o equilíbrio e o efluente pode ser analisado sem interrupção do processo.
- f) **Co-impregnação.** Neste método dois ou mais componentes são introduzidos ao sólido em um mesmo passo.
- g) **Impregnação sucessiva.** Dois ou mais componentes são introduzidos ao sólido sequencialmente. Secagens são realizadas entre as impregnações. Para a segunda impregnação as propriedades a serem consideradas são aquelas do sólido obtido após a impregnação prévia.

No que se refere à impregnação de sais em monocamada, Yang (2003, p. 193-194) afirma que existem duas maneiras gerais para dispersar sais em monocamada ou quase monocamada nos poros dos suportes: dispersão térmica de monocamada e impregnação por molhamento incipiente.

A dispersão térmica de monocamada envolve a mistura do sal ou óxido metálico com um substrato a uma razão pré determinada. Esta razão é determinada pela

quantidade de sal que é requerida para recobrir a monocamada na superfície do substrato, assumindo um empacotamento bidimensional hexagonal. A área superficial B.E.T. é primeiramente medida, após o sal ser dividido e o substrato estar totalmente misturado, ele é aquecido até uma temperatura entre a temperatura Tammann e o ponto de fusão do sal. A temperatura Tammann é ponto no qual o cristal começa a se tornar maleável, e isto corresponde a aproximadamente  $\frac{1}{2} T_m$ , onde  $T_m$  é o ponto de fusão em temperatura absoluta. Se a temperatura é muito baixa, a dispersão pode ser feita durante um longo tempo. Altas temperaturas de dispersão podem causar a oxidação do metal ou a reação com o substrato, e potencializar a desativação do adsorvente.

Dispersão térmica de monocamada requer o uso de pós finos completamente misturados. Portanto, quando o uso do adsorvente for na forma de pellets, a peletização se faz necessária. Uma vantagem desta técnica é que sais que são insolúveis em água podem ser dispersos diretamente, como no caso do CuCl, um sal muito importante. Esta técnica é favorável para experimentos laboratoriais.

A segunda técnica envolve a impregnação por molhamento incipiente, a qual é usada para a preparação de catalisadores em escala industrial e é muito parecida com a técnica para impregnação de suportes granulares de Emmet (1954. p.318). Esta técnica envolve o preparo da solução do sal a ser disperso. A solução é então misturada com o substrato, e então, absorvida por ele durante o molhamento. Após a estrutura de poros do substrato ter sido embebida pela solução que contém o sal, a amostra é aquecida para remover o solvente. Deve-se tomar cuidado no momento da escolha do solvente. Primeiramente o sal precisa ser suficientemente solúvel neste solvente para permitir que uma quantidade mínima de sal seja dissolvida no volume da solução e seja embebido pelos poros do substrato. Além disso, o solvente precisa ser capaz de molhar a superfície do substrato.

#### 2.4.4 Secagem

A secagem que segue à impregnação é geralmente realizada entre 50 e 250 °C, o que ocasiona a evaporação do solvente líquido. A solução líquida é transportada por



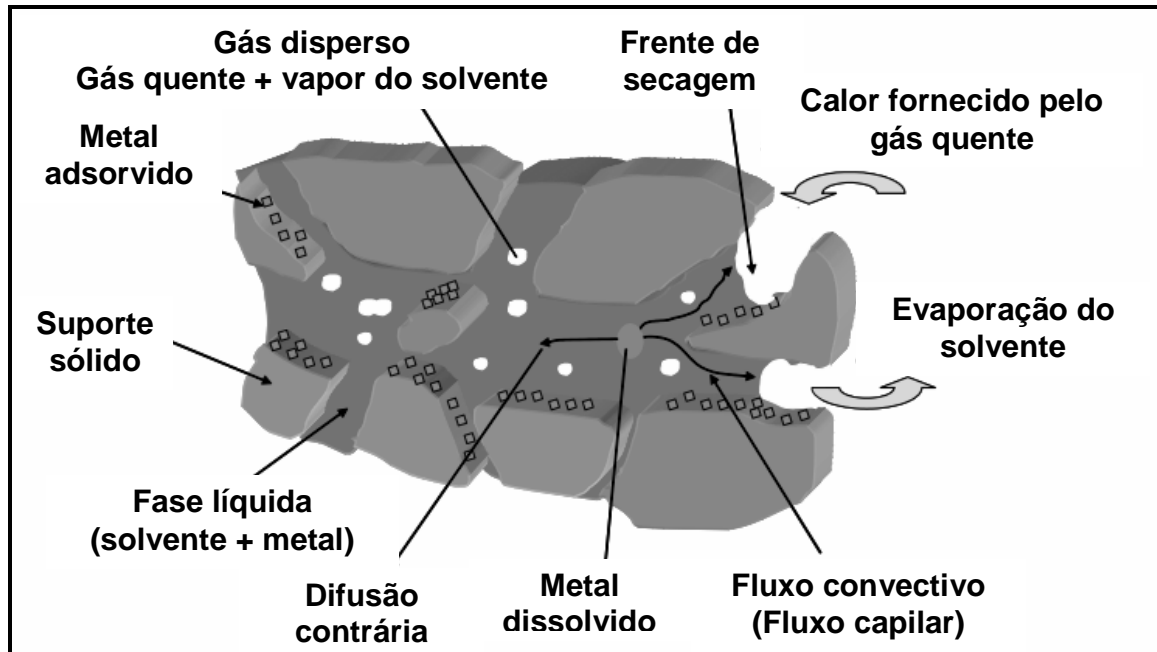
fluxo capilar e difusão até a superfície externa do suporte, e o precursor pode ser redistribuído pelo fenômeno de adsorção/dessorção (NEIMARK; KHEIFEZ; FENELOV, 1981, citados por Regabulto, 2007).

De acordo com Lekhal, Glasser e Khinast (2001), o processo de secagem envolve três etapas, sendo um período de pré-aquecimento, outro de taxa constante e um período de queda da taxa. No primeiro período, o suporte é aquecido por uma secagem média, sendo que a razão de vaporização do líquido na superfície do suporte e a taxa de secagem aumentam com o aumento da temperatura. Durante o período de taxa constante o vapor é removido da superfície do suporte. Nesta etapa o fluxo capilar é suficiente para manter a superfície saturada e a taxa de secagem depende da taxa de transferência de calor para a superfície (KOWALSKI, 2000). A temperatura do suporte úmido é constante e é conhecida como temperatura de bulbo úmido. Durante as primeiras duas etapas, o metal dissolvido no líquido é transportado por difusão e convecção líquida. O período de queda da taxa inicia-se quando o transporte da mistura dentro suporte não é suficiente para manter a superfície saturada, e como consequência observa-se uma queda na taxa de secagem e partes próximas da superfície do suporte começam a aparecer; neste momento a temperatura do suporte eleva-se. Uma frente de secagem é desenvolvida e a vaporização inicia-se dentro do sólido. Neste caso, o fluxo convectivo do vapor é dominante no transporte da mistura, e o transporte convectivo do metal na fase líquida é irrisório.

Segundo Morbidelli, Gavriilidis e Varma (2001) o perfil de um metal específico é geralmente obtido na impregnação seguida pelo passo da secagem, o qual não pretende modificar o perfil do metal ativado. Porém, como explica Regabulto (2007, p. 380) raramente o perfil do metal não se modifica, pois o metal pode ser redistribuído durante a etapa de secagem. Esta migração do metal após a etapa de impregnação pode ter consequências significativas, pois um perfil de metal indesejado pode levar à diminuição da atividade e seletividade do material em questão.

A redistribuição do metal ativo no suporte é regido por vários processos físicos e químicos. Os mais importantes, que determinam o perfil metálico final, são (1) adsorção do metal no suporte, (2) transporte do solvente, (3) transporte de várias espécies

dissolvidas no solvente, (4) transporte de calor, e (5) transferência de massa e de calor na superfície da partícula do suporte (Figura 4).



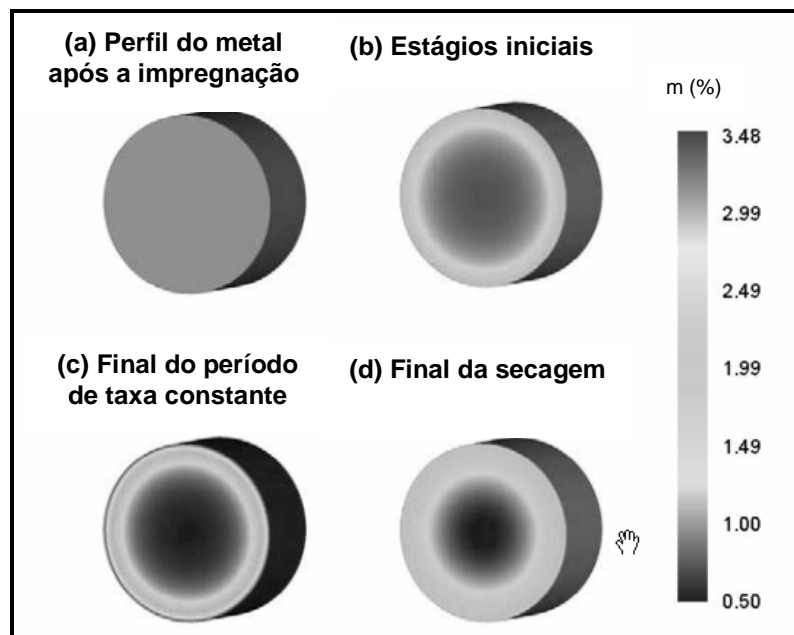
**FIGURA 04** - MECANISMO DE TRANSPORTE DURANTE A SECAGEM DE CATALISADORES SUPTADOS.

**FONTE:** Adaptado de REGALBUTO (2007, p. 381)

Durante a secagem, parte do metal é adsorvido na superfície do suporte sólido, enquanto outra parte permanece na solução preenchendo os poros. O metal dissolvido na fase líquida é o objeto de migração durante a secagem. A migração do metal na fase líquida é controlada pelo fluxo de convecção do solvente e a difusão contrária, sendo que o primeiro transporta o metal dissolvido para a superfície externa do suporte e a segunda atua na direção oposta.

A Figura 5 mostra a variação do perfil do metal durante a secagem, como resultado destes dois fenômenos citados. O fluxo convectivo é um resultado de forças capilares, as quais se desenvolvem conforme o solvente líquido vaporiza. Em cada poro, há a formação de um menisco, forçando o solvente líquido ao fluxo dos poros grandes até os pequenos presentes na superfície externa (fluxo capilar é inversamente proporcional à porosidade). Portanto, na fase inicial da secagem, o metal se concentra na superfície externa do suporte como mostra a Figura 5b. A concentração do metal se mantém na superfície externa, até atingir um máximo no final do período de taxa

constante (Figura 5c). O fluxo de convecção é reduzido (em alguns casos, pode cessar completamente) durante o período de queda, como o teor de umidade se aproxima de zero e a difusão torna-se o mecanismo de transporte. Durante esta última fase de secagem, a concentração do metal na parte externa diminui, pois a difusão contrária transporta a maior parte do catalisador de volta para o centro da partícula (Figura 05d)(REGALBUTO, 2007, p. 384-385).



**FIGURA 05** - VARIAÇÃO DO PERFIL DE METAL DURANTE A SECAGEM NO CASO DE ADSORÇÃO MODERADA FORTE SEGUNDO LEKHAL ET AL. (2001). A concentração de metais em massa (%) em um determinado ponto é expresso em gramas de metal total (metal dissolvido em solução líquida, mais metal adsorvido no suporte sólido) por grama de suporte sólido.

**FONTE:** Adaptado de REGALBUTO, 2007, p. 385.

#### 2.4.5 Lavagem

De acordo com Emmett (1954, p. 321-322), o objetivo da lavagem na impregnação é primeiramente remover impurezas do catalisador. Por esta razão muitos catalisadores impregnados não necessitam ser lavados, pois o material depositado na superfície é apenas o desejado. Quando um composto não desejado se encontra na superfície do catalisador, este é lavado até que a concentração do contaminante atinja um limite especificado.

#### 2.4.6 Impregnação com Cloreto de Cobre

Existem muitos estudos publicados que utilizaram Sais de Cobre para impregnar sólidos. Alguns resumos de trabalhos são apresentados na Tabela 04 junto aos seus respectivos autores.

**TABELA 04** - RESUMOS DE ESTUDOS QUE UTILIZARAM SAIS DE COBRE NA IMPREGNAÇÃO DE ADSORVENTES. Continua

Autor	Resumo do trabalho
TAMON, KIMATURA, OKAZAKI (1996)	Impregnaram carvão ativado com haletos metálicos para remover CO de processos gasosos. No estudo foi concluído que a impregnação de PdCl <sub>2</sub> ou CuCl aumentou efetivamente a adsorção de CO, sendo que para o primeiro sal o aumento em relação ao carvão sem impregnação foi de oito vezes e para o segundo doze vezes.
LEOFANTI ET AL. (2000)	Neste estudo alumina foi preparada em contato com uma solução aquosa de CuCl <sub>2</sub> . 2 H <sub>2</sub> O seguindo o método de molhamento incipiente. As amostras resultantes continham 0,25; 0,5; 1,4; 2,3; 4,6 e 9,0 % de Cobre em massa. Tais amostras foram caracterizadas por espectroscopia UV-vis, testes de solubilidade, EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica), e XRD (Difração de Raios X).
KIM e YIE (2005)	Estudaram as características da adsorção de metilmercaptanos em carvão ativado puro e carvão ativado impregnado com cloreto de cobre utilizando o método de adsorção em leito fixo. O carvão impregnado apresentou significativo aumento na capacidade de adsorção do metilmercaptano, mesmo com a impregnação resultando em redução da microporosidade.

**TABELA 04 - RESUMOS DE ESTUDOS QUE UTILIZARAM SAIS DE COBRE NA IMPREGNAÇÃO DE ADSORVENTES.** Continuação

Autor	Resumo do trabalho
WANG ET AL. (2006)	Impregnaram fibras de carvão ativado com solução de cloretos metálicos ( $MgCl_2$ , $MnCl_2$ , $CoCl_2$ , $CuCl_2$ e $NiCl_2$ ). As capacidades de adsorção para $SO_2$ foram medidas em um leito fixo tubular com modelo de gases de combustão. A maior capacidade adsortiva foi apresentada pelo carvão ativado impregnado com Cobalto, fato atribuído a sua alta quantidade de sítios ativos.
HUANG, CHEN, CHU (2006)	Investigaram o efeito da umidade na adsorção de $H_2S$ por carvão ativado impregnado com nitrato de cobre. Eles avaliaram que a capacidade de adsorção do $H_2S$ aumentou com o aumento do teor de cobre no carvão ativado, e que, além disso, a umidade influencia negativamente na adsorção do gás. Eles levantaram que a causa pode ser pela competição entre a adsorção da $H_2O$ e do $H_2S$ .
WANG e YANG (2007)	Realizaram um estudo com carvão ativado impregnado com $CuCl$ , $PdCl_2$ e Paládio metálico para a dessulfurização de um combustível modelo para a adsorção seletiva de moléculas tiofênicas. Em seus resultados observaram que a capacidade adsortiva seletiva a compostos de enxofre foi maior para o $PdCl_2$ do que para $CuCl$ e $Pd^0$ .

**TABELA 04 - RESUMOS DE ESTUDOS QUE UTILIZARAM SAIS DE COBRE NA IMPREGNAÇÃO DE ADSORVENTES.** Continuação

Autor	Resumo do trabalho
BAEZA ET AL. (2007)	<p>Neste estudo o cobre suportado em zircônia foi obtido pela impregnação de óxido de zircônia com uma solução aquosa de nitrato de cobre, a fim de resultar em concentrações de cobre suportado entre 1 % e 6%. Antes da utilização os carvões impregnados foram submetidos a tratamentos para gerar espécies de <math>\text{Cu}^{1+}</math>. O objetivo do estudo foi a adsorção de tiofeno de uma mistura binária de 2000 ppm de tiofeno em octano. Os resultados mostraram que a capacidade adsortiva do cobre em zircônia em relação ao tiofeno aumenta conforme a concentração de cobre na superfície aumenta, atingindo um máximo na concentração de 3 % de cobre. A capacidade de adsorção também foi influenciada pelo tratamento utilizado na redução do cobre, sendo o melhor caso quando da utilização de fluxo de <math>\text{N}_2</math> a 90 °C.</p>
XIAO ET AL. (2008)	<p>Este estudo envolveu a investigação da adsorção de benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT) em carvões ativados impregnados com metais de transição e zeólitas Y trocadas ionicamente com os mesmos metais. Os carvões foram preparados pela impregnação em solução aquosa de 0,1 M do nitrato dos metais (<math>\text{AgNO}_3</math>, <math>\text{Cu}(\text{NO}_3)_2</math>, <math>\text{Ni}(\text{NO}_3)_2</math>, <math>\text{Zn}(\text{NO}_3)_2</math> ou <math>\text{Fe}(\text{NO}_3)_3</math>).</p> <p>Suas conclusões quanto ao carvão ativado foram que a maior quantidade de BT e DBT foi adsorvida pelo <math>\text{Ag}^I/\text{AC}</math>, enquanto que a menor foi para o <math>\text{Fe}^{III}/\text{AC}</math>. Os demais adsorventes obtiveram desempenho melhor do que o carvão ativado original.</p>

**TABELA 04 - RESUMOS DE ESTUDOS QUE UTILIZARAM SAIS DE COBRE NA IMPREGNAÇÃO DE ADSORVENTES**  
Conclusão

Autor	Resumo do trabalho
MA ET AL. (2010)	Sintetizaram carvões ativados impregnados com cobre para a adsorção de CO. O preparo dos carvões se deu pelo contato do carvão ativado com uma solução aquosa de $\text{CuCl}_2$ isoladamente ou uma mistura de $\text{CuCl}_2$ e carboxilato de cobre - $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OO})_2$ ou $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ . As amostras foram pré-ativadas entre $120\text{ }^\circ\text{C}$ e $330\text{ }^\circ\text{C}$ em $\text{N}_2$ , CO ou atmosfera redutora. Os resultados apontam que o carvão ativado preparado com $\text{CuCl}_2$ ou com a mistura de $\text{CuCl}_2$ e $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OO})_2$ apresentaram menor capacidade de adsorção do CO, possivelmente resultado da redução parcial de íons cúpricos a íons cuprosos. Somente os íons cúpricos suportados em carvão ativado ou zeólita Y por impregnação de $\text{CuCl}_2$ e $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ podem ser reduzidos completamente a íons cuprosos após a pré-ativação.

Pode-se se perceber que para a maioria dos estudos os adsorventes impregnados com cobre apresentaram melhora na capacidade adsortiva, fato que coloca o cobre como um metal de transição muito utilizado na adsorção e que apresenta resultados satisfatórios.

#### 2.4.7 Impregnação com sais insolúveis em água

Yang (2003. p. 194) ressalta a existência de sais insolúveis em água que são importantes na impregnação de suportes e exemplifica com os sais cuprosos ( $\text{Cu}^+$ ), mais especificamente com o  $\text{CuCl}$ . O autor afirma que a técnica mais prática para a preparação de uma monocamada de  $\text{CuCl}$  é por um processo de dois passos: impregnação por molhamento incipiente do  $\text{CuCl}_2$  seguido pela redução a  $\text{CuCl}$ . Neste processo podem-se aplicar outros sais de cobre que são solúveis em água. Porém,

atenção deve ser dada para a impregnação direta com CuCl, a qual pode ser efetuada de duas maneiras: usando soluções ácidas ou básicas ou dissolvendo o CuCl com a ajuda de cloreto de amônio.

Geralmente sais de cobre são solúveis em soluções ácidas ou básicas. Portanto, os poros do suporte poderiam ser impregnados com CuCl diretamente, por exemplo, seguindo o procedimento do Hirai et al. (1986), Tamon et al. (1996), os quais impregnaram CuCl em carvão ativado usando uma solução de HCl 1N. O adsorvente resultante não é totalmente recoberto pelo CuCl, e a superfície descoberta do carbono irá participar na adsorção de misturas gasosas. Segundo Yang (2003, p. 195) apesar da lavagem não ser mencionada por Hirai et al. (1986), o CuCl carregado em suas amostras estava bem abaixo da quantidade para uma cobertura de monocamada. Um procedimento similar foi empregado por Yokoe et al. (1987). Em seu trabalho, tanto carvão ativado quanto alumina ativada foram usados como suportes. Antes da alumina ativada ser impregnada, ela foi colocada em contato com uma solução de hidrocarbonetos seguida pela carbonização em nitrogênio, sendo que uma camada de carbono (1-3 % em massa) foi depositada. Presumivelmente, o substrato de carbono forneceu um ambiente redutor que ajudou a manter o CuCl no estado reduzido.

CuCl / alumina ativada e CuCl / carvão ativado vêm sendo usados comercialmente para a separação e recuperação de CO usando adsorção por oscilação de pressão (Golden et al., 1992; Kumar et al., 1993; Golden et al., 1998, citados por YANG, 2003). Estes adsorventes foram preparados por impregnação do suporte com uma solução aquosa do composto cúprico com o auxílio de um dispersante (Golden et al., 1992). O dispersante utilizado foi o cloreto de amônio, o qual estabiliza Cu<sup>+</sup> e não é decomposto. O solvente foi subsequentemente removido por aquecimento em uma atmosfera inerte a uma temperatura elevada (por exemplo, 200 °C). Para o carvão ativado, a etapa de pré-oxidação foi considerada facilitadora para a dispersão do CuCl. A introdução de grupos óxidos por oxidação aumenta as interações com água, ou molhabilidade, o que melhorou a adsorção de sais de cobre e sua dispersão.



## 2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

O conhecimento das propriedades estruturais, físicas e químicas de um adsorvente tem uma grande importância prática, dado que a dimensão das partículas e porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos.

A seguir alguns ensaios de caracterização de adsorventes que serão utilizados neste projeto são apresentados, como o Método B.E.T, o qual é utilizado para medir a área específica do adsorvente, Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), método que fornece imagens da estrutura e morfologia de adsorventes sólidos, Difração de Raio X (DRX), utilizado para determinar a estrutura cristalina, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS), o qual indica elementos distribuídos em um adsorvente e também auxilia na análise da estrutura e composição da superfície de compostos químicos, e a Fluorescência de Raio X (FRX), método que identifica a composição química da amostra.

### 2.4.8 Método B.E.T. (Método Brunauer-Emmett-Teller)

O cálculo da área superficial interna dos adsorventes utiliza a isoterma de adsorção de B.E.T., a qual é utilizada frequentemente como uma medida para descrever o grau de desenvolvimento dos poros.

O método baseia-se na adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K na superfície do adsorvente. A adsorção é proporcional ao aumento da pressão e aos sítios ativos vazios, já a dessorção é proporcional ao número de sítios ocupados e à redução da pressão.

Essencialmente o Método B.E.T. corresponde à extensão da isoterma de Langmuir para a adsorção de multicamadas. Durante a análise quando a pressão do gás aumenta, ocorre a formação de multicamadas nas zonas já recobertas antes de ocorrer a formação de uma monocamada correspondente ao recobrimento total. Apesar de métodos mais sofisticados terem sido desenvolvidos, o Método B.E.T. continua sendo o método padrão, e amplamente utilizado na caracterização de muitos adsorventes (GAUDEN et al., 2010).

A área superficial,  $a_{BET}$ , é obtida através de  $n_m$  (número de mols de soluto por grama de sólido necessários para formar a monocamada sob a superfície), assumindo um valor para a área ( $\sigma$ ) ocupada por cada molécula do adsorbato (isto é, área molecular seccional efetiva) na monocamada completa (WEITKAMP et al., 2008, p. 723). Assim,

$$a_{BET} = n_m \cdot L \cdot \sigma \quad \text{Equação 01}$$

onde L é a constante de Avogadro.

Por várias razões, o nitrogênio (a 77 K) é geralmente considerado o adsorbato mais conveniente para a determinação da área superficial de sólidos não-porosos, macroporosos ou mesoporosos. Depois do primeiro trabalho de Emmett e Brunauer, assume-se que a monocamada de nitrogênio seja empacotada no seu estado líquido a 77 K, resultando assim  $\sigma_{N_2} = 0,162 \text{ nm}^2$ . Com este valor inserido na Eq. (1), é possível avaliar a área B.E.T. do nitrogênio a partir do  $n_m$ . Entretanto, desde que as interações superficiais de nitrogênio dependem da estrutura do adsorvente, algumas variações na  $\sigma_N$  devem ser esperadas (WEITKAMP et al., 2008, p 725).

A fim de determinar se a modificação oxidativa da superfície do carvão modifica a estrutura superficial do adsorvente Zhou, Maa e Song (2009) realizaram a caracterização física e estrutural do carvão. Neste estudo a estrutura dos poros foi caracterizada pela adsorção/dessorção de Nitrogênio a 77 K, e o modelo B.E.T. foi utilizado para determinar a área superficial e volume do poro. Com os resultados do método B.E.T. puderam concluir que a área superficial dos carvões diminuíram após a modificação.

#### 2.4.9 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é muito importante, pois permite entender as correlações da microestrutura e prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas (MALISKA, 2008).

A Microscopia Eletrônica fornece imagens da estrutura e morfologia de adsorventes sólidos em resoluções espaciais que vão desde o nível micrométrico até escalas atômicas. Isso pode ser alcançado pela exposição das espécies dos adsorventes sob um feixe de elétrons. As informações fornecidas através desta caracterização contribuem significativamente para o estudo dos adsorventes e o impacto das técnicas de microscopia eletrônica continuará provavelmente a aumentar devido aos avanços instrumentais que têm aparecido nos últimos anos (WEITKAMP et al., 2008, p. 738, v. 2).

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução; já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

#### 2.4.10 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de Raios X tem sido uma ferramenta importante na análise da natureza cristalina dos materiais. Se o material sob investigação é cristalino, picos bem definidos serão observados, ao contrário de materiais não-cristalinos ou amorfos (NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2006).

A Espectroscopia Atômica de Raios X está baseada nas medidas de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. Por meio deste procedimento encontra-se o difratograma para interpretação das fases cristalinas presentes no material analisado, ou seja, é uma análise qualitativa. Para análise quantitativa geralmente é efetuada a Fluorescência de Raio X como método complementar.

A identificação das fases cristalinas é possível pelo fato de que cada substância cristalina possui características únicas como os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como suas densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino.

No caso do carvão ativado que é uma estrutura naturalmente amorfa não são esperados picos definidos, porém a caracterização do carvão ativado sem modificação será efetuada para que se tenha uma forma de comparar os cristais formados pela impregnação com metais.

#### 2.4.11 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Fluorescência de Raios X tem por finalidade efetuar a varredura química da amostra, resultando na porcentagem aproximada dos elementos detectados.

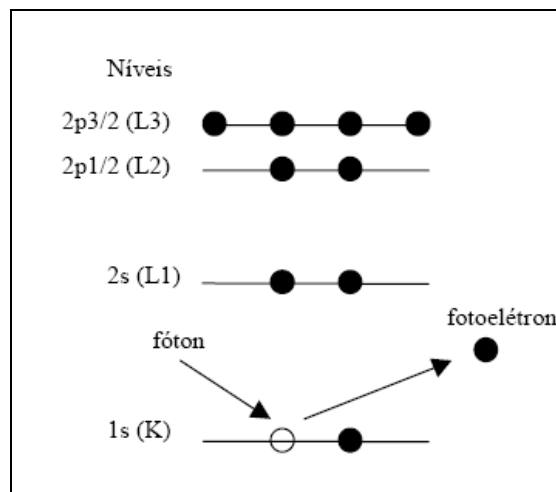
Nesta técnica usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estado excitado. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados do átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis K ou L. Quando o átomo deixa o estado excitado, pode-se observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$  ou  $M \rightarrow L$ . O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

#### 2.4.12 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) é uma técnica sensível ao estado das superfícies. Consiste em irradiar a amostra com raios-x de preferência monoenergético e analisar a emissão de elétrons, os fotoelétrons, pela energia (KLEIN, 2005). A energia dos fotoelétrons é característica para cada átomo da tabela periódica e, portanto, a análise elementar torna-se possível, dando origem ao nome espectroscopia eletrônica para análise química, ESCA. Como a energia dos elétrons é muito baixa, somente os elétrons das primeiras monocamadas podem ser detectados. Para evitar perdas de energia, é necessário executar a análise em sistemas de alto vácuo, UHV (LACOMBE et al., 1990).

A Figura 06 mostra o processo envolvendo a excitação de um fotoelétron ao irradiar a amostra com raios X. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação das linhas de emissão dos fotoelétrons de caroço. A intensidade (área integrada da linha de emissão fotoelétrica) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, o que permite a obtenção de informações sobre a composição da superfície (KLEIN, 2005).

A energia do elétron ejetado é afetada pelo estado de valência do elemento, o qual também pode ser medido. Este é conhecido como o efeito do deslocamento químico e é uma das maiores potencialidades da técnica de XPS (ALVES et al., 2005).



**FIGURA 06** - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA O XPS  
**FONTE:** KLEIN, 2005.

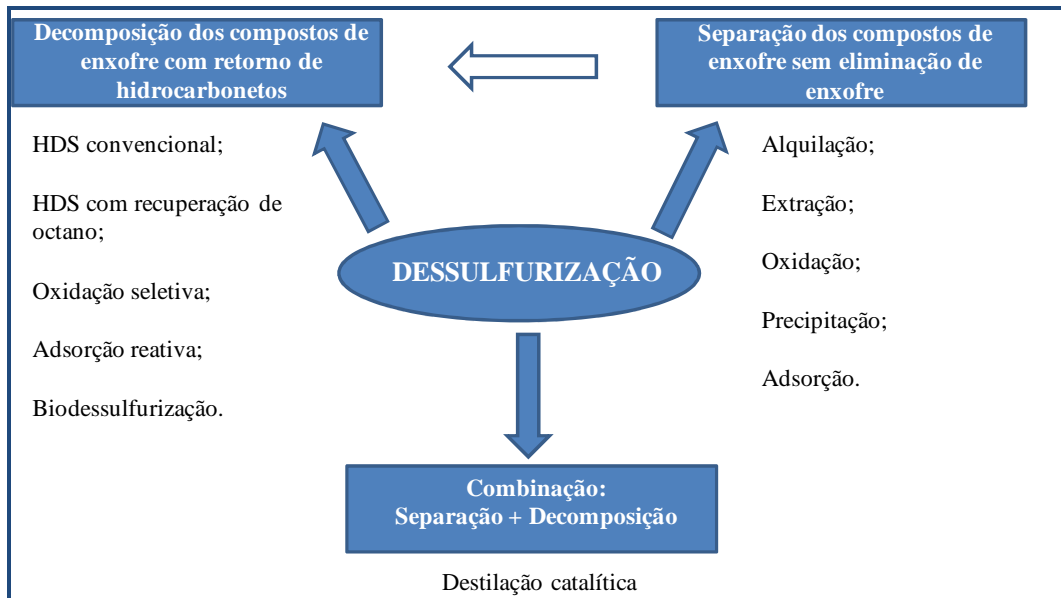
## 2.7 TECNOLOGIAS DE DESSULFURIZAÇÃO

### **Classificação das tecnologias de dessulfurização**

Não existe uma convenção universal no que se refere à classificação de processos de dessulfurização. Os processos podem ser categorizados pelo destino dos compostos organosulfurosos durante a dessulfurização, pela utilização de hidrogênio, ou pela natureza do processo utilizado (químico e/ou físico).

Baseados na maneira como os compostos orgânicos de enxofre são transformados, o processo pode ser dividido em 3 grupos dependendo se estes compostos são: (1) decompostos, (2) separados da corrente da refinaria sem

decomposição, ou (3) tanto separados quanto decompostos, como pode ser observado na Figura 07.



**FIGURA 07 - CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO BASEADOS NA TRANSFORMAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE.**

**FONTE:**(BABICH; MOULIJN, 2003).

A classificação segundo a utilização de hidrogênio pode ser dividida em dois grupos: baseados em HDS e baseados em não-HDS, dependendo da presença de hidrogênio no processo de dessulfurização. Nos processos baseados em HDS, o hidrogênio é usado para decompor os compostos orgânicos de enxofre e eliminar o enxofre das correntes da refinaria; já os processos baseados em não-HDS não requerem hidrogênio (BABICH; MOULIJN, 2003).

Por fim, a classificação pode ser feita baseada na natureza do processo físico-químico utilizado para a remoção do enxofre. As tecnologias mais desenvolvidas e comercializadas são aquelas que convertem cataliticamente compostos orgânicos de enxofre com eliminação do enxofre. Essas tecnologias catalíticas de conversão incluem o hidrotreatamento convencional, o hidrotreatamento com catalisadores avançados e/ou projeto do reator, e uma combinação do hidrotreatamento com alguns processos químicos adicionais para manter as especificações do combustível.

### **HDS convencional: catalisadores e reatividade**

O processo convencional de remoção de enxofre é a hidrodessulfurização (HDS), na qual os compostos organossulfurados presentes no petróleo bruto e correntes da refinaria são convertidos em sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e hidrocarbonetos.


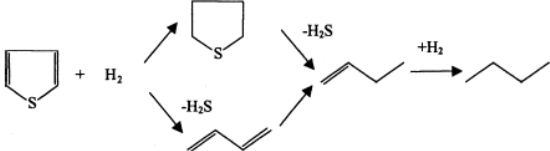
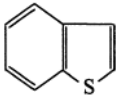
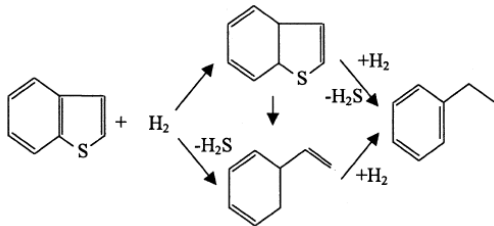
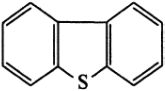
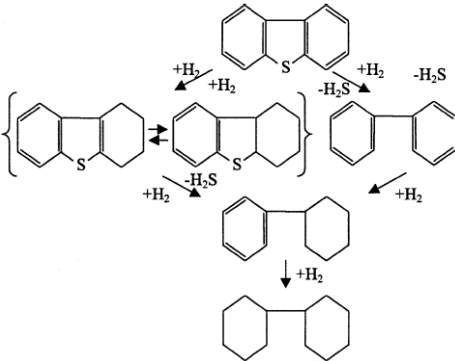
Na HDS Co-Mo/ $Al_2O_3$  ou Ni-Mo/ $Al_2O_3$  é usado como catalisador. Seu desempenho em termos de nível de dessulfurização, atividade e seletividade depende das propriedades do catalisador específico usado (concentração de espécies ativas, as propriedades de suporte, rota de síntese), das condições de reação (protocolo, temperatura, pressão parcial de hidrogênio e  $H_2S$ ), da natureza e concentração de compostos de enxofre presentes na corrente de alimentação, do reator e desenho de processos.

Compostos sulfurosos geralmente estão presentes em frações destiladas de petróleo. Frações de pontos de ebulição mais elevados contêm relativamente mais enxofre e os compostos de enxofre são de massas moleculares elevadas. Portanto, um amplo espectro de compostos contendo enxofre deve ser considerado do ponto de vista da sua reatividade em processos de hidrotreamento (BABICH e MOULIJN, 2003).

A reatividade dos compostos organossulfurados varia muito dependendo de sua estrutura e do local do átomo de enxofre. As frações do petróleo com baixo ponto de ebulição contêm principalmente os compostos alifáticos organossulfurados: mercaptanas, sulfetos e dissulfetos. Eles são muito reativos em processos convencionais de hidrotreamento e podem ser facilmente removidos do combustível.

A reatividade de compostos de enxofre na HDS segue a seguinte ordem (do mais reativo para o menos reativo): tiofeno > tiofenos alquilados > benzotiofeno > benzotiofenos alquilados > dibenzotiofeno > dibenzotiofenos alquilados e dibenzotiofeno sem substituintes nas posições 4 e 6 > dibenzotiofenos alquilados com um substituinte em ambas as posições 4 ou 6 > dibenzotiofenos com substituintes alquilo nas posições 4 e 6. A dessulfurização profunda dos combustíveis implica que cada vez mais os compostos menos reativos do enxofre devem ser convertidos (BABICH e MOULIJN, 2003).

Na Figura 08 alguns compostos de enxofre são apresentados juntamente com seus mecanismos de reação no hidrotreamento.

Tipo do composto organosulfurado	Estrutura Química	Mecanismo da reação de hidrotratamento
TIOFENO		
BENZOTIOFENO		
DIBENZOTIOFENO		

**FIGURA 08** - TÍPICOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE E SEUS MECANISMOS DE REAÇÃO NO HIDROTRATAMENTO.

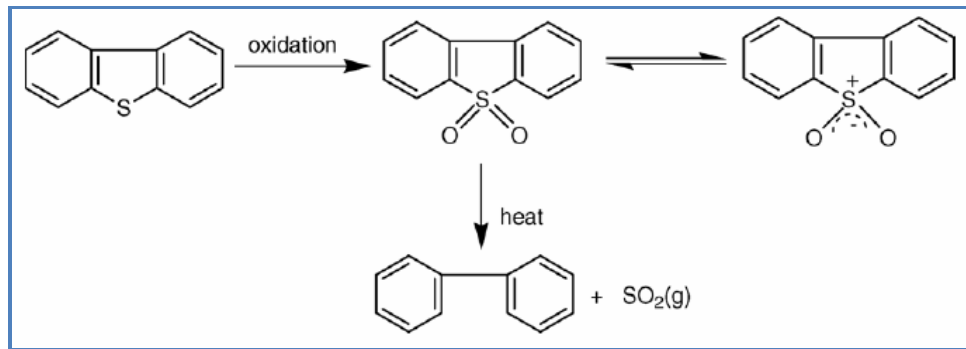
**FONTE:** (BABICH; MOULIJN, 2003).

### Dessulfurização oxidativa (ODS)

Vários estudos sobre o processo de dessulfurização oxidativa relataram o uso de diferentes agentes oxidantes e catalisadores, como  $\text{H}_2\text{O}_2$ / ácido acético e  $\text{H}_2\text{O}_2$ / ácido fórmico,  $\text{H}_2\text{O}_2$ / heteropoliácidos,  $\text{H}_2\text{O}_2$ / ácidos inorgânicos sólidos,  $\text{NO}_2$ / catalisadores heterogêneos, ozônio/ catalisadores heterogêneos, terc-butil peróxidos / catalisadores heterogêneos e catalisadores  $\text{O}_2$ /aldeído/cobalto. No processo de ODS os compostos de enxofre presentes no diesel são oxidados pelo agente oxidante para dar lugar aos sulfatos correspondentes. Estes sulfatos são compostos altamente polarizados, de modo que eles são removidos do diesel por meio de subsequente extração com solventes usando solventes polares solúveis em água, tais como n-Metil-2-pirolidina (NMP), Dimetilformamida (DMF), Dimetilsulfóxido (DMSO) e metanol, etc. Pela



combinação dos processos, o teor de enxofre do diesel pode ser reduzido para até aproximadamente 50 ppm. A Figura 09 mostra a oxidação de compostos orgânicos de enxofre. Os sulfatos resultantes podem ser removidos por uma extração e / ou adsorção.



**FIGURA 09 - OXIDAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE.**  
**FONTE:** (SAMPANTHAR et al., 2006)

Sampanthar et al. (2006) realizaram um estudo de dessulfurização oxidativa para remover compostos refratários de enxofre do óleo diesel. Foi utilizado óxido de cobalto e manganês suportados em  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Os resultados demonstraram que estes catalisadores são altamente eficazes na oxidação seletiva de compostos refratários de enxofre contidos no óleo diesel, utilizando o oxigênio molecular do ar à pressão atmosférica. Os resultados demonstram que o teor de enxofre pode ser facilmente reduzido a 40-60 ppm após a oxidação seguida de extração por solvente polar. O diesel com baixo teor de enxofre (10-15 ppm) pode ser obtido passando o diesel tratado (oxidado e extraído com solvente) em um leito com  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  ativada em temperatura ambiente.

## 2.8 DESSULFURIZAÇÃO POR ADSORÇÃO SOBRE UM ADSORVENTE SÓLIDO

A dessulfurização por adsorção tem como base a habilidade de um adsorvente sólido em adsorver seletivamente compostos de enxofre de uma corrente. Segundo Babich e Moulinj (2003), em relação ao mecanismo de interação do composto de enxofre com o adsorvente, a dessulfurização por adsorção pode ser dividida em dois grupos:

a) Dessulfurização adsortiva: baseada na adsorção física de compostos orgânicos de enxofre na superfície do adsorvente.

b) Dessulfurização reativa por adsorção: emprega a interação química entre os compostos orgânicos de enxofre e o adsorvente. O enxofre fixa-se no adsorvente, na maioria das vezes na forma de sulfeto, e a solução livre de S é liberada.

A eficiência da dessulfurização pode ser determinada por propriedades do adsorvente como a capacidade adsortiva e sua seletividade em relação aos compostos orgânicos de enxofre.

Muitos trabalhos foram publicados nos últimos anos relatando a aplicação da adsorção para dessulfurização de combustíveis líquidos. Em 2005 Yu e colaboradores publicaram a dessulfurização oxidativa do óleo diesel com peróxido de hidrogênio na presença de carvão ativado e ácido fórmico. Foram investigadas a adsorção e propriedades catalíticas de carvões ativados para o dibenzotiofeno (DBT), além do efeito do pH aquoso sobre suas atividades. Observou-se que a taxa de oxidação do DBT sobre o carbono sofre um aumento quando o pH aquoso é  $< 2$ . Foi constatado também que 98 % do enxofre foi removido do óleo diesel com 96,5% de recuperação do combustível. A conclusão a que chegaram é que o carvão ativado possui um alto potencial na aplicação de dessulfurização oxidativa para atender às regulamentações do teor de enxofre para motores diesel.

Além da dessulfurização oxidativa outros tipos de dessulfurização reativa foram avaliados como a dessulfurização em carvões ativados com metais em sua superfície. Ania e Bandosz divulgaram uma pesquisa em 2006 na qual o objetivo foi explorar o desempenho de carvões modificados com metais para remoção do DBT. Os metais utilizados neste estudo foram o sódio, cobalto, cobre e prata. Estes metais foram incorporados na forma de nitrato a um sal orgânico polimérico por meio de troca iônica, para então sofrer a carbonização na presença de nitrogênio a 800 °C. Os resultados obtidos mostram que os carvões estudados são favoráveis na remoção do DBT e que as espécies metálicas formadas durante a carbonização do polímero também são responsáveis pelo bom desempenho obtido. Os melhores resultados foram encontrados

nas amostras com cobre e cobalto, seguidos do carvão derivado dos polímeros na forma inicial.

Da mesma maneira que Ania e Bandosz (2006), Seredych e Bandosz (2010) depositaram cobre e ferro na superfície do carvão ativado. Os resultados mostraram que espécies metálicas como óxidos de ferro ou cobre e cobre metálico têm efeito positivo no desempenho do carvão. A capacidade de adsorção por massa de adsorvente é maior do que a obtida para carvões sem metais.

Na mesma linha de pesquisa Ma e Yang relataram em 2007 que em seus estudos para adsorção seletiva de compostos de enxofre foram geradas isotermas de adsorção para o tiofeno, benzotiofeno, 2-metilbenzotiofeno e dibenzotiofeno em solução de n-octano. Os adsorventes utilizados foram a zeólita Cu(I)-Y e o carvão ativado impregnado com PdCl<sub>2</sub>. A seletividade de adsorção a partir de uma solução binária com n-octano seguiu a seguinte ordem para o carvão ativado impregnado com PdCl<sub>2</sub>: T<BT<2-MBT<DBT e para a zeólita Cu(I)-Y: T<BT<2-MBT<DBT.

De acordo com a literatura apresentada o carvão ativado modificado com metais de transição, destacando-se o cobre, apresenta resultados satisfatórios na adsorção de compostos sulfurados.

No presente estudo serão avaliadas técnicas de impregnação de cobre em carvões ativados, e com a análise dos resultados de tais avaliações será proposta uma nova técnica. Os carvões serão avaliados quanto a sua capacidade adsortiva em relação ao enxofre contido no diesel, antes e após a impregnação.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo apresentar uma descrição do procedimento experimental utilizado na realização da caracterização física, química e estrutural dos carvões ativados com e sem modificação, da técnica de impregnação dos carvões ativados e dos experimentos de adsorção em batelada.

O procedimento experimental utilizado na adsorção de compostos de enxofre do diesel compreende, de maneira resumida, as etapas de caracterização do adsorvente antes da modificação e após a modificação, a modificação do adsorvente e o estudo de adsorção em batelada em solução de benzotiofeno em decano para os adsorventes com e sem modificação. A primeira etapa refere-se à caracterização física e química de oito amostras de carvão ativado de diferentes precursores (coco de babaçu e pinho). A segunda etapa envolve a impregnação dos adsorventes com o sal cobre e sua caracterização física e química. A última etapa baseia-se no estudo da adsorção do benzotiofeno em solução de n-decano denominada de diesel sintético.

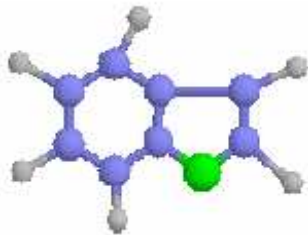
A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – LACAUTets e Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento Industrial, Ambiental e em Qualidade - PDA, localizados nas Usinas Piloto no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná – UFPR. O LACAUTets faz parte da Rede Nacional de Laboratórios de Ensaio de Combustíveis da ANP e da REDESULBIO – Rede Sulbrasileira de Biodiesel, sendo um dos 23 contratados em todo o Brasil para a realização do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis e apoio à Fiscalização da ANP. É o laboratório oficial da ANP no estado do Paraná e possui acreditação do INMETRO NBR ISO/IEC 17025, realiza a maioria dos ensaios das portarias ANP para a gasolina, etanol e óleo diesel. Além do monitoramento, o LACAUTets realiza pesquisas em combustíveis, biodiesel e derivados de petróleo, sendo que uma das fronteiras é a pesquisa com o óleo diesel.

### 3.1 ADSORBATOS, ADSORVENTES E SOLVENTES

#### 3.1.1 Adsorbatos

Segundo Wang e Yang (2007) os compostos sulfurosos que se apresentam em maior quantidade nos combustíveis são o benzotiofeno (BT) e seus derivados metilados. Neste estudo o adsorbato escolhido para representar os compostos de enxofre refratários ao hidrotreatamento foi o BT (SIGMA ALDRICH, 99 %). Na Tabela 05 são apresentadas a estrutura molecular e algumas propriedades físico-químicas deste composto.

**TABELA 05 - ESTRUTURA MOLECULAR E PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BENZOTIOFENO**

Estrutura Molecular	Propriedades Físico-químicas
	Massa Molar: 134,19 g/mol Ponto de Ebulição: 222 °C Ponto de Fusão: 28-32 °C Densidade: 1,15 g/cm <sup>3</sup> Solubilidade em água: 0,13 g/L °C Pressão de vapor, KPa a 20 °C: 1,33 KPa Ponto de fulgor: 91 °C Temperatura de auto ignição: 510 °C

**FONTE:** International Chemical Safety Cards < Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>>

#### 3.1.2 Adsorventes

Os adsorventes utilizados neste estudo são carvões ativados provenientes de indústrias paranaenses, a Fábrica Brasileira de Catalisadores (FBC) e a Carbomafra. A FBC forneceu seis amostras de carvão, sendo que três possuem como precursor a casca do coco de babaçu e as demais o pinho. Já a Carbomafra forneceu duas amostras que têm como precursor o coco de babaçu, sendo uma *in natura* e a outra impregnada com cobre. Todos os carvões em estudo foram ativados fisicamente pelas carboníferas, com vapor de água a altas temperaturas, não tendo nenhum outro complemento de processo, com exceção da granulação.

Estas amostras foram renomeadas para facilitar seu manuseio. A nomenclatura adotada no estudo, a apresentação, nome comercial e empresa fornecedora são apresentados na Tabela 06.

**TABELA 06 - NOMENCLATURA ADOTADA NO ESTUDO E SEUS RESPECTIVOS FORNECEDORES**

<b>Nomenclatura adotada</b>	<b>Precursor</b>	<b>Apresentação</b>	<b>Nome Comercial</b>	<b>Empresa Fornecedora</b>	<b>Granulometria</b>
<b>CAC1</b>	Casca de coco	Granulado	FILTRON-A	FBC	12X40
<b>CAC2</b>	Casca de coco	Granulado	FILTRON-A	FBC	12X40
<b>CAC3</b>	Casca de coco	Granulado	FILTRON-A	FBC	12X20
<b>CAP4</b>	Pinho	Granulado	FILTRON-A	FBC	12X50
<b>CAP5</b>	Pinho	Granulado	FILTRON-A	FBC	12X25
<b>CAPP6</b>	Pinho	Pulverizado	SORBIUS 400	FBC	-
<b>CAC7</b>	Casca de coco	Granulado	119	Carbomafra	12X40
<b>CACI8</b>	Casca de coco	Granulado	ACTIVE 1300	Carbomafra	12X40

Algumas características e propriedades dos carvões ativados, como número de iodo, índice de melação, pH, umidade, cinzas, dureza e densidade aparente cedidas pelos fornecedores são apresentadas na Tabela 07.

**TABELA 07 - PROPRIEDADES CEDIDAS PELOS FORNECEDORES.**  
CONTINUA

<b>Amostra</b>	<b>Número de Iodo (MgI<sub>2</sub>)</b>	<b>Teor de Melação (%)</b>	<b>pH</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Dureza (%)</b>	<b>Densidade Aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>CAC1</b>	809	15	10	4,5	10,8	94	0,50
<b>CAC2</b>	919	25	10	5,0	11,3	93	0,47

**TABELA 07 - PROPRIEDADES CEDIDAS PELOS FORNECEDORES.  
CONCLUSÃO**

Amostra	Número de Iodo (Mgl <sub>2</sub> )	Teor de Melão (%)	pH	Umidade (%)	Cinzas (%)	Dureza (%)	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )
<b>CAC3</b>	1005	55	10	5,5	17,9	88	0,43
<b>CAP4</b>	754	55	10	3,5	6,8	92	0,41
<b>CAP5</b>	801	75	10	6,0	7,6	91	0,37
<b>CAPP6</b>	1003	90	10	4,5	8,9	-	0,41
<b>CAC7</b>	850	-	Alcalino	-	10,0	90	0,50
<b>CACI8</b>	-	-	-	-	-	-	0,53-0,63

### 3.1.3 Solventes

O solvente utilizado para representar o óleo diesel foi o n-decano representando os parafínicos, o qual corresponde a aproximadamente 44 % da composição do diesel comercial, segundo Kim e Yie (2005). Na Tabela 08 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas deste composto.

**TABELA 08 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DECANO.**

#### Propriedades Físico-químicas

Massa molar: 142,28 g/mol  
 Ponto de ebulição: 174,2 °C  
 Densidade relativa (água=1): 0,7  
 Solubilidade em água: nenhuma  
 Pressão de vapor, KPa a 12,5 °C: 0,17  
 Temperatura de ignição: 210 °C

**FONTE:** International Chemical Safety Cards < Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>>

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os ensaios realizados para a caracterização dos adsorventes com e sem modificação são os seguintes: o Método B.E.T ( Medida de Quimissorção de N<sub>2</sub>), o qual é utilizado para medir a área específica do adsorvente, Microscopia por Varredura

(MEV), método que fornece imagens da estrutura e morfologia de adsorventes sólidos, Difração de Raio X (DRX), utilizado para determinar a estrutura cristalina, Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios X (XPS), o qual indica elementos distribuídos em um adsorvente e também auxilia na análise da estrutura e composição da superfície de compostos químicos, a Fluorescência de Raio X (FRX), método que identifica a composição química da amostra e o Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), a qual identifica os grupos funcionais presentes na amostra.

### 3.2.1 Adsorção B.E.T

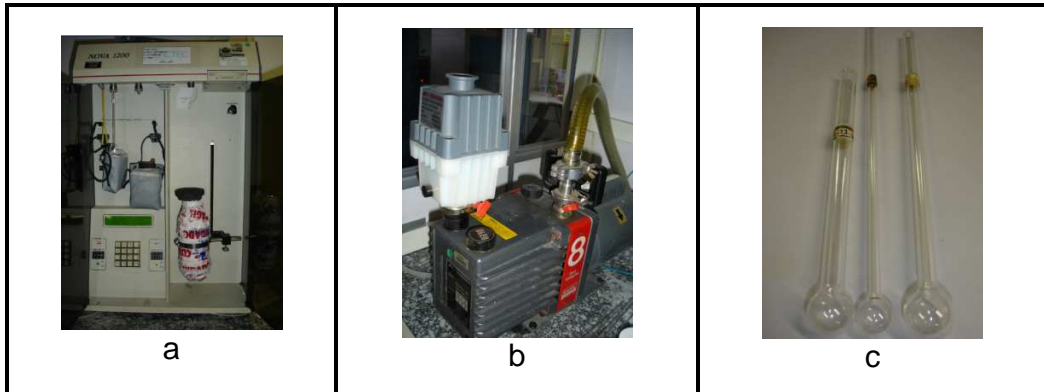
O ensaio de B.E.T. foi realizado no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), localizado na Universidade Federal do Paraná. A determinação das propriedades texturais dos carvões ativados com e sem impregnação foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio à temperatura do N<sub>2</sub> líquido (-195,8°C = 77 K) no equipamento da marca QuantaChrom e modelo NOVA 1200.

Durante a análise, as amostras foram pesadas úmidas e colocadas no porta-amostra para então, serem conduzidas até uma manta de aquecimento a fim de eliminar a umidade a 300 °C por 1h sob vácuo. Após isso, a amostra foi pesada novamente e colocada em um porta-amostra, o qual foi alocado em garrafa com Nitrogênio líquido a 77 K, como mostra a Figura 10. O equipamento faz a leitura da pressão ambiente  $P_0$  e então, Nitrogênio gasoso é inserido no porta-amostra a uma pressão  $P$ . No decorrer da análise a razão  $P/P_0$  é aumentada gradativamente e após a coleta de 20 pontos a razão  $P/P_0$  é reduzida.

### 3.2.2 Preparo das amostras para os ensaios de DRX e FRX

A realização dos ensaios de DRX e FRX somente pode ser efetuada se a amostra estiver pulverizada. Por isso, fez-se necessário o preparo das amostras por meio do quarteamento e pulverização no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná.

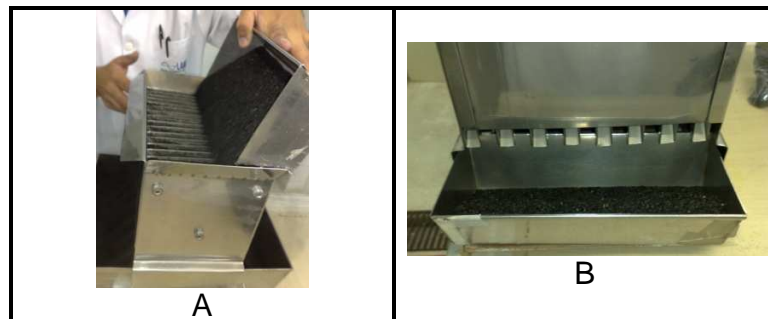




**FIGURA 10 - EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS UTILIZADOS NA ANÁLISE B.E.T.** – a) Equipamento NOVA 1200 com a garrafa de nitrogênio no qual a amostra é inserida. b) Bomba à vácuo utilizada para o preparo da amostra. c) Porta-amostra.

**FONTE:** LACTEC/UFPR

O resultado esperado na etapa de quarteamento é a obtenção de uma fração representativa de 30 gramas da amostra, com tamanho inferior a 4 mm. Para isso, a amostra previamente britada e seca foi passada tantas vezes quanto necessário para redução da amostra no quarteador tipo Jhones até obter a massa prevista, como mostra a Figura 11.

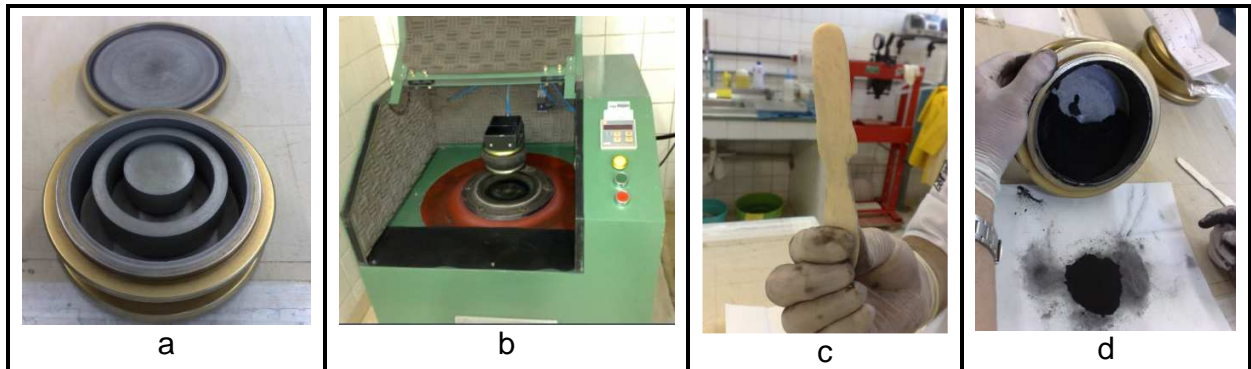


**FIGURA 11 - QUARTEADOR JHONES** – a) Amostra sendo quarteada. b) Amostra quarteada.

**FONTE:** LAMIR/UFPR

Após ser quarteada a amostra seguiu para a pulverização. Nesta etapa o objetivo é a redução do tamanho da amostra a um pó fino e homogêneo com diâmetro inferior a 0,044 mm (325 mesh). Para isso, pesou-se 30 g de amostra e depositou-se na panela adicionando oito gotas de acetona. A panela já fechada foi colocada no moinho excêntrico de vibração, o qual foi ligado por 60 s. Após a moagem o pó fino foi retirado da panela e transferido primeiramente para uma folha de papel com auxílio de uma espátula de osso e depois para uma embalagem plástica devidamente identificada.

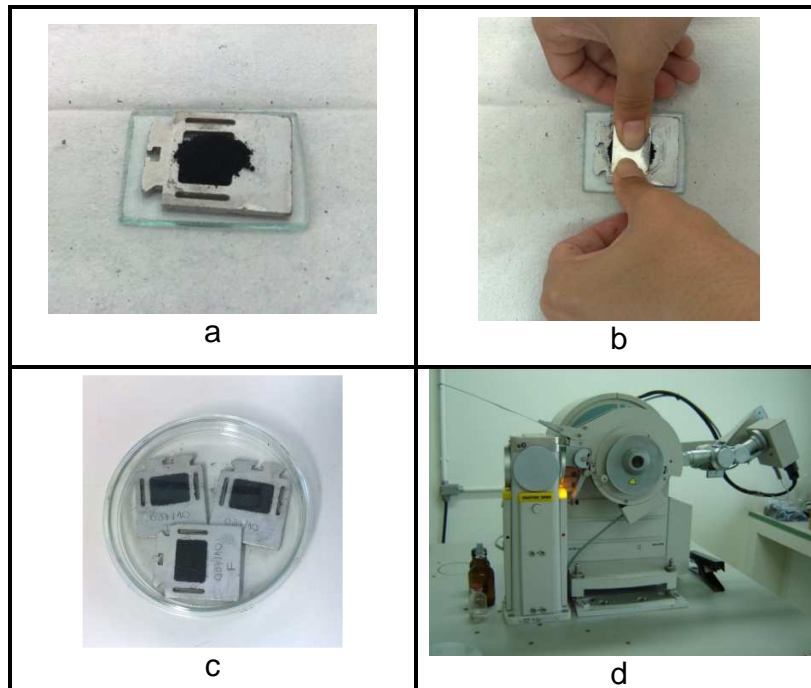
Após o uso a panela foi limpa adicionando-se areia e álcool, e colocada no moinho por 30 segundos. Em seguida lavou-se normalmente com água e detergente líquido e secou-se com ar comprimido. A panela, o moinho e a espátula de osso utilizados durante o processo são apresentados na Figura 12.



**FIGURA 12** - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA PULVERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS – a) Panela. b) Moinho excêntrico de vibração. c) Espátula de osso. d) Carvão pulverizado.  
**FONTE:** LAMIR/UFPR

### 3.2.3 Difração de Raios X (DRX)

O ensaio de DRX foi realizado no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná. O objetivo desta técnica é obter um difratograma, o qual possibilita a interpretação das fases cristalinas presentes no material analisado; sendo assim, a análise qualitativa pode ser efetuada. Para isso, a amostra pulverizada foi devidamente colocada em porta amostra de alumínio com uma lâmina de vidro na base. A amostra foi prensada com a outra parte do porta amostra e foi verificado se todas as partes foram preenchidas. Após o preparo o conjunto foi levado até o Difratômetro de Raios X Philips PW 1830 e a análise efetuada. A Figura 13 apresenta o preparo da amostra e o equipamento utilizado.



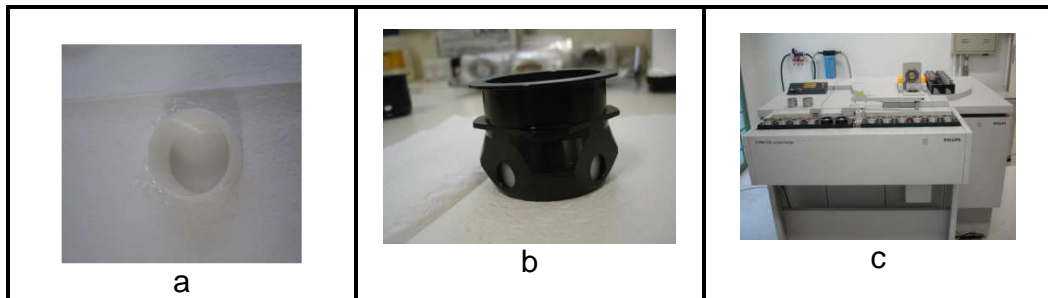
**FIGURA 13** - UTENSÍLIOS E EQUIPAMENTO UTILIZADOS NA ANÁLISE DE DRX – a) Amostra colocada no porta amostra de alumínio. b) Amostra sendo alisada. c) Amostras prontas para serem analisadas. d) Difratorômetro de Raios X Philips PW 1830.

**FONTE:** LAMIR/UFPR

### 3.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

O ensaio de FRX foi realizado no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná. O objetivo do ensaio é a varredura química da amostra resultando na porcentagem aproximada dos elementos detectados, analisando os 10 óxidos principais. Para isso, geralmente confeccionam-se pastilhas do material a ser analisado em uma prensa, porém no caso do carvão ativado fez-se necessária a utilização de copinho plástico com filme de PVC, por não ser possível a obtenção da pastilha, devido à sua baixa densidade.

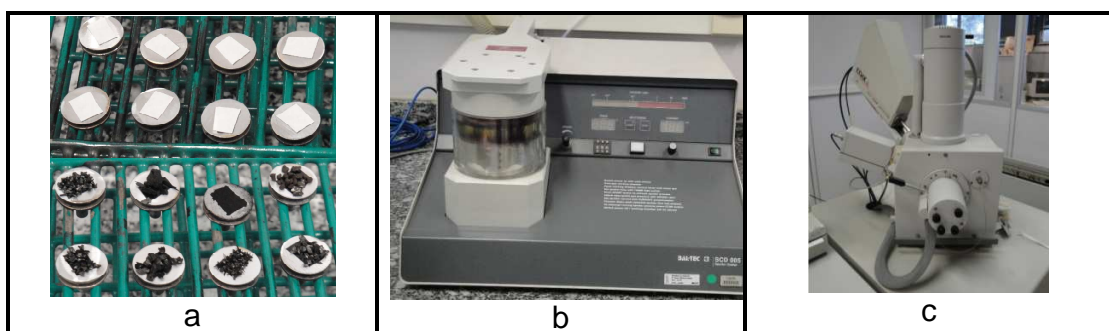
O filme de PVC foi colocado na base do copo tomando-se o cuidado de não deixar nenhuma dobra ou marca, logo após a amostra foi colocada sobre este filme na forma de uma fina camada, e acima desta colocou-se algodão. Com isso, o conjunto foi alocado em um suporte, como mostra a Figura 14b, e então foi encaminhada ao equipamento PW 2400 PHILIPS para a realização da análise.



**FIGURA 14 - UTENSÍLIOS E EQUIPAMENTO UTILIZADOS NA ANÁLISE DE FRX – a) Copinho plástico com o filme de PVC. b) Copinho no suporte do equipamento. c) Equipamento PW 2400 PHILIPS.**  
**FONTE: LAMIR/UFPR**

### 3.2.5 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

O ensaio de MEV foi realizado no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), no equipamento Philips Modelo XL 30 equipado com o detector EDAX. Primeiramente colou-se a fita dupla face de carbono-grafite no porta amostra de alumínio e em seguida depositou-se sobre esta fita as amostras de carvão ativado, como mostra a Figura 15a. Como o carvão ativado não é um material condutor fez-se necessária a metalização das amostras com ouro por meio do equipamento BAL-TEC modelo SCD 005, o qual é apresentado na Figura 15b. Após a metalização as amostras foram encaminhadas ao equipamento Philips Modelo XL 30 equipado com EDAX, mostrado na Figura 15c, e em seguida a análise foi efetuada.



**FIGURA 15 - UTENSÍLIOS E EQUIPAMENTO UTILIZADOS NA ANÁLISE DE MEV – a) Porta amostra de alumínio: acima com a fita de carbono-grafite e abaixo com as amostras depositadas. b) Metalizador BAL-TEC modelo SCD 005. c) Equipamento Philips Modelo XL 30 equipado com EDAX.**  
**FONTE: LACTEC/UFPR**

### 3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

O ensaio de Espectroscopia por Infravermelho foi realizado no Laboratório do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Para a análise do adsorvente foi utilizado um Interferômetro Bruker Vertex 70, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  com 32 scans. Todas as amostras foram secas em estufa à vácuo à temperatura de  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h e armazenadas em dessecador até o momento da análise.

Realizou-se a leitura do “branco contra o ar”, pois este método elimina ruídos e retira a contribuição do  $\text{CO}_2$ , fato muito comum de acontecer com amostras de carvão ativado; tal método também foi utilizado por Terzyk (2001). O software do espectroscópio foi ajustado para avaliar medidas de transmitância entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

De acordo com a técnica para Infravermelho de carvão ativado descrita por Burg et. al (2002), macerou-se cerca de 0,2 g da amostra (1 % da massa de KBr) juntamente com 2 g de KBr, colou-se a mistura macerada no pastilhador e aplicou-se pressão de  $8\text{ ton/cm}^2$  em uma prensa hidráulica por cerca de 1 minuto. O software foi ajustado da mesma maneira citada anteriormente. A pastilha foi colocada no detector e a análise realizada. O espectro do “background” foi subtraído do espectro de todas as amostras. A Figura 16 apresenta os utensílios e equipamentos utilizados.

### 3.2.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

O ensaio de XPS foi realizado no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná no equipamento Multilab ESCA3000. Primeiramente colou-se a fita dupla face de carbono-grafite no porta amostra de alumínio e em seguida depositou-se sobre esta fita as amostras de carvão ativado. Então as amostras foram encaminhadas ao espectrômetro VG Microtech ESCA 3000 utilizando fonte de raios X Al  $K\alpha$  de  $1483,0\text{ eV}$ , à uma corrente de emissão de  $15\text{ mA}$  e um potencial de  $15\text{ KV}$ . Os fotoelétrons foram coletados em um analisador semi-hemisférico com resolução de  $0,8\text{ eV}$ . As correções nas linhas de emissão dos dados coletados foram feitas a partir do carbono (C1s) a  $284,5\text{ eV}$



**FIGURA 16** - EQUIPAMENTO E UTENSÍLIOS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE INFRAVERMELHO. a) KBr e carvão ativado macerados. b) Prensa Hidráulica utilizada na confecção da pastilha. c) Pastilha de carvão ativado e KBr. d) Pastilha no porta amostra. e) Equipamento Bruker Vertex 70.  
**FONTE:** Laboratório do Departamento de Química/UFPR.

### 3.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA ETAPA EXPERIMENTAL

Nos experimentos realizados foram utilizados uma Incubadora Tipo Shaker, Estufa de Aquecimento, Analisador de Enxofre, pH metro digital, Espectrômetro de Absorção Atômica e Forno Túnel. Estes equipamentos serão descritos na sequência.

#### 3.3.1 Incubadora Tipo Shaker

A Incubadora Tipo Shaker utilizada em todos os experimentos é da marca Marconi modelo MA 410, e opera na faixa da temperatura ambiente +7 °C até 70 °C, possui controlador de temperatura microprocessado PID com sensibilidade de 0,1 °C. A Incubadora é apresentada na Figura 17.



**FIGURA 17** - INCUBADORA TIPO SHAKER UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS.  
**FONTE:** LACAUT/UFPR

### 3.3.2 Estufa de Aquecimento

A secagem de todos os materiais utilizados nos experimentos foi realizada na estufa de secagem com renovação/circulação de ar da marca Marconi modelo MA 035/01. A temperatura de trabalho é na faixa da temperatura ambiente + 7 °C até 200 °C. A estufa utilizada é apresentada na Figura 18.



**FIGURA 18** - ESTUFA DE SECAGEM COM RENOVAÇÃO/CIRCULAÇÃO DE AR.  
**FONTE:** LACAUT/UFPR



### 3.3.3 pH metro de Digital

O pH metro digital utilizado nos ensaios é da marca Metrohm modelo 827 pH lab, calibrado pelo Inmetro (Figura 19).



**FIGURA 19 - pH METRO DIGITAL**  
**FONTE: LACAUT/UFPR**

### 3.3.4 Cromatógrafo gasoso

O cromatógrafo gasoso da marca Varian modelo 450 GC equipado com o detector PFPD, o qual apresenta alta sensibilidade para o enxofre, foi utilizado no início do trabalho, antes da aquisição do analisador de enxofre Trace S/N da marca Elementar. O equipamento pode ser visualizado na Figura 20.



**FIGURA 20 - CROMATÓGRAFO GASOSO VARIAN COM DETECTOR PFPD.**  
**FONTE: LACAUT/UFPR**



### 3.3.5 Espectrômetro de Absorção Atômica

O espectrômetro de absorção atômica utilizado foi da marca Varian Spectraa modelo 220 FS (Figura 21).



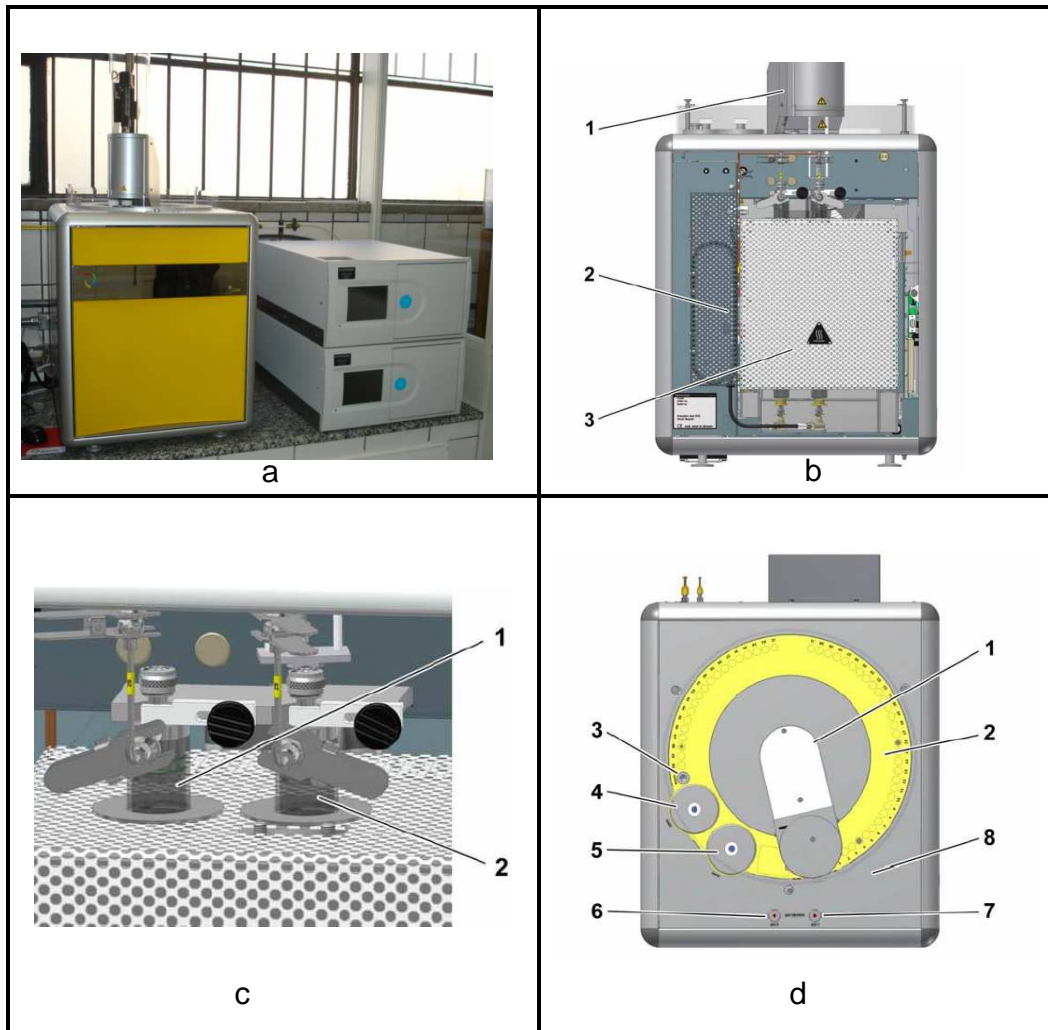
**FIGURA 21 - ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA**  
**FONTE: LACAUT/UFPR**

### 3.3.6 Analisador de Enxofre

O analisador de enxofre utilizado nos ensaios foi da marca Elementar modelo Trace SN cube. As análises foram efetuadas em amostras líquidas, para as quais o método de análise se resume na injeção em um tubo catalítico de combustão de amostras, separação de gases estranhos e detecção por meio de Fluorescência UV.

O instrumento está em conformidade com os padrões CE (do francês Conformité Européene) e em acordo com as diretivas EC (European Commission): EMC 89/336/EEC e VVD 73/23/EEC e possui limite de detecção de 3 partes por bilhão para o enxofre.

O equipamento utilizado e alguns de seus componentes podem ser visualizados na Figura 22.



**FIGURA 22** - ANALISADOR TRACE SN ELEMENTAR – a) Equipamento Trace SN utilizado nas análises. b) Instrumento com a porta frontal aberta (1- Unidade de amostragem líquida automática; 2- Secagem do gás; 3- Forno). c) Seção do forno (1- Tubo de combustão do nitrogênio; 2- Tubo de combustão do enxofre). d) Representação do topo do equipamento quando utilizado para amostras líquidas (1- Unidade de amostragem líquida automática; 2- Carrossel para 50 amostras líquidas; 3- Abertura para descarte; 4- Vaso de solvente de limpeza; 5- Vaso de descarte; 6- Injetor manual para nitrogênio; 7- Injetor manual para enxofre; 8- Recobrimento do equipamento).

**FONTE:** LACAUT/UFPR

### 3.4 ENSAIOS PRELIMINARES

Com o intuito de conhecer o desempenho das amostras de carvão disponíveis, ensaios preliminares de cinética e de adsorção para misturas binárias foram realizados.

A fim de se retirar a umidade presente nos poros dos carvões, e melhorar seu desempenho durante a adsorção, as amostras foram previamente tratadas, sendo a

umidade retirada por secagem em estufa por 12 horas à temperatura de 130 °C. Após este processo as amostras foram mantidas em dessecador durante 2 horas para então, serem colocadas em contato com a solução.

#### 3.4.1 Preparo da solução

O diesel sintético utilizado no presente trabalho é composto pelo n-decano como base e o benzotiofeno representando os compostos orgânicos de enxofre.

A solução binária foi preparada com n-decano (Sigma Aldrich, pureza de 99 %) e Benzotiofeno (Sigma Aldrich, pureza  $\geq 95$  %), de forma a se obter diesel sintético com 500 ppm (m/m) de enxofre.

#### 3.4.2 Estudo Cinético

A fim de se determinar o tempo de equilíbrio da adsorção entre os carvões ativados e o benzotiofeno, realizou-se um estudo cinético em batelada. Por meio do qual, pôde-se obter o perfil de concentração do adsorbato em função do tempo.

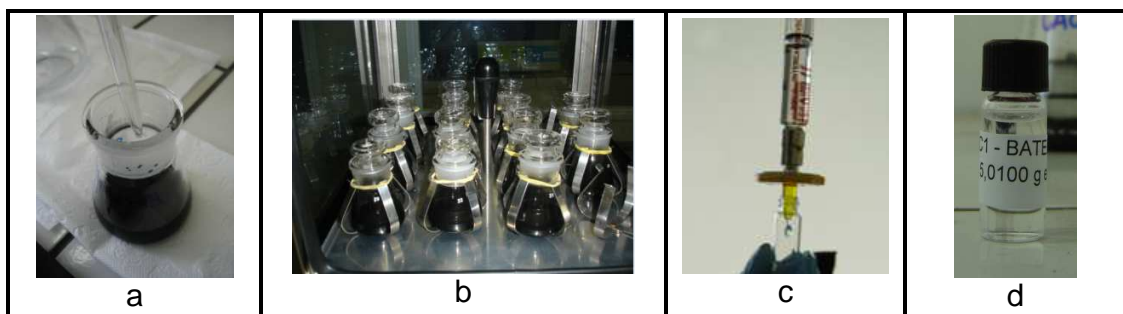
Este estudo foi realizado para as amostras CAC2, CAC3, CAP5 e CAPP6 como uma triagem do tempo de equilíbrio. Tais amostras foram eleitas de forma a representar o comportamento das demais, pois se tratam de três carvões ativados granulados, que possuem como precursor o coco de babaçu e o pinho, e um pulverizado de pinho.

Neste trabalho o procedimento experimental utilizado para o estudo cinético foi o de preparo da solução, pesagem das amostras e contato do adsorvente com a solução, o qual será melhor descrito na seção seguinte. A mistura seguiu para o Shaker Orbital com as seguintes condições de operação: 40 °C e 150 rpm. As amostragens foram realizadas nos tempos de 2 h, 6 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h e 120 h, a contar do momento em que os 20 mL da solução foram adicionados. A amostragem foi realizada utilizando-se seringa de vidro e porta filtro descartável da Millipore. O volume amostrado foi depositado em vial de vidro de 2 mL, identificado, selado e guardado na geladeira para posterior leitura no analisador Trace SN da marca Elementar.

### 3.4.3 Estudo preliminar da adsorção de benzotiofeno em n-decano

O estudo preliminar da adsorção de benzotiofeno em n-decano foi realizado para as oito amostras de carvão ativado com a concentração de 500 ppm de enxofre na solução binária de n-decano e benzotiofeno, a fim de se obter um estudo do desempenho de cada uma das amostras.

O procedimento experimental foi realizado na Incubadora Tipo Shaker Orbital, (Figura 17). Primeiramente preparou-se a solução de 500 ppm de enxofre, a qual foi ambientada durante 1 h à temperatura de 40 °C, mesma temperatura utilizada para o ensaio. Enquanto a ambientação era feita, o adsorvente foi retirado do dessecador e aproximadamente 2,0 g foram pesados em Erlenmeyer designado para o ensaio. Em seguida 20 mL da solução de diesel sintético previamente aquecida foi colocada em contato com adsorvente, como mostra a Figura 23a. A mistura foi então posta no Shaker Orbital à temperatura de 40 °C e agitação de 150 rpm, durante 120 h para garantir que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. A amostragem foi realizada utilizando-se seringa de vidro e porta filtro descartável da Millipore. O volume amostrado foi depositado em vial de vidro de 2 mL, identificado, selado e guardado na geladeira para posterior leitura no analisador de enxofre. A sequência do procedimento e os aparatos utilizados podem ser visualizados na Figura 23.



**FIGURA 23 - UTENSÍLIOS UTILIZADOS NO ESTUDO DE ADSORÇÃO** – a) solução sendo colocada em contato com o carvão ativado. b) Carvão ativado em contato com a solução na Incubadora tipo Shaker. c) Amostra sendo filtrada com filtro Millipore e depositada em vial de 2 mL. d) Amostra identificada e pronta para armazenagem.

**FONTE:** LACAUT/UFPR

### 3.5 IMPREGNAÇÃO DOS ADSORVENTES

Foram realizados testes de impregnação seguindo técnicas descritas na literatura a fim de familiarizar-se com o método, conhecer variáveis e identificar pontos de melhorias. Após os testes preliminares um método de impregnação foi proposto.

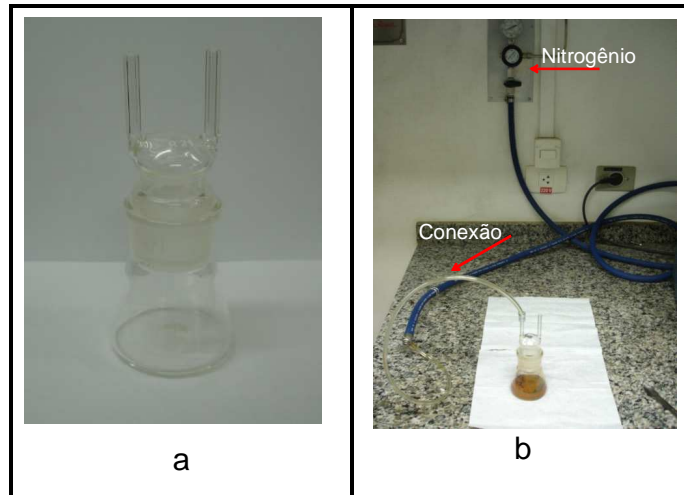
#### 3.5.1 Impregnações preliminares

##### 3.5.1.1 Impregnação com CuCl - Método A

A fim de se testar algumas técnicas descritas na literatura, impregnações prévias foram realizadas seguindo a técnica utilizada por Tamon et al. (1996, citado por Wang e Yang, 2007).

Tal procedimento consistiu em colocar uma massa de 2,15 g de CuCl (Sigma Aldrich, puríssimo p.a) em contato com 15 mL de uma solução aquosa de HCl 1M e então, adicionou-se à mistura aproximadamente 5,0 g de carvão ativado em atmosfera inerte. As amostras foram agitadas durante 24 h, filtradas e lavadas com água deionizada até o lixiviado atingir pH próximo a 5,0. Após a lavagem as amostras foram secas em estufa a 130 °C durante 12 h e armazenadas em frascos bem vedados.

Para o experimento foram confeccionados Erlenmeyers com tampa especial para injeção de Nitrogênio, como mostra a Figura 24a. A injeção do gás foi realizada durante 5 minutos para retirar o ar presente no recipiente; após a injeção as entradas e saídas foram bem vedadas. A agitação foi realizada na Incubadora Orbital tipo Shaker à temperatura de 30 °C e agitação de 150 rpm. O pH do lixiviado da lavagem foi medido em pH metro digital especificado anteriormente. A água deionizada utilizada para a lavagem foi tratada no deionizador da marca Permuton modelo DE 1800. O esquema utilizado para a injeção de gás está apresentado na Figura 24b.



**FIGURA 24** - ERLLENMEYER CONFECCIONADO PARA IMPREGNAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS E ESQUEMA PARA INJEÇÃO DE NITROGÊNIO.  
**FONTE:** LACAUT/UFPR.

### 3.5.1.2 Impregnação com $\text{CuCl}_2$ – Método B

A literatura apresenta alguns trabalhos referentes à impregnação de catalisadores com  $\text{CuCl}_2$  como citado no Capítulo 2. Com a finalidade de testar o desempenho na remoção de compostos sulfurados e verificar o comportamento durante a impregnação do sal  $\text{CuCl}_2$ , a técnica descrita na seção anterior foi reproduzida, alterando-se apenas o sal de  $\text{CuCl}$  para  $\text{CuCl}_2$  (Sigma Aldrich, pureza de 97 %). Neste procedimento o lixiviado da lavagem foi armazenado para futura leitura do teor de cobre residual em um espectômetro de absorção atômica.

### 3.5.1.3 Impregnação com $\text{CuCl}$ em solução de $\text{HCl}$ concentrado – Método C

Durante os experimentos com  $\text{CuCl}$  observou-se a baixa solubilidade do sal na solução aquosa de  $\text{HCl}$  1M. Considerando que a solubilidade do  $\text{CuCl}$  aumenta em soluções ácidas (YANG, 2003), testes com diferentes concentrações da solução foram realizados. Portanto, optou-se por realizar a impregnação utilizando uma solução de  $\text{HCl}$  comercial de concentração igual a 38 %, ou 12 M (J.T.Baker, 38%), pois foi a que apresentou melhores resultados nos testes realizados. Maiores detalhes serão discutidos no Capítulo de Resultados e Discussões.

#### 3.5.1.4 Técnica de impregnação proposta no estudo

Após avaliar os resultados e características obtidas nas impregnações preliminares, os quais serão discutidos no Capítulo 4, uma técnica de impregnação utilizando  $\text{CuCl}_2$  foi proposta apenas para os adsorventes CAC2 e CAPP6. Para a sequência do estudo, foram escolhidos os carvões CAC2 e CAPP6 com a finalidade de avaliar a influência da apresentação, granular e pulverizado, e da matéria-prima do carvão, coco babaçu e pinho, respectivamente.

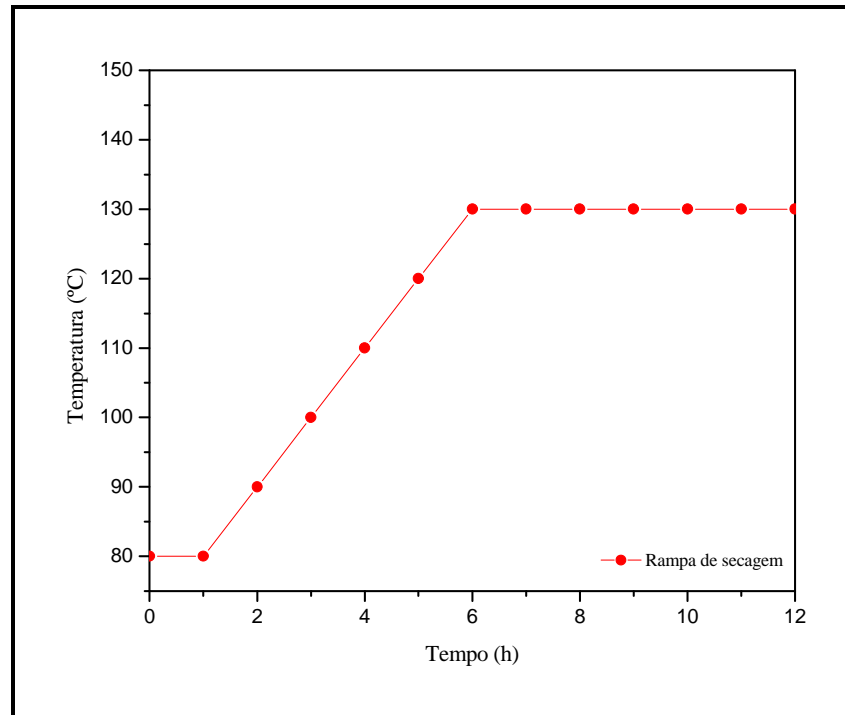
Neste estudo foi realizado um planejamento experimental de dois níveis, um superior e outro inferior, e de três fatores, sendo eles: a concentração da solução de impregnação, tempo de contato entre o carvão ativado e a solução e a condução da secagem do carvão em estufa. A forma como o planejamento foi efetuado está demonstrado na Tabela 09, na qual pode-se observar os valores dos níveis estipulados.

Variando a concentração do sal pode-se esperar uma deposição de quantidades diferentes de cobre na superfície do carvão (fator que pode influenciar na adsorção química dos compostos de enxofre), maior ou menor recobrimento de sua área superficial (fator que pode influenciar na adsorção física), além de influenciar nos custos da impregnação, com a utilização de maior ou menor quantidade do sal de impregnação.

O tempo de contato da solução de impregnação com o adsorvente é um fator que pode influenciar sobre os custos do processo; por meio deste estudo é possível avaliar se a mesma concentração de cobre na superfície do material pode ser alcançada, utilizando-se um tempo menor de contato.

A influência da secagem em estufa utilizando-se uma rampa de aquecimento ou uma secagem abrupta foi levantada pelo fato descrito no Capítulo 2 por Regalbuto (2007). O autor salienta a forma de secagem como um fator importante na formação dos cristais, seja ela lenta ou abrupta. A avaliação do desempenho dos adsorventes que passaram pela rampa de aquecimento, na qual os cristais são formados de maneira lenta e mais homogênea, em comparação com os formados mais rapidamente e de maneira desuniforme, deve ser realizada para verificar alterações significativas na estrutura do carvão ativado que irão influenciar na adsorção dos compostos de enxofre.

A rampa de aquecimento utilizada nos experimentos é apresentada na Figura 25.



**FIGURA 25** - RAMPA DE AQUECIMENTO UTILIZADA NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.  
**FONTE:** A AUTORA.

A concentração de 0,52 M, o tempo de contato de 24 h e a secagem de 12 h à temperatura de 130 °C são os parâmetros utilizados no estudo de Tamon et al. (1996); os demais níveis foram propostos para que diferenças significantes possam ser avaliadas.

No procedimento descrito a seguir, devem-se considerar os níveis descritos anteriormente e os carvões CAC2 e CAPP6. Ressalta-se que cada ensaio foi realizado em duplicata.

Primeiramente o carvão foi seco em estufa durante 12 h a 130 °C para remover a umidade presente nos poros do adsorvente, pois são nesses poros que as moléculas de sal são impregnadas. Após o tempo de secagem o carvão foi colocado em dessecador durante 1 h. A solução de  $\text{CuCl}_2$  na concentração determinada foi preparada utilizando-se água deionizada. Foram pesados aproximadamente 5,0 g de carvão ativado em Erlenmeyer com tampa, e 15 mL da solução de impregnação foram adicionados ao carvão granulado e 30 mL ao carvão pulverizado, considerando que o



carvão pulverizado ocupa um volume maior que o granulado para a mesma quantidade de massa pesada. A solução em contato com carvão foi levada ao “Shaker” tipo Orbital à temperatura de 30 °C e agitação de 150 rpm durante o tempo estabelecido. Após a agitação, efetuou-se a filtração e o carvão impregnado foi depositado em cápsula de porcelana e encaminhado para estufa, na qual foi seca de acordo com método pré estabelecido. O resíduo da filtração foi diluído até o volume de 1 L e aproximadamente 100 mL de cada amostra foi colocado em frasco âmbar para posterior leitura da concentração de cobre residual em Espectômetro de Absorção Atômica.

**TABELA 09 - APRESENTAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL REALIZADO.**

	Fatores	Níveis	
		-	+
1	Concentração da solução de impregnação	0,1 M	0,52 M
2	Tempo	12 h	24 h
3	Secagem	12 h 130 °C	Rampa de aquecimento
Ensaio	1 Concentração	2 Tempo	3 Secagem
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Deve-se salientar que a etapa de lavagem do carvão ativado impregnado não foi realizada neste procedimento, isto se deve ao fato de a lavagem ser necessária apenas quando existe a presença de algum composto indesejado na amostra, como descrito no Capítulo 2. Nos testes de impregnação utilizou-se solução ácida de impregnação, e por isso ocorria a necessidade da remoção do ácido pelo processo de lavagem. Já neste

procedimento proposto a solução utilizada foi apenas de água deionizada com o  $\text{CuCl}_2$  e portanto, a etapa de lavagem não foi necessária.

### 3.5.2 Leitura do teor de Cobre por Absorção Atômica

A fim de se determinar o teor de cobre depositado na superfície do carvão ativado realizou-se após a impregnação a leitura da concentração de cobre na solução residual em Espectrômetro de Absorção Atômica.

Para a realização da análise coletou-se o lixiviado (quando havia lavagem do carvão ativado impregnado) e o filtrado (quando não havia lavagem) em balão volumétrico de 1 L e completou-se o volume com água deionizada. A solução contida no balão foi bem homogeneizada e aproximadamente 100 mL de cada amostra foi transferida para frasco âmbar e armazenada para futura leitura.

A análise foi realizada no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUTets) no equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica da marca Varian modelo 220 FS apresentado na Figura 21. Para a realização da análise primeiramente verificou-se a pressão de 5 Kgf, após isso, as válvulas de ar e acetileno foram abertas e a lâmpada específica para cobre foi conectada. O exaustor, o espectrômetro e o SIPS foram ligados, para então, realizar o ajuste da lâmpada e otimizar o processo. O comprimento de onda utilizado foi de 324,8 nm e a corrente da lâmpada foi de 10 mA.

Uma solução padrão de 10 ppm de cobre foi preparada a fim de se confeccionar uma curva de calibração para o cobre. Então, as amostras foram lidas e o resultado foi obtido em mg de Cu/L de solução. Como a concentração inicial da solução de impregnação era conhecida, foi possível determinar o teor de cobre depositado na superfície do carvão ativado subtraindo o valor lido da concentração inicial.

A leitura do teor de cobre foi realizada somente para o lixiviado e filtrado das amostras impregnadas com  $\text{CuCl}_2$ , pois para as impregnadas com  $\text{CuCl}$  não era possível coletar o filtrado de forma confiável. Isso ocorreu pelo fato de o sal não estar totalmente dissolvido na solução e grande quantidade de cristais ficar retida no filtro.

### 3.5.3 Estudo da adsorção de benzotiofeno em n-decano dos carvões impregnados

O estudo da adsorção foi realizado para todas as amostras de carvões ativados impregnados, tanto as realizadas para teste quanto as para o planejamento experimental. O procedimento experimental foi o mesmo utilizado para o estudo preliminar da adsorção, alterando-se apenas o tempo de contato entre o carvão ativado impregnado e a solução binária de n-decano e BT, o qual foi de 24 h. O tempo de equilíbrio foi determinado pela análise do perfil cinético, sendo que maiores detalhes serão discutidos no Capítulo 5.

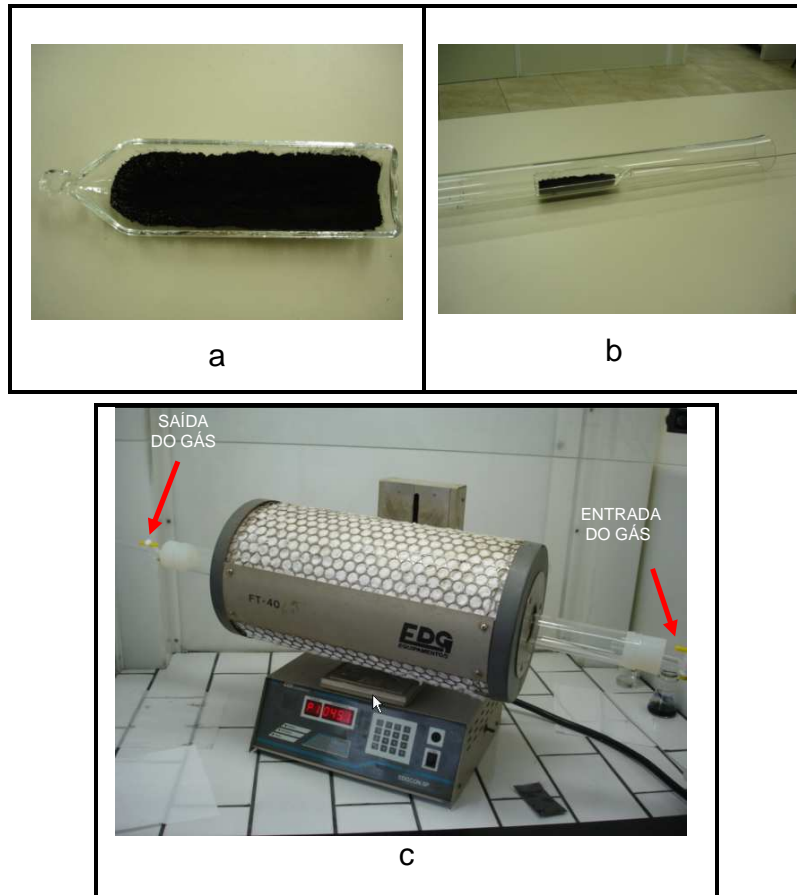
As amostras coletadas nesta etapa foram armazenadas em geladeira para posterior leitura no analisador Trace SN da marca Elementar.

### 3.5.4 Redução de $\text{Cu}^{2+}$ a $\text{Cu}^+$

A adsorção por complexação  $\pi$  é uma das alternativas mais promissoras segundo Baeza et. al (2007). Cálculos de orbitais moleculares e experimentos vêm mostrando que os compostos refratários de enxofre se ligam fortemente por meio da complexação  $\pi$ , devido a sua melhor habilidade de doação / retro-doação de elétrons (Yang, 2003). No mecanismo da complexação  $\pi$  os cátions podem formar as usuais ligações  $\sigma$  com seus orbitais **s** enquanto seus orbitais **d** podem retro-doar densidade eletrônica aos orbitais  $\pi$  antiligantes dos anéis de enxofre. Os metais que podem formar fortes ligações por complexação  $\pi$  são aqueles que possuem orbitais **s** vazios e densidade eletrônica disponível nos orbitais **d**, os quais são necessários para a retro-doação (Yang, 2004 citado por Baeza et al. (2007)). Um metal especial é o cobre Cu(I) que possui a seguinte configuração eletrônica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0$ .

Após tomar conhecimento da importância de se obter  $\text{Cu}^+$  na superfície dos adsorventes para aumentar sua seletividade a compostos de enxofre, optou-se por realizar a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ .

Ma e Yang (2007) relataram um estudo no qual a ativação da zeólita Cu(II)-Y foi conduzida em atmosfera de Hélio a 450 °C durante 10 h, para promover a autorredução de espécies  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ , e esta técnica foi eleita neste estudo para realizar a redução.



**FIGURA 26** - EQUIPAMENTO E UTENSÍLIOS UTILIZADOS NA REDUÇÃO. a) Amostra na barqueta. b) Barqueta com amostra sendo colocada no tubo. c) Esquema pronto para utilização.  
**FONTE:** LQES/UFPR.

Para a redução foi utilizado o Forno Túnel da marca EDG modelo FT-40 e um tubo confeccionado com Boro Silicato contendo abertura de entrada e saída da amostra e dos gases foi confeccionado para este fim. Primeiramente o carvão impregnado com  $\text{CuCl}_2$  foi depositado em uma barqueta de Boro Silicato (Figura 26a) e após ajustado bem ao centro do tubo (Figura 26b). O tubo foi então colocado no forno e a circulação do gás Hélio foi ligada (Figura 26c). Uma rampa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  foi programada até atingir o patamar de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 h sob fluxo constante de Hélio de  $3\text{ L/h}$ . Após a redução, a circulação do gás foi interrompida até que o carvão atingisse a temperatura ambiente, para então ser realizada uma batelada com o mesmo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos na caracterização química, física e estrutural dos adsorventes estudados, além dos resultados dos ensaios preliminares de adsorção em batelada e cinética realizados. Na sequência serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos testes de impregnação realizados e finalmente os resultados do planejamento experimental proposto neste trabalho.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

#### 4.1.1 Adsorção B.E.T.

Os ensaios para a medição do volume e diâmetro dos poros, e a isoterma de adsorção de  $N_2$  dos oito adsorventes foram realizados no equipamento da marca QuantaChrome modelo NOVA 1200, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), localizado na Universidade Federal do Paraná, conforme descrição apresentada no Capítulo 3.

##### 4.1.1.1 Área superficial, tamanho e volume de poros

Os resultados obtidos na análise de área superficial, tamanho e volume de poros para os oito adsorventes comerciais estudados são apresentados na Tabela 10.

**TABELA 10 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS CARVÕES ATIVADOS.**

<b>Adsorvente</b>	<b>Área BET (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Superficial Externa (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)*</b>	<b>Área de Microporo (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)*</b>	<b>Volume de Microporo (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>)*</b>	<b>Diâmetro Médio dos Poros (Å)</b>
<b>CAC1</b>	665,1	46,52	618,6	0,3157	22,26
<b>CAC2</b>	727,8	62,81	665,0	0,3397	22,65
<b>CAC3</b>	783,9	85,52	698,4	0,3550	23,13
<b>CAP4</b>	557,4	58,17	499,2	0,2565	23,25
<b>CAP5</b>	650,7	85,3	565,4	0,2877	24,40
<b>CAPP6</b>	782,2	193,2	588,9	0,3000	28,67
<b>CAC7</b>	694,7	43,02	651,7	0,3060	22,02
<b>CACI8</b>	649,9	30,92	619,0	0,3132	21,66

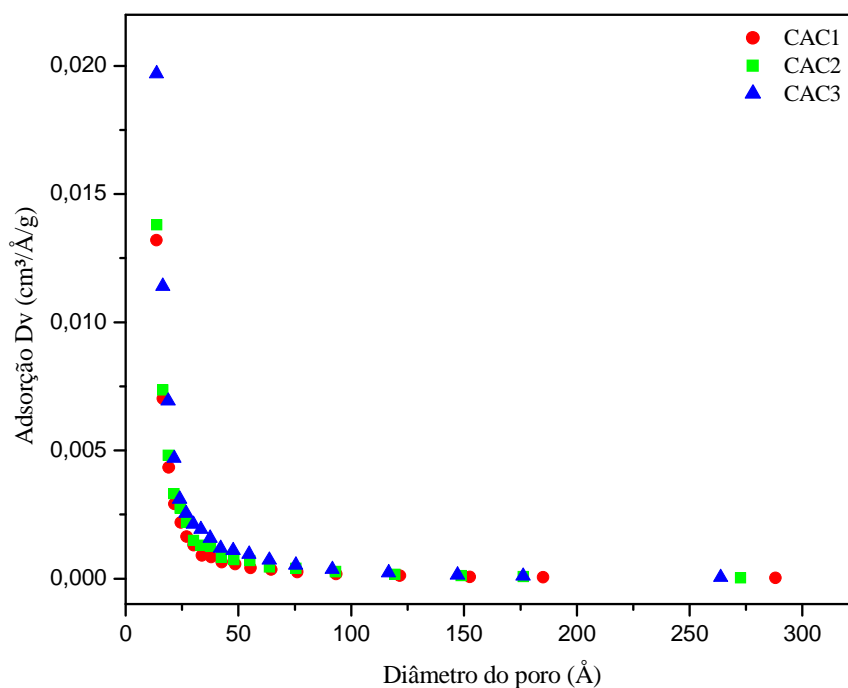
(\*) Valores determinados pela aproximação Método-t (Equação de Harkins-Jura, Gregg e Sing, 1982).

Observando os resultados da área BET pode-se perceber que as áreas variam em sua maioria de 650 a 780 m<sup>2</sup>/g, sendo que a única amostra que se apresenta fora destes limites é a CAP4 com área BET de 557,4 m<sup>2</sup>/g. Dentre os valores de área superficial externa destaca-se a amostra CAPP6 com área igual 193,2 m<sup>2</sup>/g, resultado já esperado devido a mesma ser pulverizada. A menor área superficial externa foi apresentada pelo CACI8, fato que pode ser explicado pela amostra ser impregnada com cobre; este parâmetro poderá ser mais bem discutido na análise do MEV desta amostra. A amostra que apresentou maior área e volume de microporos foi a do CAC3. Segundo a Classificação da IUPAC todas as amostras são caracterizadas como mesoporosas (2 -50 nm ou 20-500 Å).

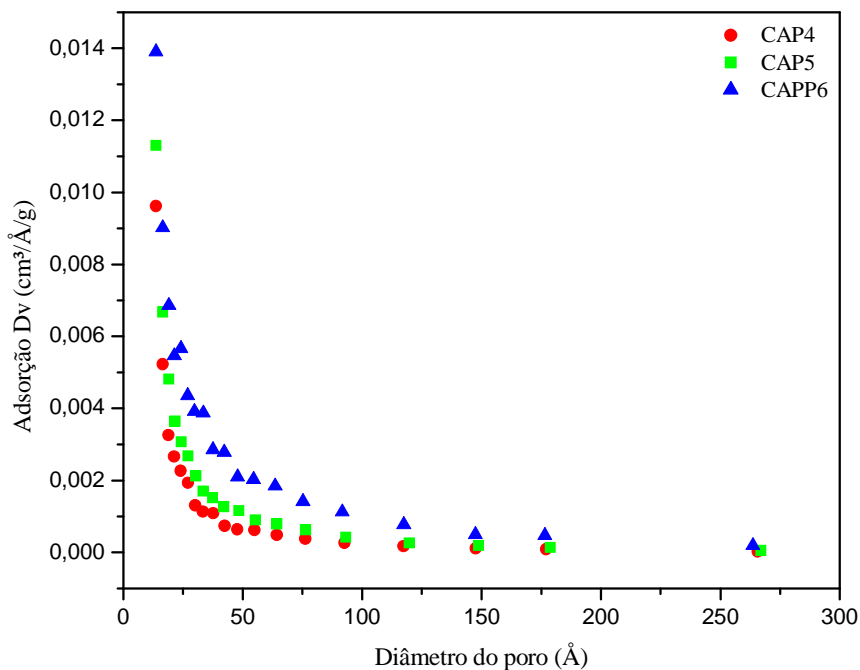
No que se refere ao diâmetro médio dos poros todas as amostras apresentam diâmetros semelhantes, sendo que se destaca a amostra CAPP6, com diâmetro médio de 28,7 Å.

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam os gráficos que representam a distribuição do tamanho dos poros segundo o método BJH (Barret, Joyner e Halenda, 1951), o qual assume que a pressão relativa inicial é próxima da unidade e que todos os poros de forma cilíndrica são preenchidos pelo fluido favorecendo o cálculo dos mesoporos a partir da isoterma de dessorção. Observa-se que a maior concentração dos poros está

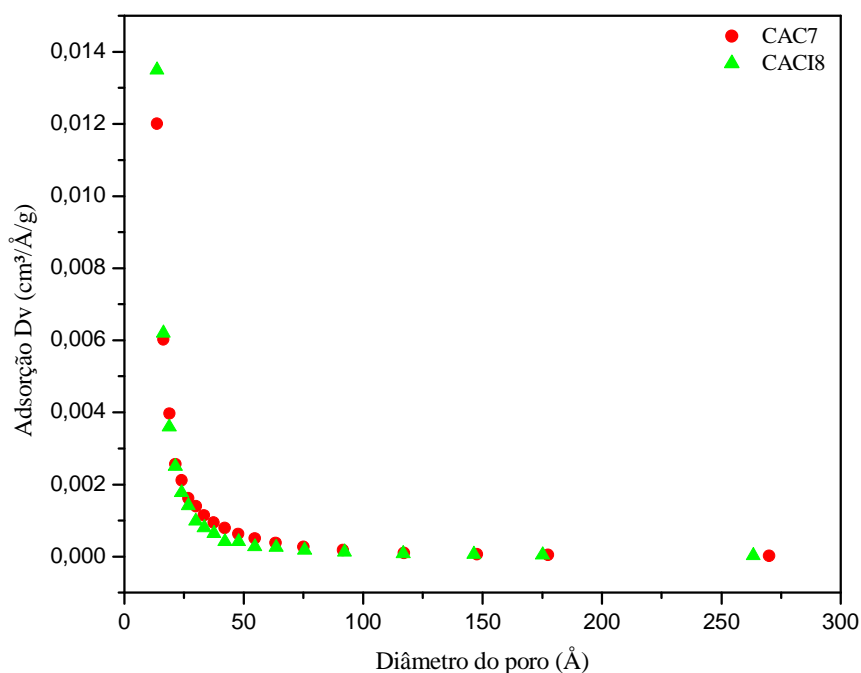
entre 20 e 50 Å, o que está em acordo com os valores de diâmetro médio de poros apresentados na Tabela 10, os quais estão na faixa entre 21,66 Å e 28,67 Å.



**FIGURA 27** - DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DOS POROS DOS ADSORVENTES CAC1, CAC2 E CAC3 PELO MÉTODO BJH DOS DADOS DE ADSORÇÃO (BARRET ET AL.,1951).



**FIGURA 28** - DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DOS POROS DOS ADSORVENTES CAP4, CAP5 E CAPP6 PELO MÉTODO BJH DOS DADOS DE ADSORÇÃO (BARRET ET AL.,1951).

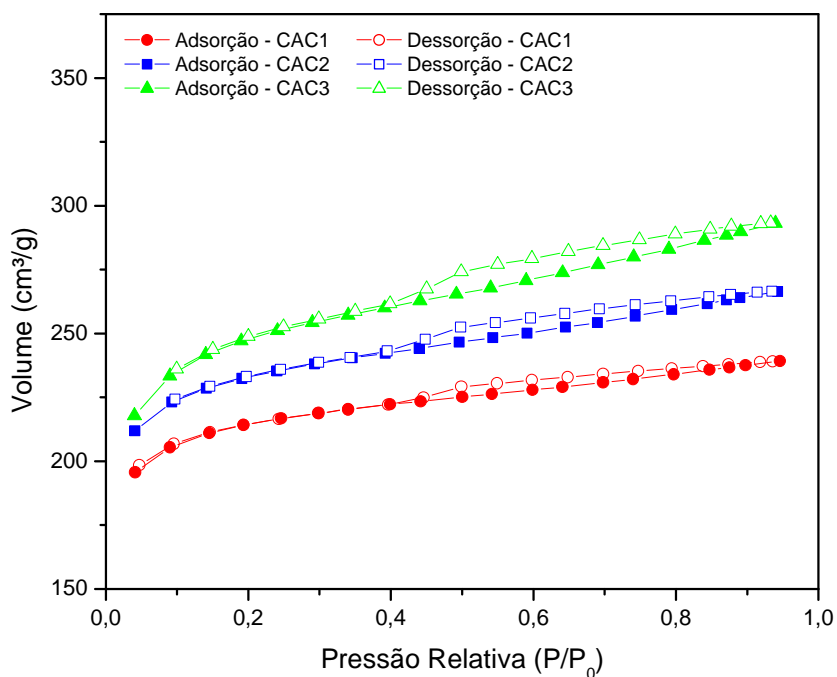


**FIGURA 29** - DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DOS POROS DOS ADSORVENTES CAC7 E CAC18 PELO MÉTODO BJH DOS DADOS DE ADSORÇÃO (BARRET ET AL., 1951).

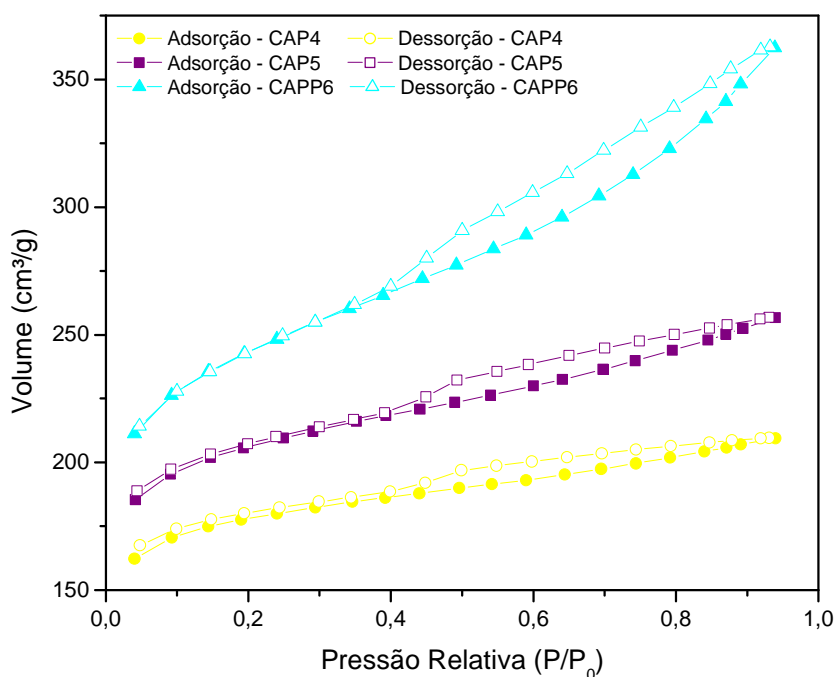
#### 4.1.1.2 Isoterma de Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  obtidas para as oito amostras de carvão ativado originais são apresentadas nas Figuras 30, 31 e 32, nas quais estão apresentadas as curvas que representam a quantidade de gás adsorvido durante o aumento da pressão relativa, e as curvas que mostram a quantidade gás dessorvido durante o processo inverso.

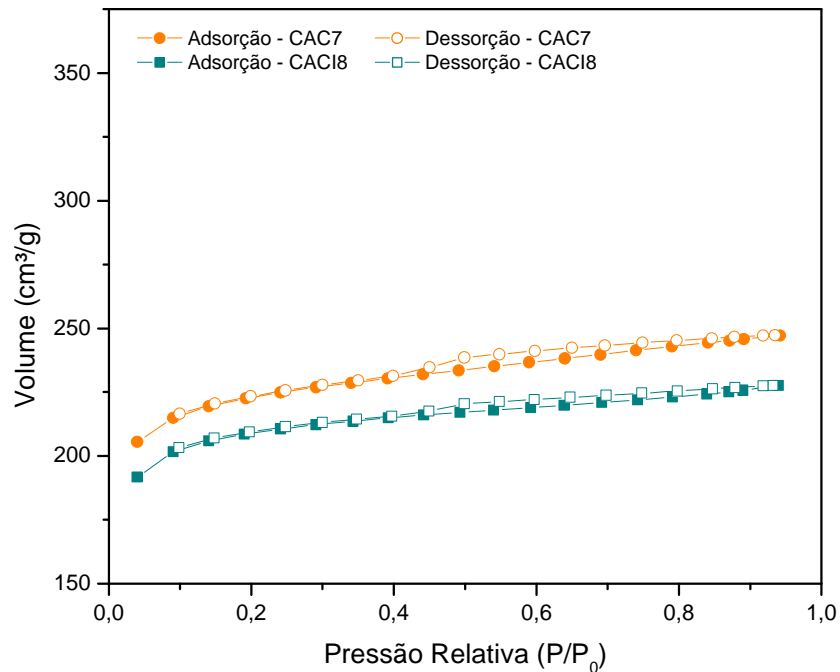




**FIGURA 30** - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ADSORVENTES CAC1, CAC2 E CAC3.



**FIGURA 31** - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ADSORVENTES CAP4, CAP5 E CAPP6.



**FIGURA 32** - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ADSORVENTES CAC7 E CAC18.

As curvas apresentadas possuem algumas diferenças entre si quanto a sua inclinação em valores mais elevados de  $P/P_0$ . As amostras CAC3, CAPP6 e CAC7 demonstram um grande “delta” no volume adsorvido sendo que a primeira e a última amostra se encaminham para a estabilização na adsorção quando próximas da pressão relativa igual 1 e a segunda demonstra que não há limites para adsorção em altas pressões relativas. As demais amostras não apresentam inclinação acentuada, indicando que adsorção não aumenta significativamente para valores elevados de  $P/P_0$ ; além disso, mostram uma tendência a estabilizar a adsorção para os mesmos valores de  $P/P_0$ .

Todas as curvas apresentaram caminhos distintos para a adsorção e dessorção, fato que caracteriza a histerese, o que segundo Zhou, Ma e Song (2009) indica a presença de mesoporos, o que foi confirmado pela distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH.

Como observado, as isotermas de adsorção não podem ser classificadas como nenhum tipo específico de acordo com a Classificação da IUPAC, pois até pressões relativas próximas a 0,4 as curvas têm comportamento semelhante a do tipo I, indicando a adsorção em microporos; já para valores de  $P/P_0$  maiores, a semelhança

está para o tipo II, apresentando inclinação não muito acentuada, como no tipo IV. E finalmente para pressões próximas a da saturação, com exceção da amostra CAPP6, as curvas tendem à estabilização na adsorção, diferentemente do que ocorre nas isotermas do tipo II, e semelhante aos tipos I e IV.

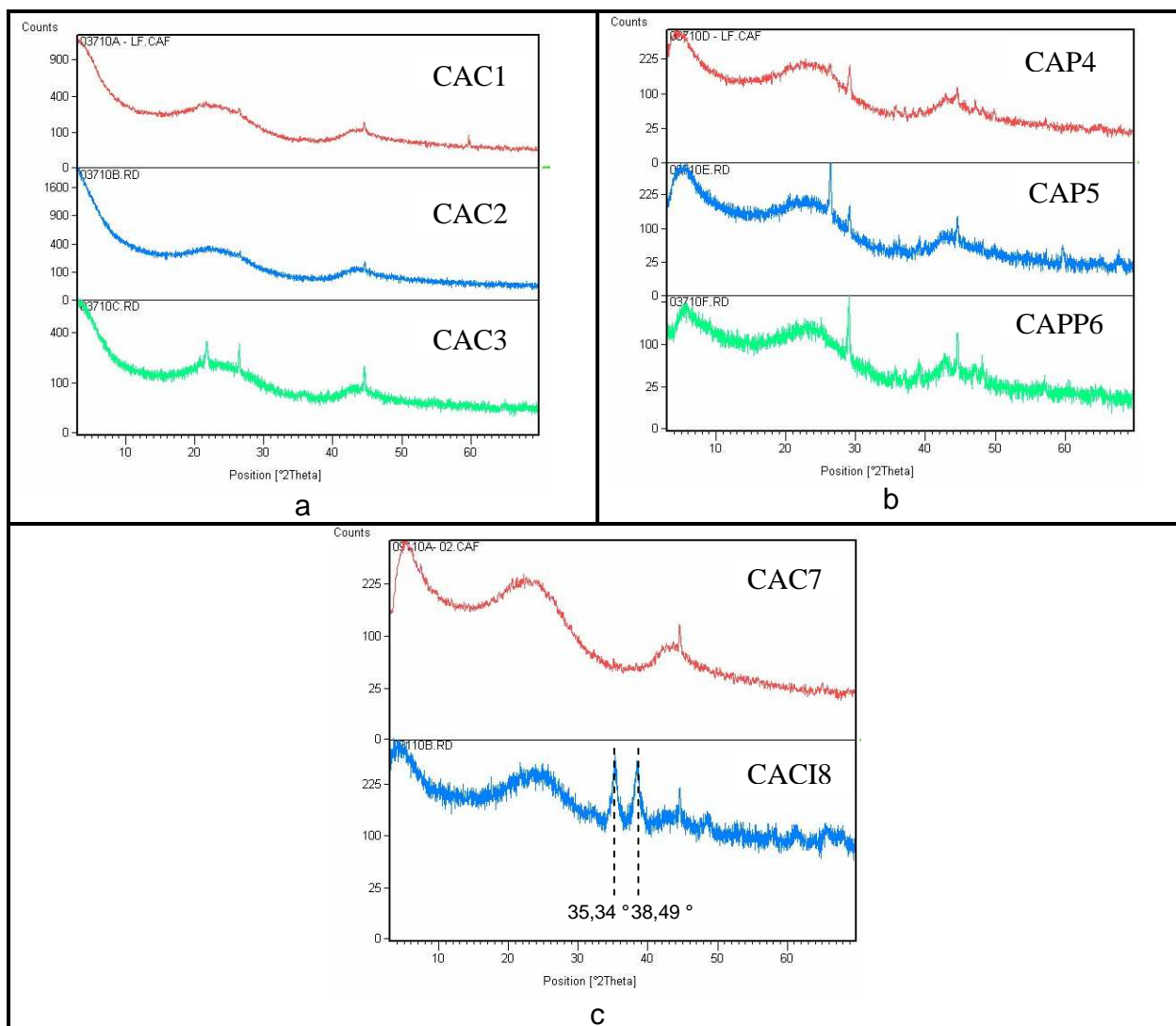
No que se refere à classificação empírica das curvas de histerese dada pela IUPAC, pode-se dizer que a histerese é do tipo H4, a qual é geralmente observada em materiais complexos que contêm tanto microporos como mesoporos, como é o caso das amostras analisadas.

#### 4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no LAMIR pelo equipamento X Philips PW 1830, sendo que o procedimento efetuado está descrito na seção 3.2.3 do Capítulo 3.

Os difratogramas resultantes da análise de DRX para as amostras CAC1, CAC2 e CAC3 são apresentados na Figura 33a, os dos carvões de pinho na Figura 33b e das amostras CAC7 e CAC18 na Figura 33c.

Analisando os difratogramas observa-se que todos eles não apresentam linha de base horizontal, fato que segundo Bouchelta, Medjram e Bertrand (2008) indica que a maior parte das amostras é amorfa, o que condiz com o fato das amostras serem de carvão ativado. Entretanto, alguns picos de difração emergem da linha de base, indicando a presença de pequena quantidade de material cristalino. Os picos referentes a  $2,03 \text{ \AA}$  ou  $2\theta = 44,6^\circ$  presentes em todos os difratogramas correspondem ao porta-amostra de alumínio.



**FIGURA 33** - DIFRATÔMETROS DE RAIOS X – a) amostras CAC1, CAC2 e CAC3. b) amostras CAP4, CAP5 e CAPP6. c) amostras CAC7 e CACI8.

A interpretação dos resultados se deu com o auxílio do software X-Pert High Score PW3209 Release Notes 2002 acoplado ao equipamento, o qual apresenta uma grande biblioteca e lista os possíveis cristais correspondentes às difrações de acordo com a probabilidade de sua existência naquela amostra.

As difrações identificadas para cada uma das oito amostras estão apresentadas na Tabela 11.

**TABELA 11 - RESULTADOS DIFRAÇÃO DE RAIOS X – AMOSTRA E SEUS PROVÁVEIS CRISTAIS.**

<b>Adsorvente</b>	<b>Prováveis cristais</b>
<b>CAC1</b>	Grafita (C) e Quartzo (SiO <sub>2</sub> )
<b>CAC2</b>	Grafita (C)
<b>CAC3</b>	Grafita (C) e Quartzo (SiO <sub>2</sub> )
<b>CAP4</b>	Grafita (C) e Quartzo (SiO <sub>2</sub> )
<b>CAP5</b>	Grafita (C) e Quartzo (SiO <sub>2</sub> ) e Calcita (Ca(CO) <sub>3</sub> )
<b>CAPP6</b>	Óxido de Cálcio (CaO <sub>2</sub> ), Quartzo (SiO <sub>2</sub> ), Fosfato de Alumínio (AIP) e Silicato de Manganês (Mn <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> )
<b>CAC7</b>	Amorfo
<b>CACI8</b>	Óxido de Cobre (CuO)

Analisando os resultados pode-se perceber que a maioria das amostras acusou provável presença de Silício na forma cristalina de quartzo e também a grafita. Outras difrações foram apresentadas para Ca, P, Al e Mn, elementos que foram confirmados pela análise química. Estes elementos podem ter sua presença explicada pelo fato de comporem os precursores lignocelulósicos dos carvões ativados em estudo. Já a grafita mostra-se uma característica dos carvões ativados, sendo que segundo Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006), as estruturas de grafite são hexagonais, nas quais o arranjo dos átomos de carbonos são denominados de camadas de grafeno.

A Figura 33c para a amostra CACI8 apresenta picos em 35,34 ° e 38,49 ° 2 θ; estes ângulos de reflexão indicam a formação e presença de partículas com óxido de cobre no carvão ativado e estão consistentes com a literatura (PEREIRA et al., 2003; MORENO-PIRAJÁN et al., 2010). Esta informação será complementada quando da análise dos resultados de XPS.

#### 4.1.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

Os ensaios de Fluorescência de Raios X foram realizados no LAMIR utilizando-se o equipamento PW 2400 PHILIPS. Geralmente a leitura da composição química é realizada por meio de pastilhas, porém para o carvão ativado foram realizadas algumas tentativas para a confecção das pastilhas até mesmo adicionando um ligante, o KBr, e as pastilhas resultantes eram muito frágeis e quebradiças, devido a baixa densidade do

material. Por esses motivos a leitura foi realizada pela “técnica do copinho”, a qual foi descrita na seção 3.2.4 do Capítulo 3.

Antes da realização da análise efetua-se o ensaio de perda ao fogo das amostras, por meio da qual se quantifica a porcentagem em massa de substâncias voláteis (tais como umidade, CO<sub>2</sub> e enxofre) e matéria orgânica, restando apenas os compostos inorgânicos que serão quantificados durante a análise de FRX. Os valores resultantes da análise são então, normalizados e a fração mássica engloba a composição orgânica, representada por CO<sub>2</sub> e os compostos inorgânicos.

A análise realizada é semi-quantitativa e o limite de sensibilidade é de 0,1 % em massa. Na Tabela 12 são apresentados os resultados obtidos no FRX para os carvões originais; os valores apresentados são porcentagens mássicas dos elementos presentes nas amostras, sendo que o valor zero indica presença do elemento em fração menor do que 0,1 % e o traço (-) ausência do elemento.

**TABELA 12 - RESULTADO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DOS CARVÕES ATIVADOS COMERCIAIS (% EM MASSA).**

<b>Elemento</b>	<b>CAC1 (%)</b>	<b>CAC2 (%)</b>	<b>CAC3 (%)</b>	<b>CAP4 (%)</b>	<b>CAP5 (%)</b>	<b>CAPP6 (%)</b>	<b>CAC7 (%)</b>	<b>CACI8 (%)</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	90,5	91,5	80,1	91,8	89,7	94,4	88,5	87,4
<b>Si</b>	5,1	5	9,6	1,3	2,7	0,3	6,5	0,8
<b>K</b>	2	1,3	6,5	1,8	2,2	1,1	3,2	1,5
<b>Fe</b>	1	1	1,5	1,9	1,5	0,2	0,6	0,3
<b>Ca</b>	0,7	0,6	1,1	2,3	3,0	3,3	0,6	0,2
<b>P</b>	0,4	0,3	0,8	0,2	0,2	0,2	0,4	0,1
<b>S</b>	0,1	0,1	0	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1
<b>Al</b>	0,1	0	0,1	0,1	0,2	0	0	-
<b>Mn</b>	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-
<b>Mg</b>	0	0	0,1	0	0	0	0	-
<b>Cl</b>	0	-	-	0	-	0	-	2,2
<b>Ti</b>	0	0	0,1	0	0,1	0	-	-
<b>Cu</b>	0	0	0	-	-	0	0	7,3
<b>Cr</b>	-	-	-	-	-	-	-	0,1

A análise dos resultados indica a presença de vários compostos inorgânicos, tais como Silício, Potássio, Ferro, Cálcio, Enxofre, Alumínio, entre outros. Possivelmente

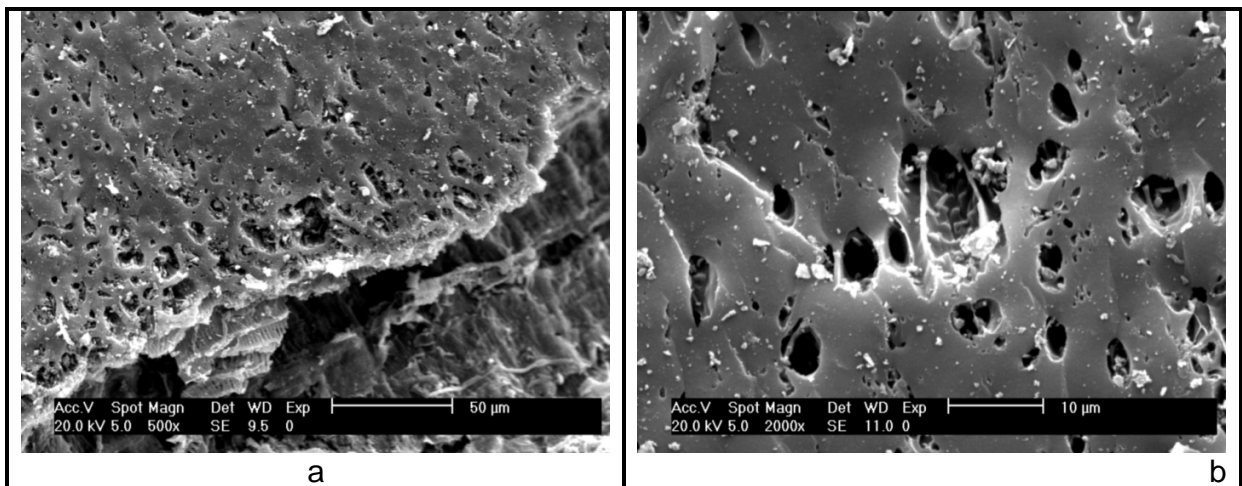
estes compostos sejam resquícios dos precursores dos carvões ativados que não foram consumidos durante a carbonização e ativação destes materiais. Além disso, a fração de compostos inorgânicos está condizente com o teor de cinzas apresentado pelos fabricantes, e que consta na Tabela 07. A presença de Fósforo se deu, possivelmente por contaminação durante a análise.

A amostra CAC18 apresentou 7,3 % de cobre em sua composição mássica, confirmando a impregnação deste carvão com sais de cobre, valor que está na faixa especificada pelo fabricante de 8,0 %.

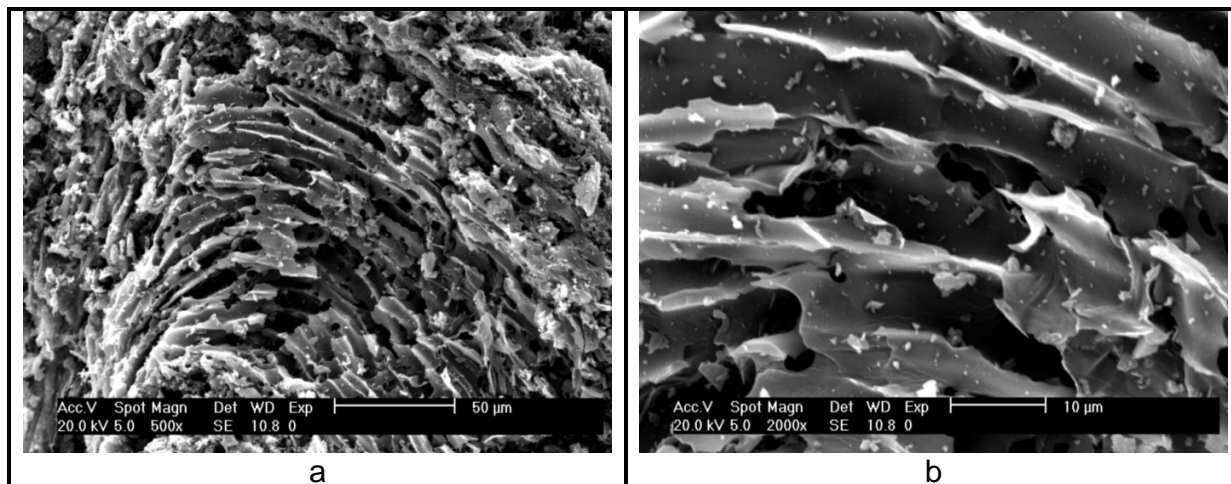
#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

O ensaio de M.E.V foi realizado no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), no equipamento Philips Modelo XL 30 equipado com o detector EDAX. O procedimento experimental foi descrito na seção 3.2.5 do Capítulo 3.

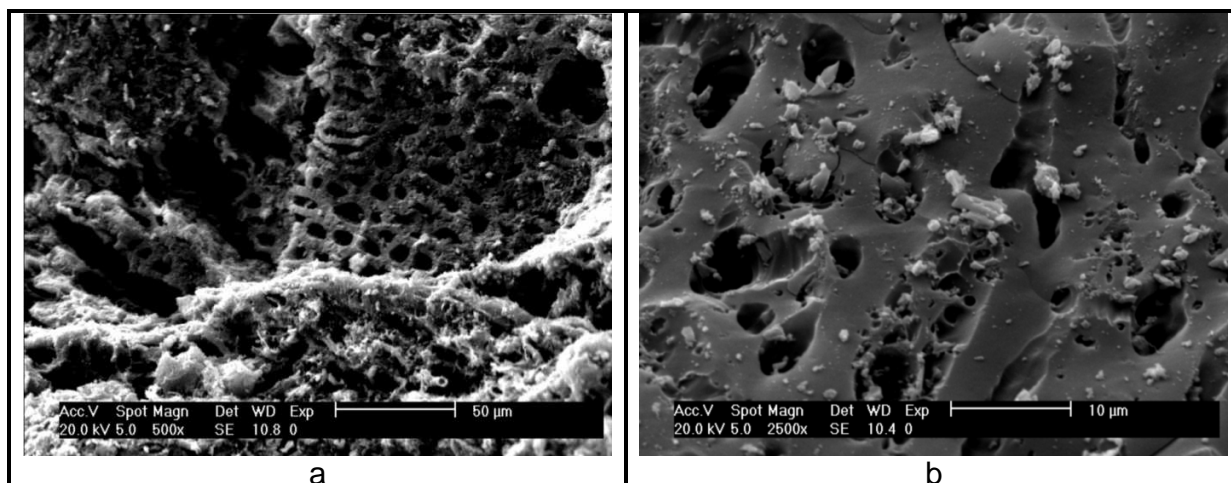
As fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica por varredura das oito amostras de carvão ativado comerciais são apresentadas nas Figuras 34 a 40.



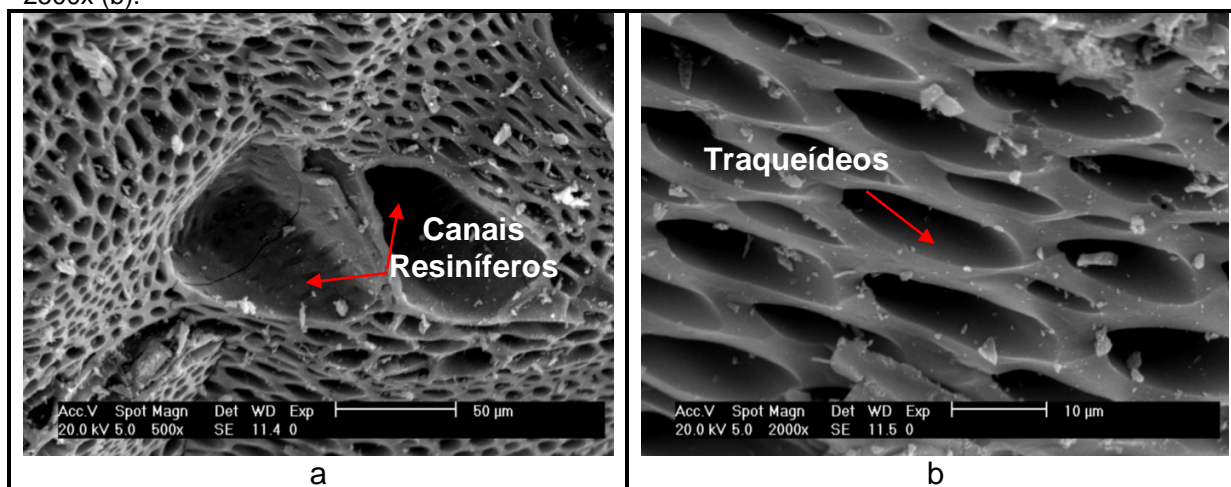
**FIGURA 34 - MEV DO ADSORVENTE CAC1 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO DE 500x (a), 2000x (b).**



**FIGURA 35** - MEV DO ADSORVENTE CAC2 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO DE 500x (a), 2000x (b).

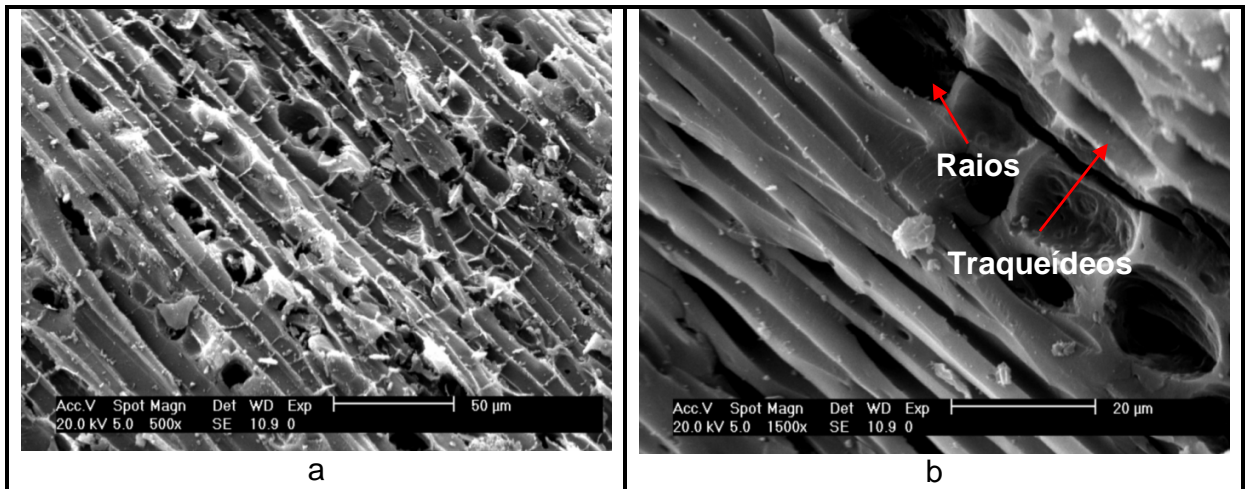


**FIGURA 36** - MEV DO ADSORVENTE CAC3 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO DE 500x (a), 2500x (b).

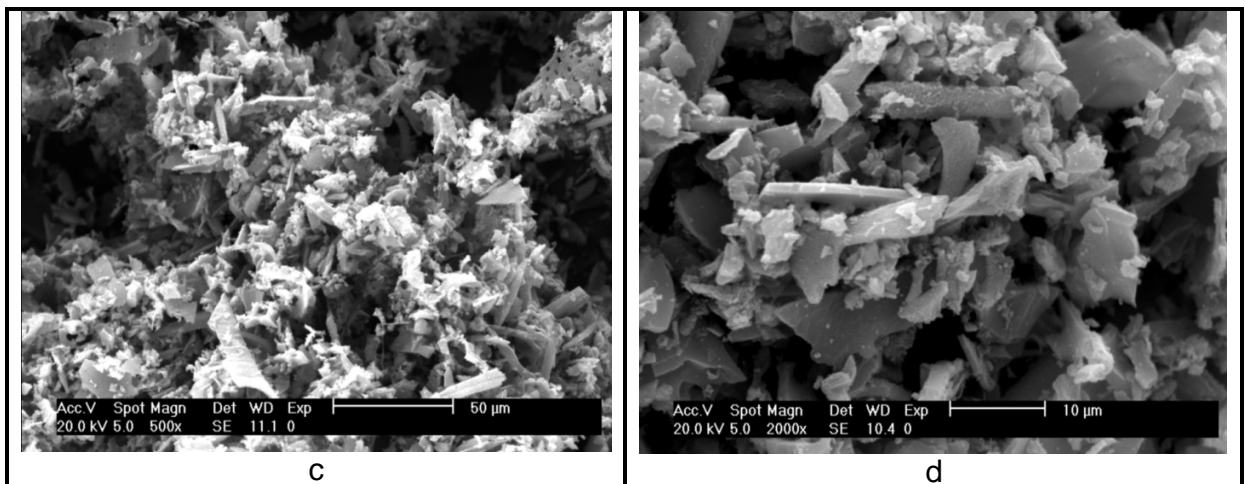


**FIGURA 37** - MEV DO ADSORVENTE CAP4 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO DE 500x (a), 2000x (b).





**FIGURA 38** - MEV DO ADSORVENTE CAP5 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO DE, 500x (a), 1500x (b).

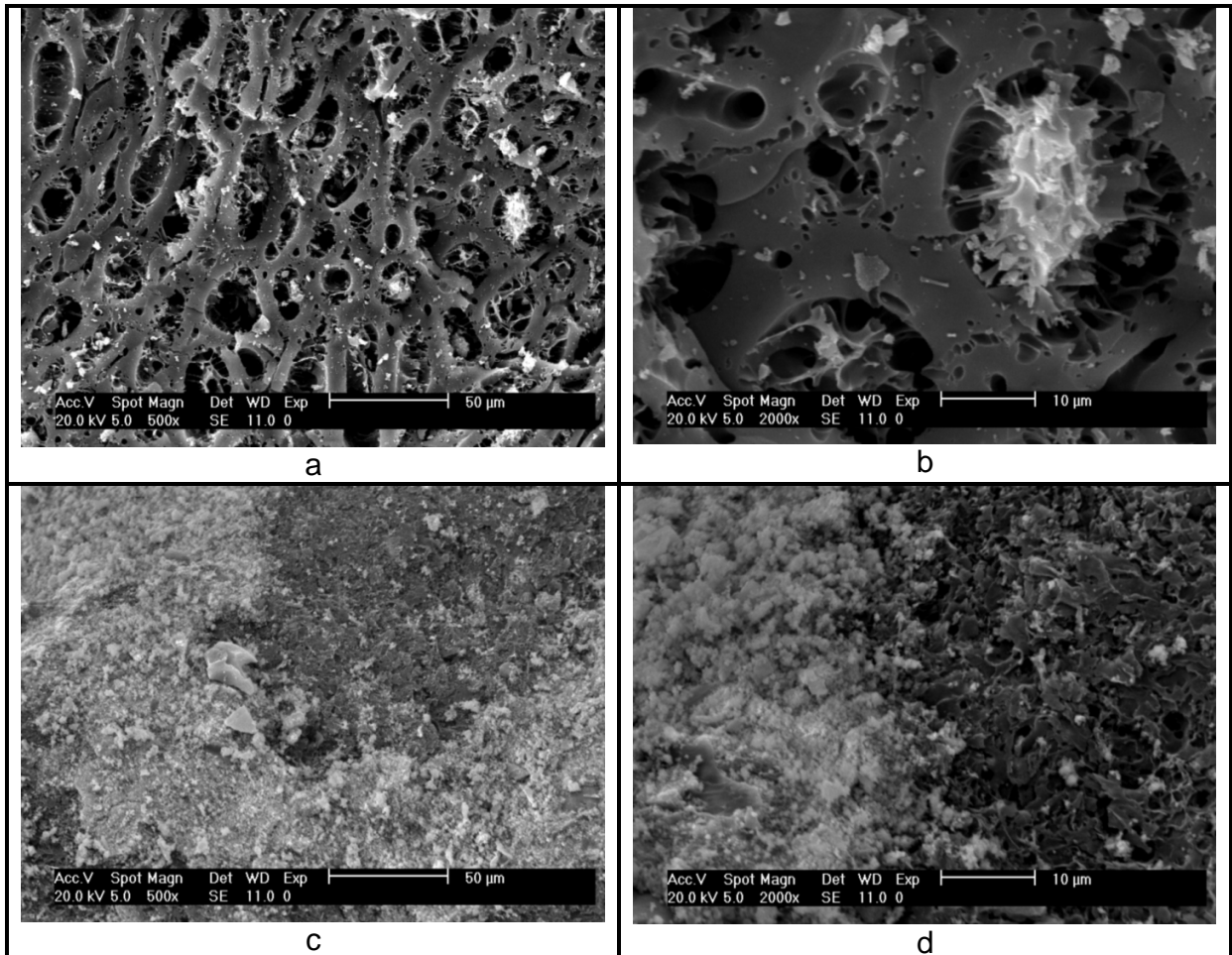


**FIGURA 39** - MEV DO ADSORVENTE CAPP6 – SEM IMPREGNAÇÃO EM AMPLIAÇÃO 500x (a), 2000x (b).

Nas amostras CAP4 e CAP5 (Figuras 37 e 38) observou-se que o carvão ativado conserva as características de seu precursor, pinho (lenho anormal). São visíveis os traqueídeos (células parenquimáticas de coníferas), canais resiníferos e raios, componentes da conífera de origem (KONTTURI, 2005). As presenças de grandes bolsas resiníferas e as estruturas desuniformes dos grãos indicam que o precursor deve ser de regiões de compressão da planta (locais que suportaram vento, por exemplo), como os nós de pinho (BURGUER; RICHTER, 1991).

A amostra CAPP6 (Figura 39) se distingue das demais por ser pulverizada; nela observa-se a superfície do carvão misturada a estruturas cristalinas, e alguns

filamentos, os quais são traqueídeos do precursor que não foram destruídos durante o processo de carbonização e ativação do carvão ativado.



**FIGURA 40** - MEV DO ADSORVENTE CAC7 E CAC18 – O PRIMEIRO SEM IMPREGNAÇÃO (a,b) E O SEGUNDO IMPREGNADO COM COBRE (c,d) EM AMPLIAÇÃO DE 500x (a,c), 2000x (b,d).

Analisando as micrografias pôde-se observar que a morfologia dos carvões ativados cujo precursor é o coco de babaçu é muito distinta daqueles que possuem como precursor o pinho.

Já nos carvões cujo precursor é o coco, não se observam tais canais, mas sim os poros superficiais e grande variação em seus tamanhos. Pode-se observar também a forma compacta (alta densidade) da estrutura da casca do coco. Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006) apontam que, apesar de carvões porosos também serem feitos de

muitos materiais lignocelulósicos, são os com maior dureza e alta densidade, que possuem maior aplicação como carvão ativado, devido à sua resistência mecânica.

A Figura 40 mostra o carvão CAC7 antes da impregnação com Cobre e o carvão CACI8, após a impregnação. Observando as fotomicrografias percebe-se que a superfície do CACI8 foi recoberta pelos cristais do sal de impregnação, e que os poros que eram visíveis antes da impregnação foram obstruídos após a impregnação. Esta figura complementa o resultado apresentado na análise BET, na qual houve a redução da área superficial externa, da área e volume de microporos e diâmetro médio dos poros. Além disso, observa-se que a impregnação foi desuniforme, sendo que em alguns pontos o carvão ativado está totalmente recoberto e em outros, os poros ainda são visíveis.

Os pontos brancos observados na maioria das amostras se caracterizaram como Silício quando a detecção com EDAX foi feita, e as regiões mais escuras como Carbono.

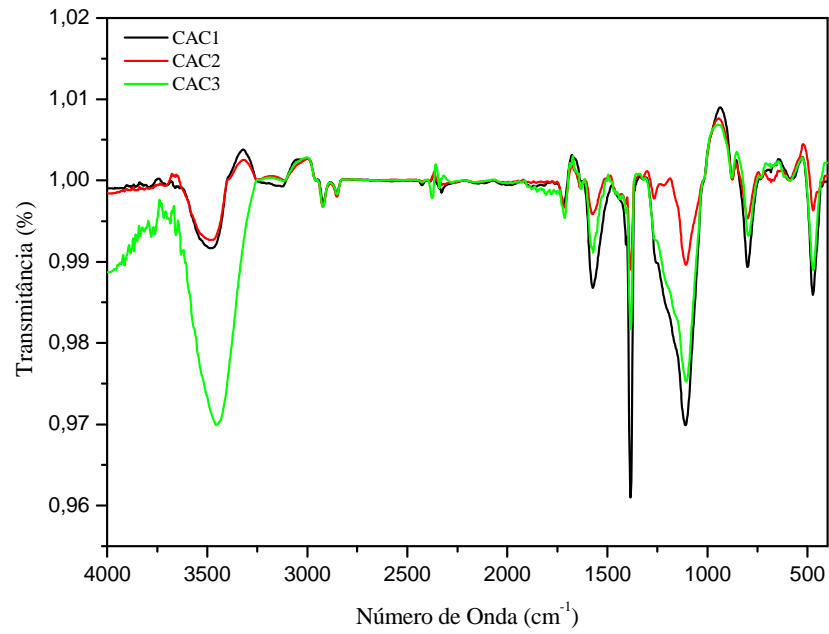
#### 4.1.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2.6 do Capítulo 3.

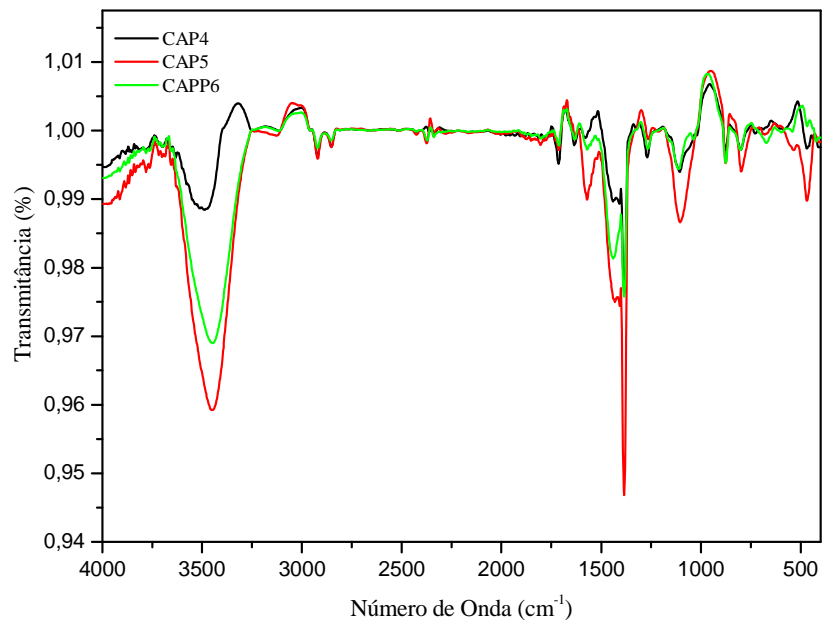
De acordo com os espectros apresentados nas Figuras 41,42 e 43 pode-se verificar que todos os carvões apresentam ligações características de compostos lignocelulósicos. Na Figura 43, espectros das amostras de carvões que têm como precursor o coco não apresentam diferenças significativas entre as amostras; o mesmo ocorre para as amostras de pinho.

Observaram-se bandas largas na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de todas as amostras de carvão ativado, sendo as mesmas relacionadas às interações intermoleculares do grupo OH presentes em lignocelulósicos. Aparecem duas bandas em  $2926$  e  $2831\text{ cm}^{-1}$  relativas ao estiramento assimétrico e simétrico de  $\text{C-H}_2$ , respectivamente, possivelmente devido à presença de lignina residual (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). Há também duas bandas na região de  $1634$  e  $1448\text{ cm}^{-1}$  decorrentes de estiramento de grupos OH presentes em celulosas, hemicelulosas e ligninas; tais grupos funcionais característicos de carvões ativados foram

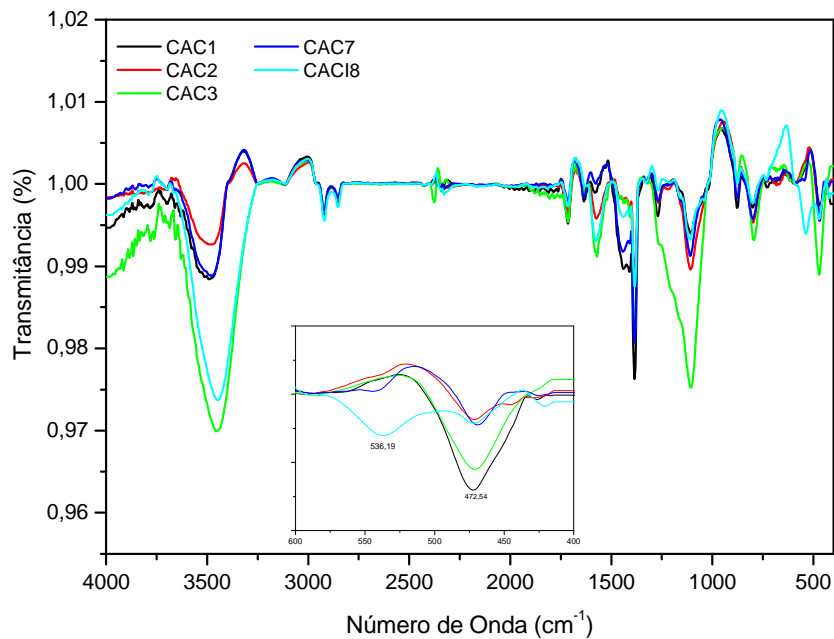
apresentados na Figura 03 do Capítulo 2. A banda na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$  é proveniente das ligações tipo C-O, presentes em lignocelulósicos (SILVERSTEIN; BASSLER, 2006).



**FIGURA 41** - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DOS CARVÕES COMERCIAIS DE COCO – CAC1, CAC2 E CAC3.



**FIGURA 42** - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DOS CARVÕES COMERCIAIS DE PINHO – CAP4, CAP5 E CAPP6.



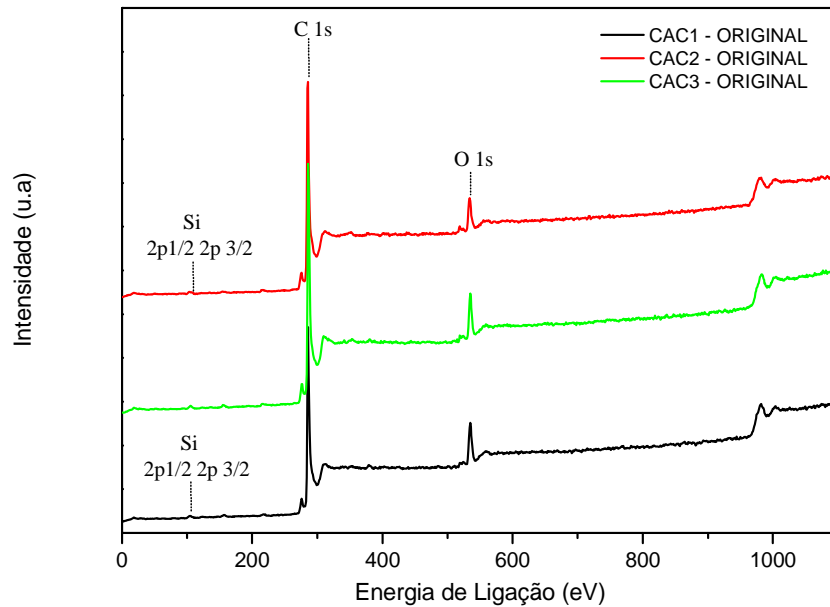
**FIGURA 43** - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE TODOS OS CARVÕES COMERCIAIS DE COCO.

De acordo com a Figura 43, todos os espectros são muito semelhantes, exceto para o CAC18, pois há o aparecimento de uma banda fraca na região de  $547\text{ cm}^{-1}$ , provavelmente devido ao cobre que está impregnado no carvão, conforme apresentado em Patnukao et al. (2008) que encontrou cobre na região de  $553\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, verifica-se a banda em  $472,54\text{ cm}^{-1}$  indicando a presença de sílica Si-O (SHARMA; UMA; GODE, 2010).

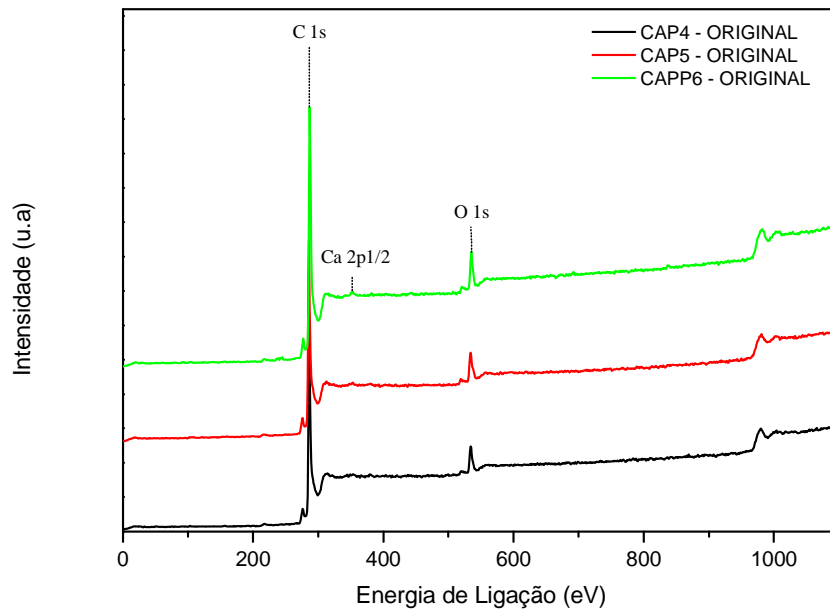
#### 4.1.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

A análise de XPS foi realizada no Laboratório LSI da Universidade Federal do Paraná, no espectrômetro VG Microtech ESCA 3000. As correções nas linhas de emissão dos dados coletados foram feitas a partir do carbono (C1s) a  $284,5\text{ eV}$ , ou seja, o deslocamento dos espectros foram corrigidos a partir do C 1s. As análises dos dados e a decomposição dos espectros gerados foram feitas utilizando o programa VGX900-W e SPD32, respectivamente, ambos acoplados ao equipamento.

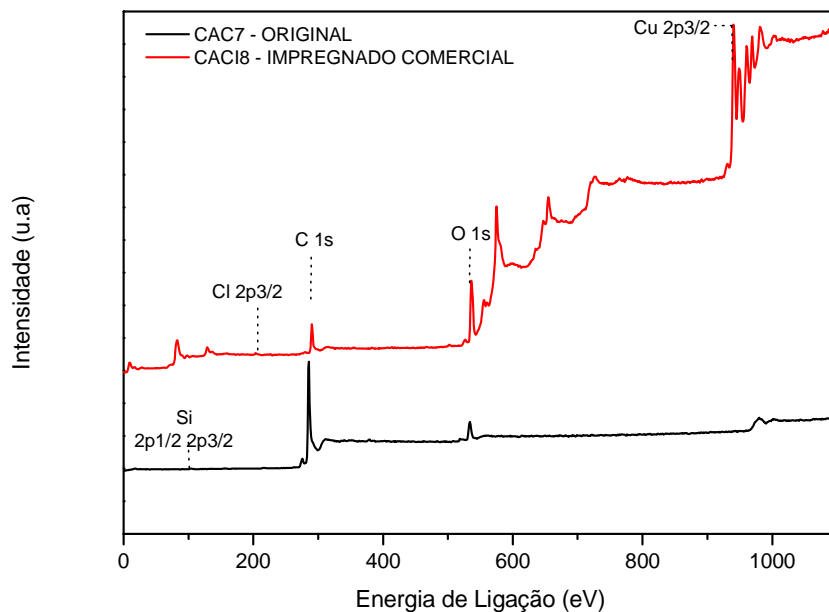
A visão geral dos espectros obtidos por meio da técnica de XPS é apresentada a seguir (Figuras 44, 45 e 46). Em cada uma das figuras são identificados os picos dos elementos detectados pela análise.



**FIGURA 44** - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA OS ADSORVENTES CAC1, CAC2 E CAC3 – ORIGINAIS.



**FIGURA 45** - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA OS ADSORVENTES CAP4, CAP5 E CAPP6 – ORIGINAIS.



**FIGURA 46** - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA OS ADSORVENTES CAC7 E CACI8(IMPREGNADO COM COBRE) – ORIGINAIS.

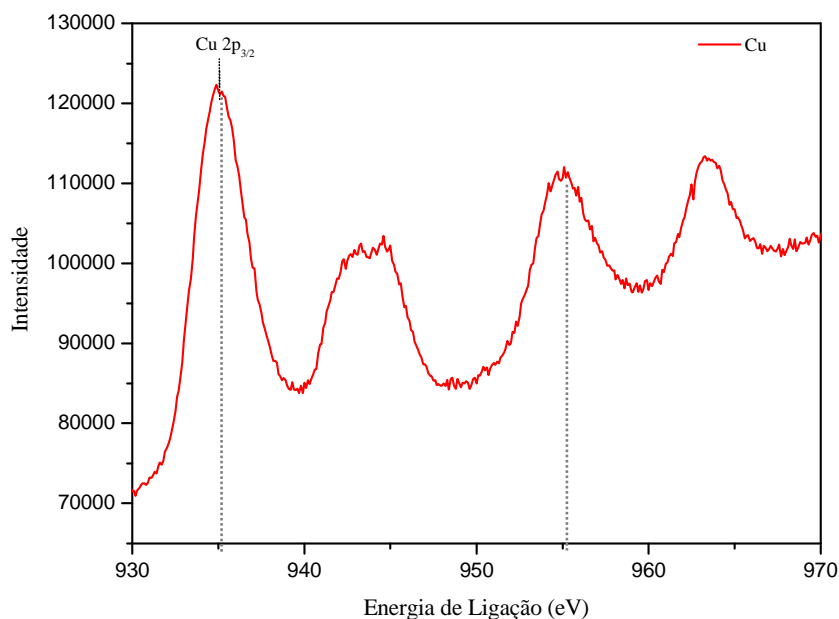
Todos os carvões ativados apresentaram picos nas energias de 284,5 eV e 531 eV como pode ser visualizado nas Figuras 44 a 46, tais energias, segundo Huang, Chen e Chu (2006) correspondem ao C 1s e O 1s respectivamente. Observa-se a presença de silício nas amostras CAC1, CAC3 e CAC7, sendo que segundo Moulder et. al. (1995), duas energias correspondem ao valor de 104 eV o que remete a Si 2p e a outra corresponde ao valor de 106 eV referindo-se a Si 2s. Apesar de a técnica FRX ter indicado a presença de silício em todas as amostras a de XPS indicou apenas em três. Isso pode ter ocorrido pelo fato de a técnica XPS analisar apenas as camadas mais superficiais da amostras e ser realizada com a amostra *in natura*, ou seja, da forma como são comercializadas, além de detectar compostos presentes em concentrações atômicas maiores do que 0,3 %. Já a técnica FRX foi efetuada com todas as amostras pulverizadas e, por isso, pode rastrear compostos presentes internamente, além do mais, sua precisão é de 0,1 % em massa. A mesma situação ocorre para o cálcio, pois na técnica XPS a sua presença é indicada apenas na amostra CAPP6, apesar de na técnica FRX este composto estar presente em todas as amostras.

Atenção deve ser dada à amostra CACI8 a qual, como já elucidado, é um carvão ativado impregnado industrialmente. Nesta amostra além dos picos de C 1s e O 2s, são

visíveis os picos de cloro na energia igual a 204 eV correspondendo ao Cl  $2p_{3/2}$ , e de cobre na energia de 940 eV, o que segundo Bolis et. al (2000) corresponde a um pico satélite de espécies  $\text{Cu}^{2+}$ .

A concentração atômica dos elementos detectados pela análise e a razão C/O são apresentados na Tabela 13, na qual se pode observar a predominância de Carbono em relação ao Oxigênio nas amostras sem impregnação, e a elevada redução nesta razão na amostra impregnada. Isto se deve ao fato de a análise ser realizada superficialmente, e a superfície do carvão CACI8 estar coberta de sais de cobre, fato confirmado quando da análise do MEV desta amostra.

Os picos relacionados ao Cobre encontrados na amostra CACI8 são apresentados na Figura 47.



**FIGURA 47 - VISÃO DOS PICOS REFERENTES AO Cu NO ADSORVENTE CACI8 – COMERCIAL.**

O valor observado para a energia de ligação  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  na Figura 47 foi de 935,05 eV. Deroubaix e Marcus (1992) e Wagner, Zatko e Raymond (1980) reportaram que as energias de ligação do  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  possuem os picos em 934 e 933,4 eV, os quais foram interpretados como óxido cúprico. Já Park et al. (1997) também encontraram o pico referente ao cobre em 935 eV, porém o identificaram como  $\text{CuCO}_3$  e  $\text{Cu(OH)}_2$ , os quais possuem energias de ligação iguais a 935 e 934,8 eV, respectivamente. Porém, além do pico  $\text{Cu } 2p_{3/2}$ , o pico referente à  $\text{CuO}$  em  $2p_{1/2}$ , que segundo Bolis et al. (2000) está

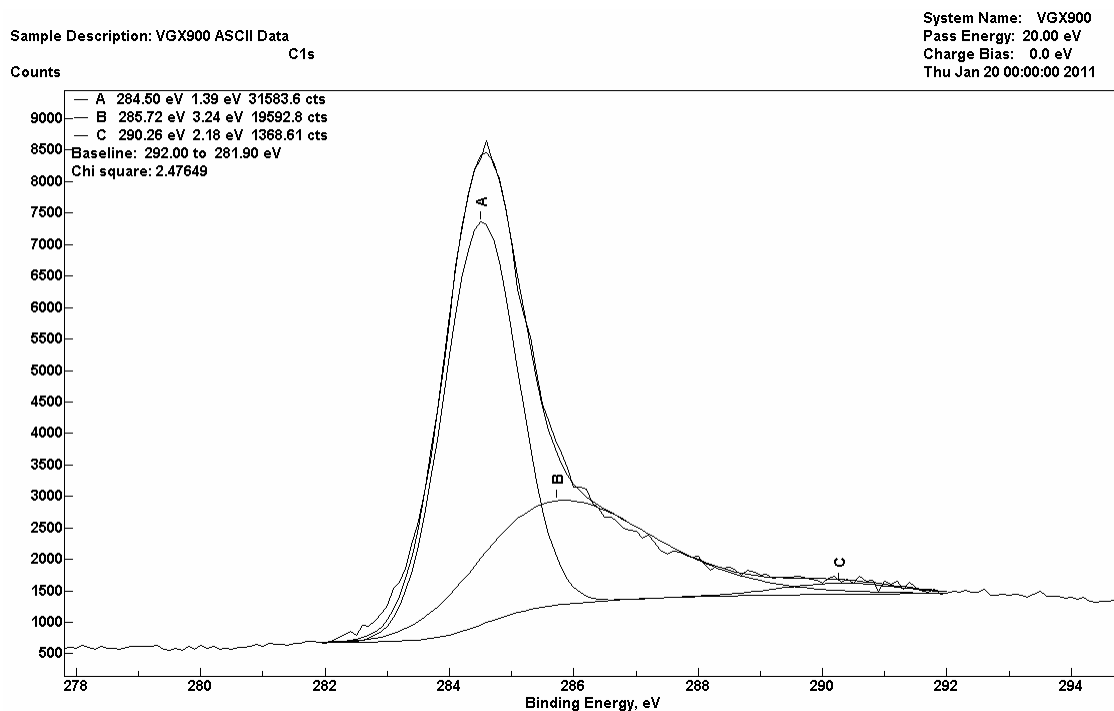


localizado em  $953, 7 \pm 0,4$  eV, foi encontrado na posição 954 eV no presente trabalho. Outra informação que complementa este fato é que nos resultados de DRX observou-se a presença de óxido de cobre nesta amostra, resultado que indica que provavelmente estes picos no espectro do cobre sejam referentes ao CuO.

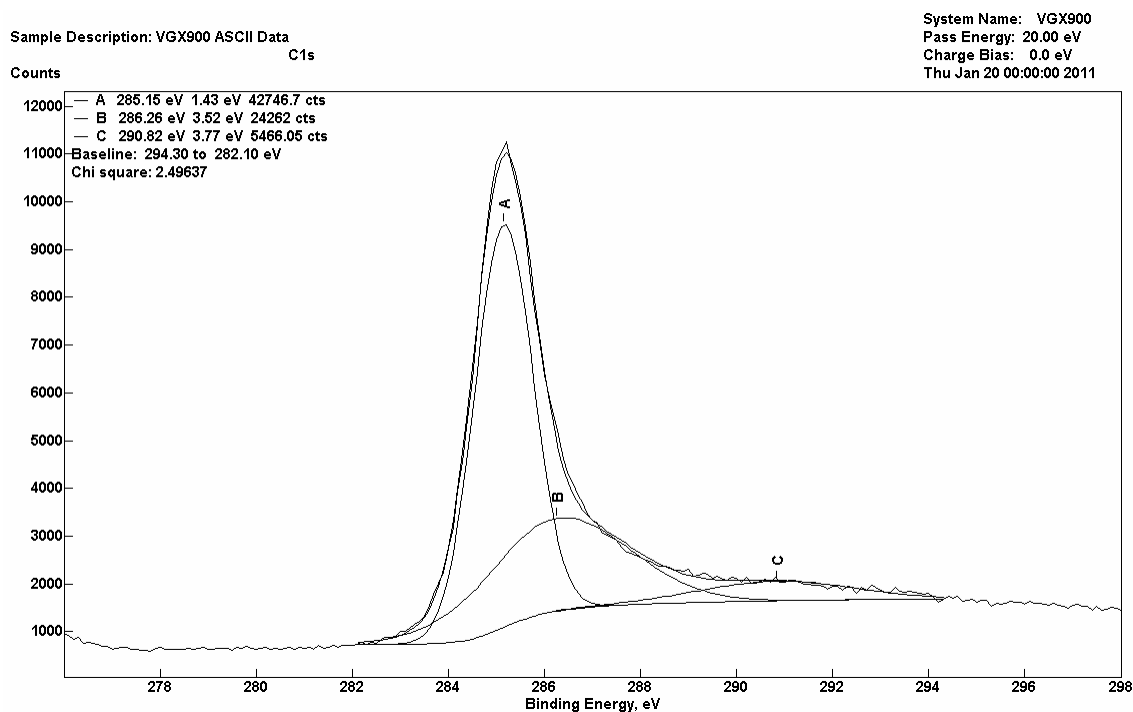
**TABELA 13 - CONCENTRAÇÃO ATÔMICA DAS AMOSTRAS SEM IMPREGNAÇÃO FEITAS POR ESPECTROCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS).**

<b>Concentração Atômica (%) das amostras originais obtidas por XPS</b>							
Adsorvente	C	O	Si	Ca	Cu	Cl	C/O
<b>CAC1</b>	88,464	9,532	2,004	-	-	-	9,281
<b>CAC2</b>	93,084	6,916	-	-	-	-	13,459
<b>CAC3</b>	91,152	7,324	1,524	-	-	-	12,446
<b>CAP4</b>	93,783	6,217	-	-	-	-	15,085
<b>CAP5</b>	93,318	6,682	-	-	-	-	13,966
<b>CAPP6</b>	92,041	6,431	-	1,528	-	-	14,312
<b>CAC7</b>	92,093	6,395	1,513	-	-	-	14,401
<b>CAC18</b>	43,984	32,672	-	-	22,353	0,991	1,346

A fim de avaliar a que elementos o carbono das amostras está ligado realizou-se a deconvolução do pico do C 1s das oito amostras. Como as mesmas se apresentaram de forma muito semelhante serão apresentadas as deconvoluções apenas das amostras CAC1 e CAP4 (Figura 48 e 49). Na deconvolução realiza-se a derivação do pico em questão, neste caso o do Carbono, e verifica-se qual o conjunto de picos menores deu origem a este maior. Analisando a energia de ligação de cada um destes picos, identifica-se a que elemento e a forma como o Carbono está ligado. Para isso, trataram-se os espectros com uma mistura Gaussiana-Lorentziana e subtraiu-se a linha de base pelo método Shirley, todas ferramentas disponíveis no programa de interpretação.



**FIGURA 48** - DECONVOLUÇÃO DO C 1s NA AMOSTRA CAC1. A- 284,50 eV, B- 285,72 eV e C- 290,26 eV.



**FIGURA 49** - DECONVOLUÇÃO DO C 1s NA AMOSTRA CAP4. A- 285,15 eV, B- 286,26 eV e C- 290,82 eV.

Analisando os resultados das deconvoluções observou-se que para as oito amostras os mesmos três picos foram encontrados, os quais foram chamados de A, B e C. Para o pico A houve a variação entre 284,45 e 285,2 eV, para o pico B de 285,56 a 286,34 eV e para o pico C de 288,74 e 290,82 eV. Os valores encontrados para o pico A correspondem à grafitação do carbono (C-C ou C-H), já para o pico B podem ser atribuídos grupos C-OH, e para o pico C há duas atribuições possíveis de serem colocadas, os picos de 288 até 288,9 eV representam o grupo COOH e os entre 288,9 e 290, 82 eV indicam a presença de C=C ou C=O (WANG et al., 2006; HUANG et al., 2006; PARK et al. 1997 e TERZYK, 2001).

A energia de ligação de cada pico, as atribuições referentes a cada amostra e o valor da largura máxima à meia altura (FWHM) de cada deconvolução estão descritos nas Tabelas 14, 15 e 16. Também é apresentado nestas tabelas o percentual de ligação com o Carbono correspondente às frações das contagens de cada função ligada ao Carbono, ou seja, cada atribuição possui um número de contagens que somadas formam o número total de contagens do C 1s. Dividindo-se as contagens das atribuições individualmente pelo valor total encontra-se a fração correspondente àquela função ligante.

**TABELA 14** - CARACTERÍSTICAS DOS PICOS IDENTIFICADOS NA DECONVOLUÇÃO DO C 1s. – CAC1, CAC2 E CAC3 CONTINUA

Amostra	Pico	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Grupo superficial	Porcentual de Ligação com o Carbono (%)	Atribuição
C 1s						
<b>CAC1</b>	A	284,50	1,39	C-C / C-H	60,108	Carbono grafite
	B	285,72	3,24	C-OH	37,288	Fenol, álcool, éter
	C	290,26	2,18	C=O / C=C	2,605	Carbonato, CO ocluído, elétrons $\pi$ em anel aromático
C 1s						
<b>CAC2</b>	A	284,45	1,42	C-C / C-H	62,840	Carbono grafite
	B	285,64	3,39	C-OH	33,287	Fenol, álcool, éter
	C	290,26	2,43	C=O / C=C	3,873	Carbonato, CO ocluído, elétrons $\pi$ em anel aromático

**TABELA 14** - CARACTERÍSTICAS DOS PICOS IDENTIFICADOS NA DECONVOLUÇÃO DO C 1s. – CAC1, CAC2 E CAC3. CONCLUSÃO

Amostra	Pico	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Grupo superficial	Porcentual de Ligação com o Carbono (%)	Atribuição
	C 1s					
	A	284,46	1,50	C-C / C-H	69,370	Carbono grafite
	B	289,58	2,59	C-OH	24,706	Fenol, álcool, éter
<b>CAC3</b>	C	290,26	3,29	C=O / C=C	5,924	Carbonato, CO ocluído, elétrons $\pi$ em anel aromático

**TABELA 15** - CARACTERÍSTICAS DOS PICOS IDENTIFICADOS NA DECONVOLUÇÃO DO C 1s. – CAP4, CAP5 E CAPP6. CONTINUA

Amostra	Pico	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Grupo superficial	Porcentual de Ligação com o Carbono (%)	Atribuição
	C 1s					
	A	285,15	1,43	C-C / C-H	58,982	Carbono grafite
	B	286,26	3,52	C-OH	33,476	Fenol, álcool, éter
<b>CAP4</b>	C	290,82	3,77	C=O / C=C	7,542	Carbonato, CO ocluído, elétrons $\pi$ em anel aromático
	C 1s					
	A	284,67	1,45	C-C / C-H	59,322	Carbono grafite
	B	285,96	3,45	C-OH	32,035	Fenol, álcool, éter
<b>CAP5</b>	C	290,49	3,67	C=O / C=C	8,643	Carbonato, CO ocluído, elétrons $\pi$ em anel aromático

**TABELA 15** - CARACTERÍSTICAS DOS PICOS IDENTIFICADOS NA DECONVOLUÇÃO DO C 1s. – CAP4, CAP5 E CAPP6. CONCLUSÃO

Amostra	Pico	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Grupo superficial	Porcentual de Ligação com o Carbono (%)	Atribuição
C 1s						
	A	284,48	1,46	C-C / C-H	59,941	Carbono grafite
	B	285,56	3,35	C-OH	35,921	Fenol, álcool, éter
<b>CAPP6</b>	C	289,76	2,17	C=O / C=C	4,138	Carbonato, CO ocluído, elétrons $\pi$ em anel aromático

**TABELA 16** - CARACTERÍSTICAS DOS PICOS IDENTIFICADOS NA DECONVOLUÇÃO DO C 1s. – CAC7 E CACI8.

Amostra	Pico	Energia de Ligação (eV)	FWHM	Grupo superficial	Porcentual de Ligação com o Carbono (%)	Atribuição
C 1s						
	A	284,53	1,47	C-C / C-H	63,756	Carbono grafite
	B	285,88	3,12	C-OH	27,489	Fenol, álcool, éter
<b>CAC7</b>	C	290,28	4,23	C=O / C=C	8,755	Carbonato, CO ocluído, elétrons $\pi$ em anel aromático
C 1s						
	A	284,60	1,95	C-C / C-H	77,341	Carbono grafite
<b>CACI8</b>	B	286,34	1,91	C-OH	18,174	Fenol, álcool, éter
	C	288,74	1,67	COOH	4,485	Carboxila ou éster

## 4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

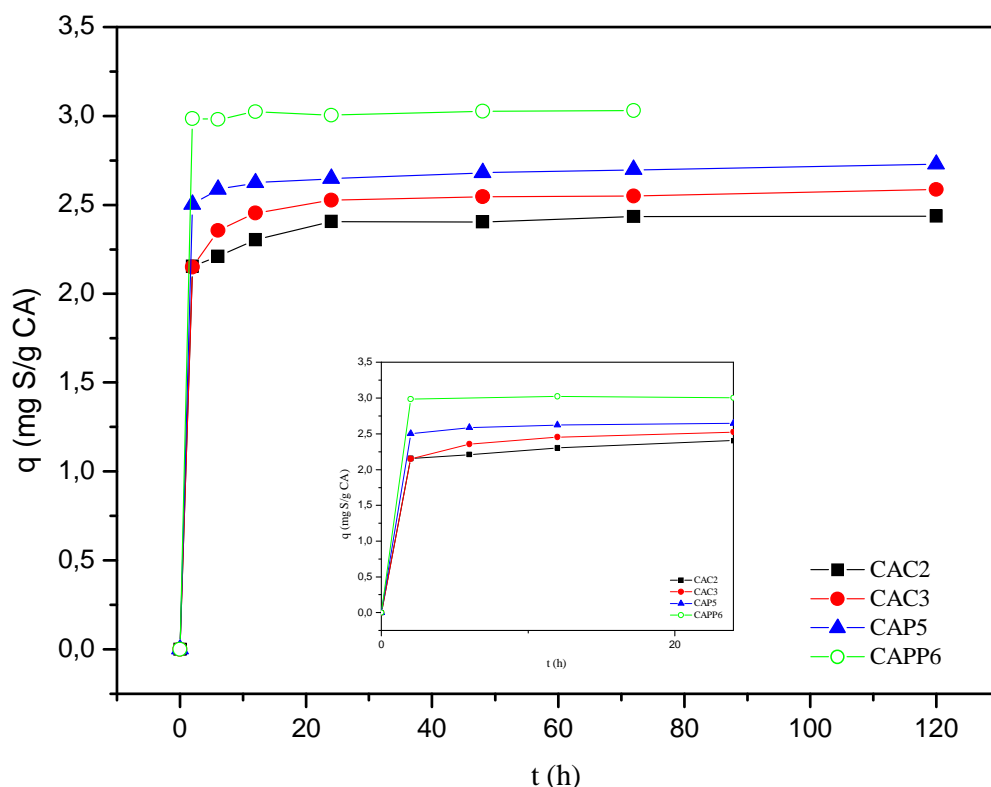
### 4.2.1 Ensaios Preliminares

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo cinético e no estudo preliminar de adsorção do benzotiofeno presente em n-decano. O estudo de adsorção se deu para as oito amostras comerciais e o estudo cinético foi

realizado para as amostras CAC2, CAC3, CAP5 e CAPP6, a fim de se representar as demais amostras, como descrito no Capítulo 3. Os experimentos foram conduzidos na Incubadora Tipo “Shaker” Orbital e a determinação de enxofre nas amostras foi realizada por meio do Trace SN da marca Elementar. Esta etapa do trabalho visa obter informações preliminares sobre o desempenho dos adsorventes na adsorção de enxofre e que, aliado às informações da caracterização, possibilite a escolha do(s) adsorvente(s) para etapa de impregnação e testes em batelada.

#### 4.2.1.1 Estudo Cinético

O estudo cinético foi realizado para as amostras CAC2, CAC3, CAP5 e CAPP6, como descrito na seção 3.4.3 do Capítulo 3. As características da solução inicial são as mesmas utilizadas no estudo da adsorção, as quais constam na Tabela 17.



**FIGURA 50 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA OS CARVÕES CAC2, CAC3, CAP4 E CAPP6. DETALHE – AMPLIAÇÃO ATÉ 24 h.**

As curvas foram obtidas coletando-se amostras em diferentes intervalos tempo, 2, 6, 12, 24, 48, 72 e 120 h e determinando-se a sua concentração na fase fluida. Na Figura 50 são apresentados os resultados obtidos na cinética de adsorção para os adsorventes em questão.

A análise das curvas de cinética dos adsorventes CAC2, CAC3, CAP4 e CAPP6 leva a concluir que após aproximadamente 20 h de contato entre os carvões e a solução (n-decano e benzotiofeno) o equilíbrio já está estabelecido. Tendo em vista este resultado, adotou-se o tempo de 24 h para as bateladas realizadas posteriormente para os testes dos carvões impregnados.

#### 4.2.1.2 Estudo Preliminar da Adsorção de benzotiofeno em n-decano

Dados experimentais do estudo preliminar da adsorção de benzotiofeno em n-decano com os adsorventes comerciais foram coletados utilizando a técnica de banho finito, como descrito na seção 3.4.2 do Capítulo 3. As condições iniciais em cada experimento encontram-se na Tabela 17, e são referentes às oito amostras de carvão ativado. Todos os experimentos tiveram duração de 120 h para se tentar atingir o equilíbrio, pois neste período do estudo ainda não se possuía os resultados do estudo do tempo de equilíbrio.

**TABELA 17** - CARACTERÍSTICAS DAS SOLUÇÕES INICIAIS PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO PRELIMINAR DO EQUILÍBRIO PARA AS OITO AMOSTRAS COMERCIAIS ESTUDADAS.

Massa de adsorvente (g)	Volume de solução (mL)	Concentração inicial de S (ppm)	Massa específica da Solução (g/mL)
2,0	20	500	0,7227

Na Tabela 18 são apresentados os resultados obtidos no estudo da adsorção para as amostras de carvão ativado comerciais. É apresentada a concentração inicial ( $C_i$ ) da solução em ppm de enxofre, os adsorventes utilizados, além da massa de cada um deles utilizada no experimento ( $m$ ), a concentração final de enxofre na solução ( $C$ ),

a capacidade adsortiva em mg de S/g CA que foi calculada segundo a Equação 02, além da capacidade adsortiva apresentada em mmol S/g CA, a qual foi calculada dividindo-se o valor em mg de S/g CA pela massa molar do enxofre (32,06 g/mol).

$$q = \frac{(C_i - C) \cdot V_{SOLUÇÃO} \cdot \rho_{SOLUÇÃO}}{m_{CA}} \quad \text{Equação 02}$$

onde,  $C_i$  é a concentração inicial de enxofre na solução em ppm (m/m),  $C$  é a concentração final de enxofre na solução em ppm (m/m),  $V_{SOLUÇÃO}$  é o volume da solução utilizada (mL),  $\rho$  é a massa específica da solução (g/mL) e  $m_{CA}$  é a massa de carvão ativado utilizada (g).

**TABELA 18** - RESULTADOS E CONDIÇÕES DO ESTUDO PRELIMINAR DA ADSORÇÃO DO BENZOTIOFENO EM DECANO.

	$C_i$ (ppm S)	464,7380		
Adsorvente	m (g)	C (ppm S)	q (mg S/g CA)	q (mmol S/g CA)
CAC1	2,0017	58,6315	2,9324	0,0915
CAC2	2,0023	55,0285	2,9576	0,0923
CAC3	2,0014	79,2905	2,7837	0,0868
CAP4	2,0020	56,8285	2,9450	0,0919
CAP5	2,0010	54,7360	2,9616	0,0924
CAPP6	2,0005	47,8460	3,0121	0,0940
CAC7	2,0017	50,0920	2,9941	0,0934
CACI8	2,0017	59,4685	2,9264	0,0913

Todos os carvões apresentaram adsorção apreciável ao benzotiofeno presente no n-decano. A maioria dos adsorventes reduziu o teor de enxofre de aproximadamente 465 ppm para a faixa entre 50 e 60 ppm, o que corresponde à redução de aproximadamente 90 % do enxofre inicialmente presente na solução, sendo que o



carvão CAPP6 obteve um desempenho levemente superior do que os demais e o CAC3 desempenho pouco inferior que as outras amostras. No que se refere à capacidade adsorvente por grama de adsorvente, as mesmas características foram obtidas, podendo-se concluir que as oito amostras de carvão ativado estudadas apresentam desempenho muito semelhante, sendo que se destaca dentre as demais a amostra CAPP6.

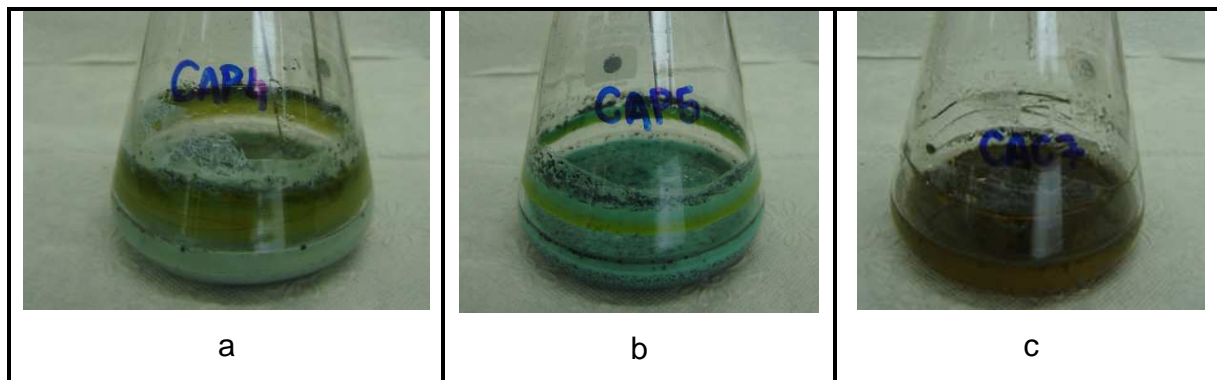
### 4.3 IMPREGNAÇÃO DOS ADSORVENTES

#### 4.3.1 Impregnações preliminares com CuCl – MÉTODO A

As impregnações preliminares se referem à impregnação seguindo a técnica descrita por Tamon et al. (1996) e por Wang e Yang (2007) adaptada, como descrito na seção 3.5.1 do Capítulo 3.

Pode-se ressaltar que durante os experimentos de impregnação utilizando o sal CuCl, observou-se que não ocorria a solubilização completa do sal na solução ácida de HCl 0,1 M. Além disso, conforme as amostras eram preparadas e a solução ácida entrava em contato com o sal, colorações variadas se formavam em cada uma delas. Tais colorações variavam entre marrom/alaranjado, verde claro e azul claro, como apresentado na Figura 51. Uma observação importante é que quando a duplicata da impregnação de cada amostra foi realizada, observou-se coloração distinta a realizada anteriormente, fato que leva a descartar que características de cada amostra de carvão tenham influenciado neste ponto do experimento.

A Figura 52 apresenta alguns exemplos de colorações resultantes no Erlenmeyer contendo a solução de impregnação e o carvão ativado impregnado, após a impregnação seguindo todos a mesma técnica.

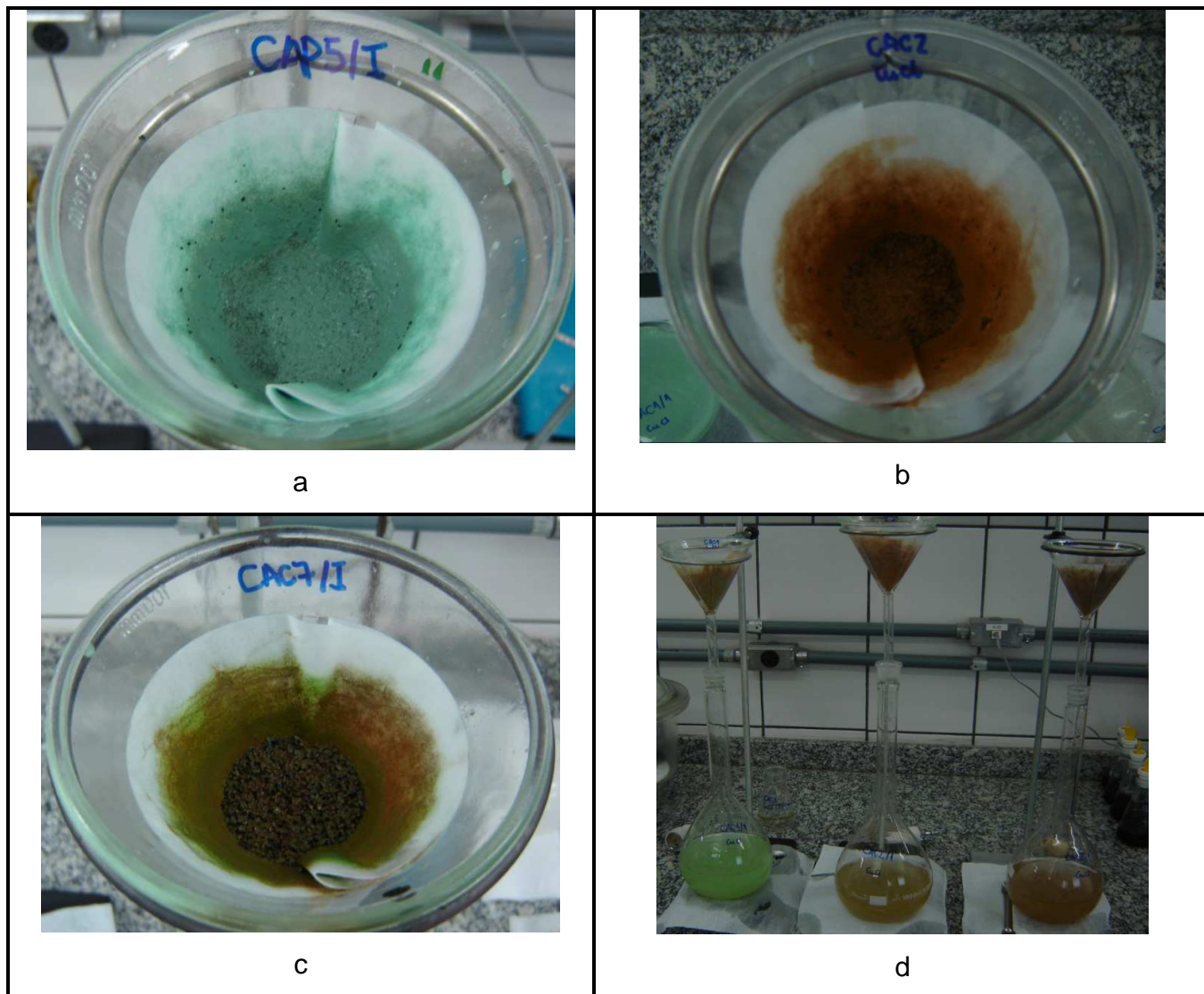


**FIGURA 51** - VARIAÇÃO DE CORES NA IMPREGNAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS COM CuCl. a) Coloração verde claro. b) Coloração azul claro. c) Coloração marrom meio alaranjado.

A Figura 51a apresenta coloração verde claro, muito parecida com o a do sal CuCl, já na Figura 51b observa-se a cor azul claro, o que remete ao sal  $\text{CuCl}_2$  quando diluído em água e a Figura 51c, com a coloração marrom meio alaranjado, remete ao Cobre metálico utilizado em ligas.

Na Figura 52 são apresentadas as mesmas variações de tonalidade, porém no filtrado resultante da etapa de filtração e no lixiviado resultante da etapa de lavagem.

Este acontecimento se deve, provavelmente, ao fato de o sal CuCl ser instável em soluções aquosas, gerando complexos quando colocado em contato com a solução ácida. Fritz (1982) relacionou a questão da solubilidade do CuCl à formação de complexos. O autor descreve que a solubilidade do Cloreto Cuproso em várias soluções aquosas aumenta quase que proporcionalmente com a formação de complexos de cloro, tais como  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CuCl}_3^{2-}$ , etc. Segundo Fritz, o cálculo da sua solubilidade requer o conhecimento das constantes de equilíbrio para a formação dos complexos importantes e um conjunto de parâmetros de virial adequados para representar os coeficientes de atividade dos íons presentes na solução. Em trabalhos anteriores (Fritz, 1980 e 1981) o autor chegou a avaliar as constantes de equilíbrio para a formação de  $\text{CuCl}^-$ ,  $\text{CuCl}_3^{2-}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$  em soluções aquosas de CuCl.



**FIGURA 52 - VARIÇÃO DE CORES NA IMPREGNAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS COM  $\text{CuCl}$  (Filtrados e Lixiviado). a) Coloração azul esverdeada. b) Coloração alaranjada. c) Coloração marrom. d) Os lixiviados na sequência das fotos a, b e c.**

Ainda em relação à solubilidade do Cloreto Cuproso em soluções aquosas, um estudo foi realizado por Kale, Tamhankar e Chaudhari (1979). Eles avaliaram a solubilidade do  $\text{CuCl}$  em soluções aquosas de ácido clorídrico, com diferentes concentrações e temperaturas, e os efeitos destes dois parâmetros foi correlacionado pela Equação 03, sendo que as constantes apresentadas possuem seus valores, obtidos por meio de análise de regressão linear dos autores, na Tabela 19.

$$\ln S = a + \frac{b}{T} + \ln(1 + dX) \quad \text{Equação 03}$$

onde S e X são solubilidade do CuCl e concentração do HCl em g/mol/L, T é a temperatura em K, e a, b, e c são constantes.

**TABELA 19** - PARÂMETROS OBTIDOS POR KALE, TAMHANKAR E CHAUDARI, PARA A EQUAÇÃO 02.

Parâmetro	Valor
a	2,2265
b	- 2,348 x 10 <sup>-3</sup>
c	1,0486
d	15,0

**FONTE:** KALE; TAMHANKAR; CHAUDHARI (1979)

Aplicando a Equação 02 no presente estudo, utilizando-se a temperatura de 30 °C (303, 15 K), a concentração de HCl de 0,1 M e as constantes da Tabela 19 e obteve-se que a massa solúvel em 15 mL solução, que é o volume utilizado nos experimentos, é de 0,0156 g de CuCl, ou seja, a massa de 2,15 g de sal utilizada está mais de 130 vezes acima do limite de solubilidade do sal.

Após esta impregnação preliminar testou-se várias concentrações de HCl com a mesma massa de CuCl e o melhor resultado foi apresentado com a solução de 12 M.

Após a impregnação, os carvões foram avaliados quanto ao seu desempenho na adsorção de enxofre da solução binária benzotiofeno e n-decano. As condições utilizadas para a avaliação, e os resultados obtidos por meio de leitura da fase fluida no analisador Trace SN da Elementar são apresentados na Tabela 20.

**TABELA 20** - RESULTADOS E CONDIÇÕES DA IMPREGNAÇÃO PRELIMINAR COM CuCl.

$C_i$ (ppm S)				
464,6070				
Adsorvente	m (g)	C (ppm S)	q (mg S/g CA)	q (mmol S/g CA)
CAC1	2,0020	77,6280	2,7939	0,0871
CAC2	2,0009	79,2195	2,7839	0,0868
CAC3	2,0022	81,2790	2,7673	0,0863
CAP4	2,0006	103,9975	2,6053	0,0813
CAP5	2,0007	86,7080	2,7301	0,0852
CAPP6	2,0005	74,9930	2,8150	0,0878
CAC7	2,0007	67,8440	2,8664	0,0894

A discussão do desempenho destes carvões impregnados será feita adiante para compará-los aos carvões sem impregnação, e aos carvões ativados impregnados utilizando-se variações desta técnica.

#### 4.3.2 Impregnação com $\text{CuCl}_2$ – MÉTODO B

Pelo fato de o Cloreto Cúprico ser um sal solúvel e estável em soluções aquosas, um teste foi realizado com este sal seguindo-se os mesmos procedimentos para as técnicas descritas anteriormente.

Por meio dos ensaios se confirmou a alta solubilidade do sal  $\text{CuCl}_2$  em soluções aquosas, e por isso, diferentemente do que houve com o Cloreto Cuproso, nenhum resíduo do sal foi observado no filtro.

Como descrito na seção 3.5.2 do Capítulo 3 o lixiviado da etapa de lavagem foi armazenado para leitura em Espectrômetro de Absorção Atômica da marca Varian modelo 220FS no LACAUTets.

O resultado da análise de Absorção Atômica foi utilizado para se determinar o teor de cobre impregnado no carvão ativado. Como a concentração lida na análise é da solução de lavagem (ppm de cobre), e a concentração inicial da solução de impregnação é conhecida, determinou-se por Balanço de Massa a concentração de Cobre impregnada no carvão ativado. Para isso, utilizaram-se os valores da pureza do sal e o volume de água deionizada gasta na etapa de lavagem. Na Tabela 21 são apresentados os teores de  $\text{CuCl}_2$  presentes no carvão ativado em g  $\text{CuCl}_2/\text{g}$  carvão ativado, além do valor de Cobre impregnado em mmol de Cu/g carvão ativado.

**TABELA 21** - RESULTADOS REFERENTES AO TEOR DE  $\text{CuCl}_2$  E Cu IMPREGNADOS NO CARVÃO ATIVADO.

AMOSTRA	g $\text{CuCl}_2/\text{g}$ CA	mmol Cu/g CA	Cu impregnado (%)
CAC1	0,0485	0,3605	2,29
CAC2	0,0598	0,4448	2,82
CAC3	0,0659	0,4900	3,11
CAP4	0,0684	0,5088	3,23
CAP5	0,0775	0,5767	3,66
CAPP6	0,1369	1,0184	6,47
CAC7	0,0551	0,4097	2,60

Os resultados obtidos a partir da análise de absorção atômica mostram que o teor de impregnação do sal  $\text{CuCl}_2$  nos carvões ativados está entre aproximadamente 5 e 14 %. A amostra CAC1 apresentou menor concentração de impregnação, com 4,85 % de  $\text{CuCl}_2$  presente no carvão ativado o que corresponde a 2,29 % de cobre impregnado. A maior eficiência na impregnação foi apresentada pela amostra CAPP6, a qual teve 13,69 % de sal impregnado no carvão ativado, valor correspondente a 6,47 % em massa de cobre. Os demais carvões apresentaram a faixa de 5,98 a 7,75 % de Cloreto Cúprico impregnado, o que representa de 2,83 a 3,66 % de cobre. Tal resultado se deve possivelmente a maior área superficial externa apresentada pelo CAPP6, 193,2

m<sup>2</sup>/g, o que corresponde a pelo menos duas vezes às áreas correspondentes às demais amostras.

Os carvões impregnados com este sal foram testados quanto ao seu desempenho na remoção de compostos sulfurados e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 22.

**TABELA 22 - RESULTADOS E CONDIÇÕES DA IMPREGNAÇÃO PRELIMINAR COM CuCl<sub>2</sub>**

		C <sub>i</sub> (ppm S)	466,9740	
Adsorvente	m (g)	C (ppm S)	q (mg S/g CA)	q (mmol S/g CA)
CAC1	2,0018	57,6790	2,9553	0,0922
CAC2	2,0017	54,5885	2,9778	0,0929
CAC3	2,0032	83,4325	2,7674	0,0863
CAP4	2,0006	75,3950	2,8291	0,0882
CAP5	2,0018	57,1855	2,9589	0,0923
CAPP6	2,0008	38,6790	3,0941	0,0965
CAC7	2,0006	49,9820	3,0127	0,0940

#### 4.3.3 Impregnação com CuCl em solução de HCl concentrado – MÉTODO C

Tendo em vista os resultados dos testes realizados com a concentração da solução de HCl 12 M, a impregnação foi realizada seguindo a mesma técnica descrita anteriormente, porém com a solução ácida de 12 M. Utilizando a Equação 02 para essa concentração, a massa de sal solúvel em 15 mL de solução seria de 1,3878 g CuCl, porém como no artigo base deste estudo (Wang e Yang, 2007) o sal foi utilizado em excesso, manteve-se a massa de Cloreto Cuproso em 2,15 g, o que representa aproximadamente 1,55 vezes a massa de sal passível de dissolução.

As mesmas variações na coloração da solução de impregnação que ocorreram na técnica anterior foram observadas com a alteração para a solução de HCl 12 M, visto que o aumento da concentração da solução ácida melhora a solubilidade do sal, porém não evita a formação de complexos.

As condições utilizadas para a avaliação dos carvões ativados impregnados, e os resultados obtidos por meio de leitura da fase fluida no analisador Trace SN da Elementar são apresentados na Tabela 23.

**TABELA 23 - RESULTADOS E CONDIÇÕES DA IMPREGNAÇÃO PRELIMINAR COM CuCl EM SOLUÇÃO DE HCl CONCENTRADA.**

	$C_i$ (ppm S)		464,6070	
Adsorvente	m (g)	C (ppm S)	q (mg S/g CA)	q (mmol S/g CA)
CAC1	2,0019	71,1620	2,8431	0,0887
CAC2	2,0006	69,2260	2,8563	0,0891
CAC3	2,0018	89,8280	2,7057	0,0844
CAP4	2,0015	108,8600	2,5694	0,0801
CAP5	2,0017	91,3520	2,6930	0,0840
CAPP6	2,0022	136,5950	2,3711	0,0740
CAC7	2,0008	74,1950	2,8196	0,0879

Da mesma forma que para a impregnação preliminar a discussão do desempenho destes carvões impregnados será feita adiante para compará-lo aos carvões sem impregnação, e aos carvões ativados impregnados utilizando-se variações desta técnica.



#### 4.3.4 Comparação entre os resultados obtidos pelos Métodos de Impregnação A, B e C e os carvões ativados sem impregnação

Uma comparação entre as capacidades adsorptivas avaliadas para as técnicas de impregnação descritas nas seções anteriores e os carvões ativados comerciais sem impregnação foi realizada.

**TABELA 24** - RESULTADOS REFERENTES À CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS DE ACORDO COM AS TÉCNICAS DESCRITAS E AOS CARVÕES ATIVADOS SEM MODIFICAÇÃO.

Adsorvente	q (mg S/g CA)			
	Sem impregnação	Método A	Método B	Método C
CAC1	2,9324	2,7939	2,9553	2,8431
CAC2	2,9576	2,7839	2,9778	2,8563
CAC3	2,7837	2,7673	2,7674	2,7057
CAP4	2,9450	2,6053	2,8291	2,5694
CAP5	2,9616	2,7301	2,9589	2,6930
CAPP6	3,0121	2,8150	3,0941	2,3711
CAC7	2,9941	2,8664	3,0127	2,8196
CACI8	2,9264	-	-	-

Os resultados apresentados na Tabela 24 são referentes às bateladas efetuadas com a solução binária benzotiofeno e n-decano cujas características são as mesmas apresentadas na Tabela 24. O resultado é apresentado em mg S/g carvão ativado, para as amostras impregnadas pelo Método A (Impregnação com CuCl), Método B (Impregnação com CuCl<sub>2</sub>) e Método C (Impregnação com CuCl em solução de HCl concentrada), além dos resultados referentes à eficiência dos carvões comerciais sem modificação.

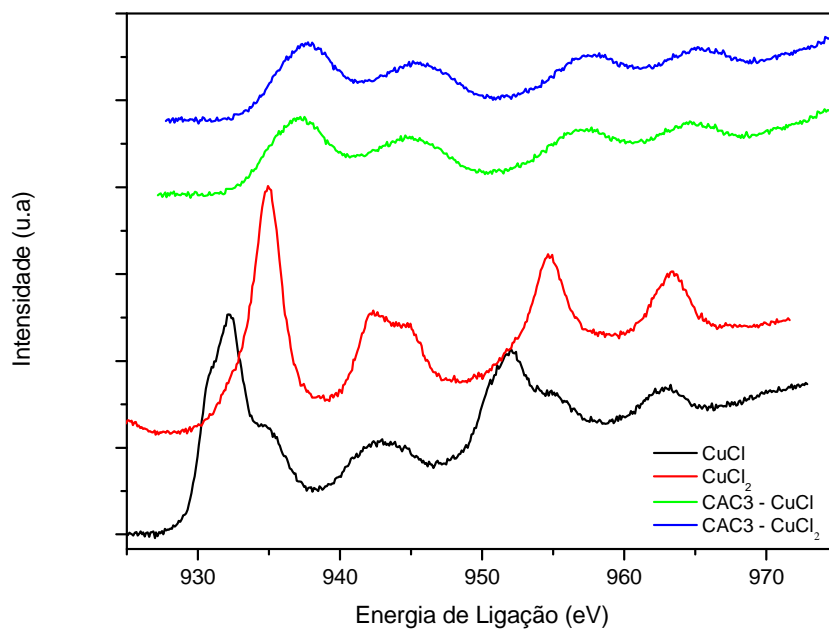
Analisando os resultados obtidos pelos carvões impregnados por meio dos três métodos testados e àqueles dos carvões originais, verifica-se que os Métodos A e C, os quais utilizaram CuCl, reduziram a capacidade adsortiva em relação ao carvão sem impregnação. Já os carvões impregnados segundo o Método B apresentaram, na maioria dos casos, uma pequena melhora na capacidade adsortiva do benzotiofeno em relação aos carvões de origem.

#### 4.3.5 XPS dos carvões ativados modificados pelas impregnações preliminares

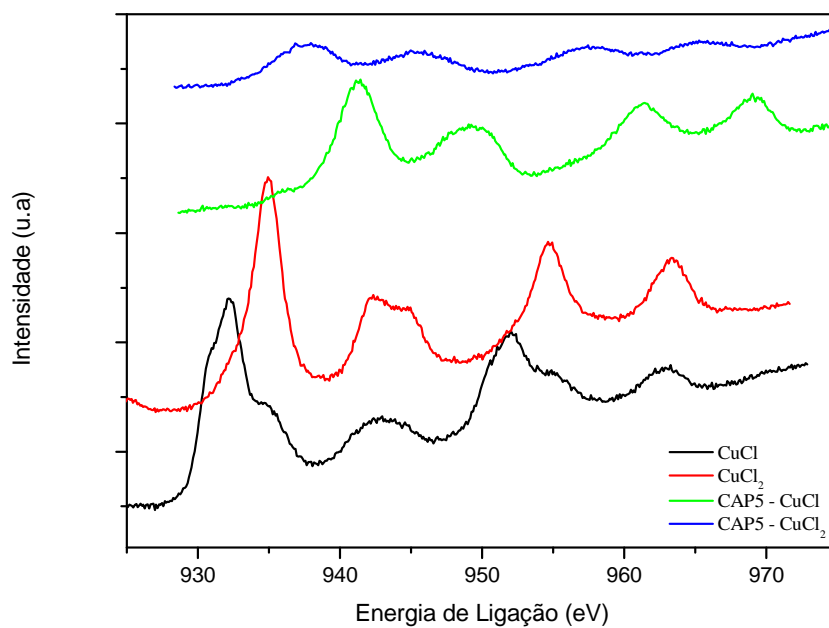
Com a finalidade de conhecer a interação do cobre com a superfície dos carvões ativados foi realizada a análise de XPS para as amostras CAC3, CAP5 e CAPP6. Tais amostras foram eleitas a fim de representar os carvões ativados dos dois diferentes precursores das amostras, coco de babaçu e pinho, e a forma de apresentação, granulado e pulverizado.

Além das análises dos carvões impregnados, foram realizadas leituras para os sais CuCl e CuCl<sub>2</sub>, para verificar a existência desses sais na superfície dos carvões ativados.

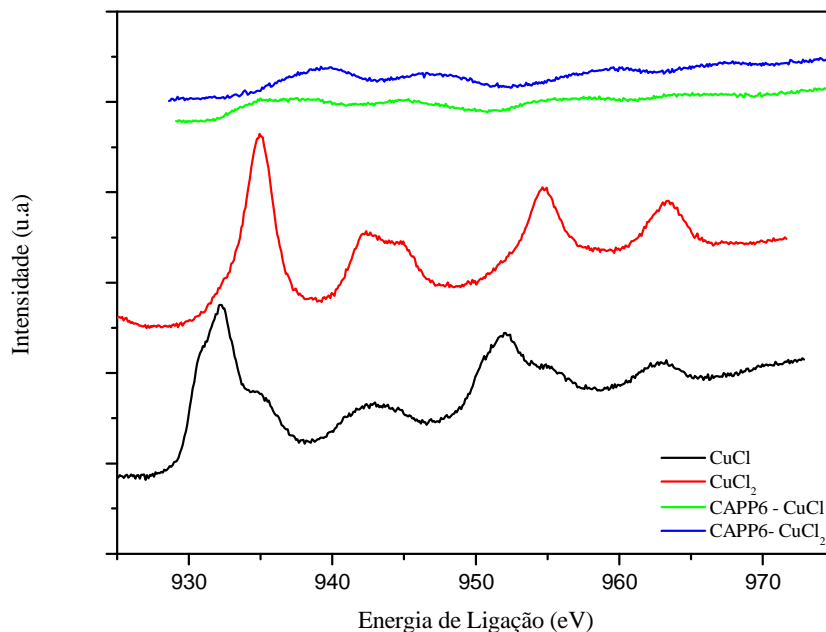
Os espectros do cobre de todas as amostras analisadas são apresentados nas Figuras 53, 54, 55 e 56, sendo que os deslocamentos apresentados nas energias de ligação de cada amostra foram corrigidas pela energia do C 1s igual a 284,5 eV. Foram confeccionados espectros para cada uma das amostras citadas anteriormente (CAC3, CAP5 e CAPP6), impregnadas pelos métodos A e B, juntamente com os dos sais (CuCl e CuCl<sub>2</sub>).



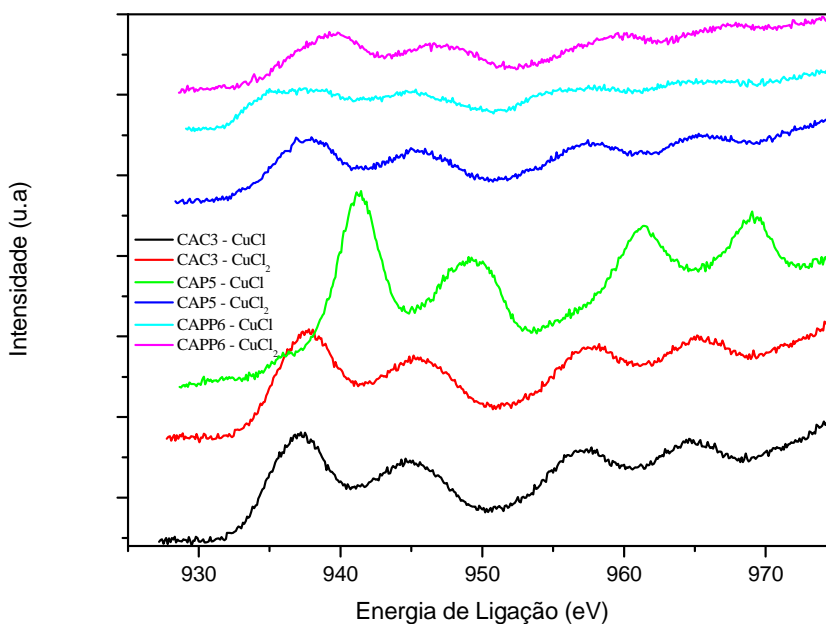
**FIGURA 53** - VISÃO DOS PICOS REFERENTES AO Cu NOS ADSORVENTES IMPREGNADOS SEGUNDO O MÉTODO A E MÉTODO B – CAC3.



**FIGURA 54** - VISÃO DOS PICOS REFERENTES AO Cu NOS ADSORVENTES IMPREGNADOS SEGUNDO O MÉTODO A E MÉTODO B – CAP5.



**FIGURA 55** - VISÃO DOS PICOS REFERENTES AO Cu NOS ADSORVENTES IMPREGNADOS SEGUNDO O MÉTODO A E MÉTODO B – CAPP6.



**FIGURA 56** - COMPARAÇÃO DOS CARVÕES IMPREGNADOS SEGUNDO O MÉTODO A E MÉTODO B – CAC3, CAP5 E CAPP6.

A análise dos espectros apresentados leva a considerar que nenhuma das amostras impregnadas tanto com  $\text{CuCl}$  ou  $\text{CuCl}_2$ , apresenta o cobre exatamente na forma destes sais. A amostra de CAP5  $\text{CuCl}_2$  (Figura 54 na cor azul) possui o início de

seu primeiro pico junto do sal cloreto cúprico na energia de ligação de aproximadamente 932 eV, porém o restante do pico difere totalmente dos referentes a estes sal.

Em alguns estudos utilizando sais de cobre, os espectros são reportados na forma de óxidos de cobre. Segundo Bolis et al. (2000) citado por Navarro (2007) os valores de energia de ligação para as espécies  $\text{Cu}^+$  estão na região entre 932,2 – 932,8 e V, os quais se referem a  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuCl}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Já os picos referentes as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  possuem sua energia de ligação em 933,7 eV para  $\text{CuO}$  e aproximadamente 935 eV para  $\text{CuCl}_2$ .

Os picos dos sais neste estudo estão de acordo com aqueles colocados por Bolis et al. (2000), porém as amostras analisadas não condizem com nenhuma destas energias de ligação, podendo-se afirmar que o cobre presente na amostra não está na forma de cloreto de cobre, nem de óxido de cobre.

Na continuação deste estudo foram realizadas análises de DRX para as amostras impregnadas segundo o planejamento experimental proposto, e nelas observou-se a presença de hidróxido cloreto de cobre, uma alternativa possível para a forma encontrada nestes espectros.

#### 4.3.6 Técnica de impregnação proposta no estudo

Tendo em vista os resultados obtidos nas impregnações preliminares, como a baixa solubilidade do  $\text{CuCl}$  em solução aquosa, formação de complexos do sal quando em contato com o meio aquoso, além de as duas técnicas que empregaram  $\text{CuCl}$  terem apresentado eficiências levemente mais baixas do que os impregnados com  $\text{CuCl}_2$  em relação à adsorção do benzotiofeno em n-decano, optou-se por trabalhar com o Cloreto Cúprico. A escolha se deu porque este sal não necessita de solução ácida para ser solubilizado, pôde-se utilizar apenas água deionizada, fato que isenta a necessidade da etapa de lavagem, a qual era prevista apenas para retirar o ácido presente na solução, como descrito na seção 2.4.3 do Capítulo 2.

Foram testados os carvões CAC2 e CAPP6, sendo o primeiro representante dos carvões granulados e o segundo dos carvões pulverizados. Cada carvão foi submetido a um planejamento experimental, o qual foi apresentado na seção 3.5.1.4.

A eficiência da impregnação foi obtida por meio da leitura em espectrômetro de absorção atômica da solução de impregnação filtrada após o tempo de contato com o carvão ativado. O procedimento realizado está descrito na seção 3.5.2 do Capítulo 3.

Os resultados da leitura foram obtidos em ppm de cobre na solução residual, e conhecendo as concentrações das soluções iniciais, pôde-se por Balanço de Massa determinar o teor de cobre impregnado no carvão ativado. Os valores referentes às impregnações da amostra CAC2 são apresentados na Tabela 25 e da amostra CAPP6 na Tabela 26. A impregnação foi realizada em duplicata, e a leitura em absorção atômica também, portanto, quatro resultados foram obtidos para cada ponto do planejamento experimental.

**TABELA 25 - RESULTADOS DA IMPREGNAÇÃO COM COBRE – CAC2.**

CAC2	g CuCl <sub>2</sub> /g CA	mmol Cu/ g CA	Cu impregnado (%)
0,1 M / 12 h / sem rampa	0,0396	0,2948	1,87
0,52 M / 12 h / sem rampa	0,1825	1,3569	8,62
0,1 M / 24 h / sem rampa	0,0351	0,2613	1,66
0,52 M / 24 h / sem rampa	0,1774	1,3191	8,38
0,1 M / 12 h / com rampa	0,0397	0,2948	1,87
0,52 M / 12 h / com rampa	0,1788	1,3299	8,45
0,1 M / 24 h / com rampa	0,0397	0,2954	1,88
0,52 M / 24 h / com rampa	0,1782	1,3252	8,42

**TABELA 26 - RESULTADOS DA IMPREGNAÇÃO COM COBRE – CAPP6 CONTINUA**

CAPP6	g CuCl <sub>2</sub> /g CA	mmol Cu/ g CA	Cu impregnado (%)
0,1 M / 12 h / sem rampa	0,0801	0,5992	3,81
0,52 M / 12 h / sem rampa	0,3211	2,3886	15,18
0,1 M / 24 h / sem rampa	0,0807	0,5998	3,81
0,52 M / 24 h / sem rampa	0,3306	2,4559	15,63
0,1 M / 12 h / com rampa	0,0806	0,5998	3,81

**TABELA 26** - RESULTADOS DA IMPREGNAÇÃO COM COBRE – CAPP6  
CONCLUSÃO

	g CuCl <sub>2</sub> /g CA	mmol Cu/ g CA	Cu impregnado (%)
0,52 M / 12 h / com rampa	0,3359	2,4979	15,87
0,1 M / 24 h / com rampa	0,0806	0,5998	3,81
0,52 M / 24 h / com rampa	0,32095	2,3868	15,17

A análise destes resultados leva a considerar que a amostra CAPP6 apresenta maior eficiência na impregnação, ou seja, maior concentração de cobre foi impregnada nos carvões desta amostra, sendo que, para as amostras impregnadas com solução de cloreto cúprico de 0,1 M os carvões CAPP6 (3,81 %) obtiveram impregnação superior às amostras de CAC2 (aproximadamente 1,87 %) em duas vezes no que se refere ao teor de cobre presente no carvão ativado, e quase o mesmo desempenho para as amostras impregnadas com solução de 0,52 M, sendo que as amostras CAPP6 apresentaram aproximadamente 15 % de cobre impregnado e as amostras CAC2 na faixa de 8 % de cobre.

Além disso, verifica-se que os demais fatores empregados no planejamento experimental, tempo de contato e uso ou não de rampa de aquecimento na etapa de secagem, não apresentaram influência quanto à impregnação do metal. Porém, esta análise será realizada a seguir, utilizando ferramentas estatísticas para determinar quais parâmetros são relevantes à impregnação do cloreto cúprico seguindo a técnica proposta neste estudo.

Para a análise estatística primeiramente calculou-se a média dos valores obtidos, neste caso o teor de cobre impregnado apresentado nas Tabelas 25 e 26. Com esses valores, elaborou-se uma matriz 8 x 8 com todas as combinações possíveis do planejamento experimental. E assim, calculou-se a estimativa conjunta da variância de uma observação individual e o erro padrão do efeito. Com isso, pôde-se determinar os efeitos principais, a interação entre dois e os três fatores (NETO; SCARMINO; BRUNS, 2007).

As Tabelas 27 e 28 apresentam os resultados da análise estatística obtidos para as impregnações das amostras CAC2 e CAPP6, respectivamente.

**TABELA 27 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA IMPREGNAÇÃO COM COBRE – CAC2**

<b>Média</b>	<b>5,14 ± 0,355</b>
Efeitos principais:	
1 (Concentração)	6,648 ± 0,71
2 (Tempo)	- 0,117 ± 0,71
3 (Secagem)	0,022 ± 0,71
Interações de dois fatores:	
12	- 0,017 ± 0,71
13	- 0,087 ± 0,71
23	0,108 ± 0,71
Interação de três fatores:	
123	-0,003 ± 0,71

Segundo estes resultados pôde-se concluir que, dentre os três fatores eleitos para o planejamento, a concentração apresentou grande influência na porcentagem mássica de cobre impregnado nas amostras do carvão CAC2, já o tempo de contato e a presença ou não de rampa na secagem dos carvões impregnados se mostraram sem contribuição alguma. O erro padrão calculado para os efeitos foi de 0,71 % e a variância conjunta foi  $3,69 \times 10^{-4}$ .

**TABELA 28 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA IMPREGNAÇÃO COM COBRE – CAPP6**  
CONTINUA

<b>Média</b>	<b>9,64 ± 0,355</b>
Efeitos principais:	
1 (Concentração)	11,653 ± 0,71
2 (Tempo)	- 0,062 ± 0,71
3 (Secagem)	0,058 ± 0,71



**TABELA 28** - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA IMPREGNAÇÃO COM COBRE – CAPP6 CONCLUSÃO

Média	9,64 ± 0,355
Interações de dois fatores:	
12	- 0,062 ± 0,71
13	0,058 ± 0,71
23	-0,288 ± 0,71
Interação de três fatores:	
123	-0,288 ± 0,71

Para o planejamento experimental do carvão CAPP6, as mesmas considerações realizadas para o CAC2 podem ser feitas, ou seja, o único fator que apresentou influência no teor de cobre impregnado no carvão ativado foi a concentração da solução de impregnação, sendo que para a amostra CAPP6 esta influência é mais acentuada do que para a CAC2. O erro padrão calculado para os efeitos foi de 0,71 % e a variância conjunta foi  $5,96 \times 10^{-3}$ .

Os carvões impregnados segundo o planejamento experimental foram testados quanto a sua capacidade na adsorção do benzotiofeno em n-decano. As condições utilizadas nas bateladas realizadas neste estudo foram as mesmas realizadas nas demais etapas, ou seja, solução inicial de 500 ppm de S, 2,0 g do carvão ativado impregnado, temperatura de 40 °C e agitação de 150 rpm durante 24 horas. Os resultados obtidos para estes carvões foram divididos em duas tabelas (Tabela 29 e 30), sendo uma referente às amostras CAC2 e a outra para CAPP6. Os resultados apresentados nas tabelas a seguir são a média dos resultados obtidos na duplicata, ressaltando que a leitura do fluido também foi realizada em duplicata e a média dos valores calculada.

Analisando os resultados obtidos para as amostras de CAC2, verifica-se que aquelas que passaram pela etapa de secagem utilizando rampa de aquecimento apresentaram resultados mais satisfatórios do que as que foram secas a 130 °C por 12 horas. Além disso, pode-se observar que as capacidades adsorptivas dos carvões CAC2 com rampa de aquecimento (próximas a 3,2 mg S/g CA) foram levemente maiores do que a do carvão original (2,96 mg S/g CA), próximo a 8 %. Porém para os casos que

nos quais não se utilizou rampa de aquecimento na etapa de secagem, as capacidades ficaram aquém da amostra original.

**TABELA 29** - RESULTADOS REFERENTES À CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES IMPREGNADOS SEGUNDO O PLANEJAMENTO – CAC2.

$C_i$ (ppm S)	497,3235		
Condições	C (ppm S)	q (mg S/g CA)	q (mmol S/g CA)
<b>CAC2 – sem impregnação</b>	<b>55,03</b>	<b>2,9576</b>	<b>0,0923</b>
0,1 M / 12 h / sem rampa	45,60	2,4674	0,0770
0,52 M / 12 h / sem rampa	49,50	2,4392	0,0761
0,1 M / 24 h / sem rampa	45,73	2,4674	0,0770
0,52 M / 24 h / sem rampa	49,01	2,4429	0,0762
0,1 M / 12 h / com rampa	52,92	3,2115	0,1002
0,52 M / 12 h / com rampa	58,72	3,1694	0,0989
0,1 M / 24 h / com rampa	53,25	3,2087	0,1001
0,52 M / 24 h / com rampa	58,49	3,1709	0,0989

**TABELA 30** - RESULTADOS REFERENTES À CAPACIDADE ADSORTIVA DOS CARVÕES IMPREGNADOS SEGUNDO O PLANEJAMENTO – CAPP6.

$C_i$ (ppm S)	Sem rampa: 466,2370 Com rampa: 458,9700		
Condições	C (ppm S)	q (mg S/g CA)	q (mmol S/g CA)
<b>CAPP6 – sem impregnação</b>	<b>47,85</b>	<b>3,0121</b>	<b>0,0940</b>
0,1 M / 12 h / sem rampa	45,75	3,0387	0,0948
0,52 M / 12 h / sem rampa	70,05	2,8629	0,0893
0,1 M / 24 h / sem rampa	45,01	3,0435	0,0949
0,52 M / 24 h / sem rampa	71,00	2,8552	0,0891
0,1 M / 12 h / com rampa	46,20	2,9791	0,0929
0,52 M / 12 h / com rampa	74,44	2,7748	0,0866
0,1 M / 24 h / com rampa	43,92	2,9954	0,0934
0,52 M / 24 h / com rampa	69,32	2,8118	0,0877

Os resultados referentes às amostras impregnadas do carvão CAPP6 apresentaram um comportamento bem distinto do que para o carvão CAC2, pois para as amostras pulverizadas verificou-se que as maiores capacidades adsorptivas se deram para aquelas que não passaram pela rampa de aquecimento na etapa de secagem (próximas a 3,04 mg S/g CA), e além disso que a maior concentração da solução de impregnação prejudica a adsorção do benzotiofeno em decano. Os melhores resultados para a amostra CAPP6 são praticamente os mesmos apresentados pela amostra original, ou seja, 3,01 mg S/g CA para CAPP6 sem impregnação e 3,04 mg S/g CA para os impregnados.

Os resultados obtidos na adsorção de benzotiofeno em n-decano pelos carvões ativados impregnados não atingiram as expectativas de grande melhora na capacidade adsorptiva destes adsorventes em relação aos seus carvões de origem. Tal fato pode ter ocorrido devido à obstrução dos microporos após a impregnação, como demonstrou a adsorção de nitrogênio pelo B.E.T.

Xiao et al. (2008) calcularam a dimensão da molécula do benzotiofeno pelo software Hyperchem 7.0, e obtiveram o resultado de aproximadamente 6,92 Å. E além disso, afirmaram que há uma interação mais forte das moléculas do benzotiofeno em poros pequenos. Ou seja, poros pequenos dão origem a uma forte sobreposição de potenciais na superfície do carvão ativado, e então altas forças de atração agem na molécula do adsorbato. Os autores também ressaltam que a adsorção de compostos tiofênicos no adsorvente não depende somente do tamanho dos poros do adsorvente e da molécula do adsorbato, mas também da química da superfície do adsorvente. Assim, pode-se avaliar que a redução na capacidade adsorptiva do benzotiofeno se deu pela obstrução dos microporos no processo de impregnação e que a interação química não foi muito eficiente.

Pode-se ressaltar que para moléculas maiores de compostos orgânicos de enxofre, um provável aumento na adsorção possa ocorrer, por ocupar poros maiores do que o do benzotiofeno; este fato também foi relatado no estudo de Xiao et al. (2008).

Com a finalidade de avaliar a influência de cada um dos três fatores sugeridos no planejamento experimental, estes resultados passaram pelo mesmo tratamento estatístico apresentado para os resultados de absorção atômica. Os valores

encontrados são apresentados nas Tabelas 31 e 32, para CAC2 e CAPP6, respectivamente. A análise se deu para os resultados de capacidade adsorptiva em mg S/g CA.

**TABELA 31 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA ADSORÇÃO DE BENZOTIOFENO EM DECANO – CAC2 IMPREGNADO.**

<b>Média</b>	<b>2,78 ± 0,360</b>
Efeitos principais:	
1 (Concentração)	-0,125 ± 0,72
2 (Tempo)	0,092 ± 0,72
3 (Secagem)	0,644 ± 0,72
Interações de dois fatores:	
12	0,094 ± 0,72
13	- 0,099 ± 0,72
23	0,090 ± 0,72
Interação de três fatores:	
123	0,092 ± 0,72

Analisando os resultados para a aplicação dos carvões impregnados da amostra CAC2, verifica-se que nenhum dos três fatores aplicados influenciam na adsorção do benzotiofeno em decano. O erro padrão do efeito calculado para estes experimentos foi de 0,72 % e a variância foi de 0,034.

**TABELA 32 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA ADSORÇÃO DE BENZOTIOFENO EM DECANO – CAPP6 IMPREGNADO CONTINUA**

<b>Média</b>	<b>2,92 ± 0,355</b>
Efeitos principais:	
1 (Concentração)	- 0,188 ± 0,71
2 (Tempo)	0,013 ± 0,71
3 (Secagem)	- 0,060 ± 0,71

**TABELA 32 - RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA ADSORÇÃO DE BENZOTIOFENO EM DECANO – CAPP6 IMPREGNADO CONCLUSÃO**

<b>Média</b>	<b>2,92 ± 0,355</b>
Interações de dois fatores:	
12	0,002 ± 0,71
13	- 0,006 ± 0,71
23	0,014 ± 0,71
Interação de três fatores:	
123	0,008 ± 0,71

A mesma conclusão feita para os carvões impregnados da amostra CAC2 pode ser feita para o carvão CAPP6, ou seja, pela análise estatística nenhum dos fatores analisados na impregnação dos carvões exerce influência na adsorção do composto de enxofre. O erro padrão do efeito calculado para estes experimentos foi de 0,71 % e a variância foi de  $4,23 \times 10^{-4}$ .

#### 4.3.7 Redução de $\text{Cu}^{2+}$ a $\text{Cu}^+$

A complexação  $\pi$  se dá com o cobre na forma  $\text{Cu}^+$ , como visto na seção 3.5.4 do Capítulo 3. Para isso, elegeu-se quatro amostras impregnadas com  $\text{CuCl}_2$  para passar pelo processo de autorredução, cujo procedimento também está descrito na seção 3.5.4.

As amostras escolhidas foram eleitas de forma a representar os carvões ativados impregnados pelas duas concentrações utilizadas na impregnação e os dois carvões estudados (CAC2 e CAPP6). Os carvões ativados impregnados que foram reduzidos são o CAPP6 e CAC2 impregnados com as soluções 0,1 M e 0,52 M, por 12 horas e secas a 130 °C durante 12 horas.

Após a redução os carvões tiveram sua capacidade de adsorção ao benzotiofeno em decano testada segundo os parâmetros já apresentados. Os resultados destes testes são apresentados na Tabela 33.

**TABELA 33** - RESULTADOS PARA ADSORÇÃO DE BENZOTIOFENO EM DECANO DOS CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS REDUZIDOS.

	$C_i$ (ppm S)		
	460,9890		
Condições	C (ppm S)	q (mg S/g CA)	q (mmol S/g CA)
<b>CAC2</b> - 0,1 M / 12 h / sem rampa	54,05	2,9177	0,0910
<b>CAC2</b> - 0,52 M / 12 h / sem rampa	61,37	2,8653	0,0894
<b>CAPP6</b> - 0,1 M / 12 h / sem rampa	63,23	2,8515	0,0889
<b>CAPP6</b> - 0,52 M / 12 h / sem rampa	64,82	2,8395	0,0886

Analisando os resultados da capacidade adsortiva dos carvões impregnados que passaram pelo processo de redução pode-se dizer que para as amostras do carvão CAC2 que não passaram por rampa de aquecimento houve uma pequena melhora quando comparados aos resultados dos carvões antes da redução (Tabela 25, na faixa de 2,5 mg S/g CA), porém não superior ao CAC2 sem impregnação (2,96 mg S/g CA). Já para as amostras de CAPP6 os resultados foram bem desfavoráveis à adsorção do benzotiofeno, sendo que as capacidades adsortivas se apresentaram muito aquém, na faixa de 2,8 mg S/g CA, daquelas dos carvões impregnados sem redução (Tabela 26) com valores aproximados de 3 mg S/g CA.

Estes resultados estão em oposição ao esperado, que seria a melhora da capacidade adsortiva em relação aos carvões sem impregnação e aos carvões impregnados sem redução. Tal comportamento pode ter ocorrido devido à ineficiente redução a  $Cu^+$ , talvez por algum passo ou equipamento não ter sido realizado de maneira que todas as condições necessárias para a autorredução fossem supridas. A confirmação da redução ou não será discutida na seção 4.4.7, quando serão apresentados os resultados da análise de XPS realizada nas amostras que passaram pela etapa de redução.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES IMPREGNADOS

De posse dos resultados das capacidades adsorptivas apresentadas pelos carvões impregnados segundo o planejamento experimental optou-se por caracterizar química, física e estruturalmente o melhor e o pior caso, em relação à capacidade adsorptiva, das amostras CAC2 e CAPP6, além de os melhores casos após a adsorção do benzotiofeno em decano.

As amostras eleitas para a caracterização foram, para o melhor caso do CAPP6 e pior caso do CAC2, os carvões impregnados com a solução de 0,1 M de  $\text{CuCl}_2$ , com 12 h de contato e sem rampa de aquecimento na etapa de secagem, para o melhor caso do CAC2 e pior caso do CAPP6, os carvões impregnados com a solução de 0,52 M de  $\text{CuCl}_2$ , com 12 h de contato e com rampa de aquecimento na etapa de secagem. Além destas quatro amostras, as amostras do CAPP6 e CAC2 apresentadas como melhor caso foram caracterizadas após a batelada com benzotiofeno em n-decano.

Com a finalidade de facilitar a referência a estes carvões impregnados, as amostras foram nomeadas como Método 1, Método 2, Método 1 adsorvido e Método 2 adsorvido. O significado de cada nomenclatura utilizada é apresentado na Tabela 34 e será utilizado durante toda a discussão da caracterização referente aos carvões impregnados segundo o planejamento experimental.

A caracterização dos carvões ativados impregnados foi realizada nos mesmos laboratórios, equipamentos e seguindo os mesmos procedimentos descritos na etapa de caracterização dos carvões comerciais.

**TABELA 34** - NOMENCLATURA UTILIZADA PARA A CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS SEGUINDO O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

<b>Método</b>	<b>Características</b>
<b>MÉTODO 1 - PROPOSTO</b>	Solução de concentração 0,1 M, tempo de contato de 12 horas durante a impregnação, e secagem por 12 horas a 130 °C.
<b>MÉTODO 2 - PROPOSTO</b>	Solução de concentração 0,52 M, tempo de contato de 12 horas durante a impregnação, e secagem seguindo a rampa de aquecimento apresentada na seção 4.5.1.4 do Capítulo 4.
<b>MÉTODO 1 ADSORVIDO PROPOSTO</b>	Solução de concentração 0,1 M, tempo de contato de 12 horas durante a impregnação, e secagem por 12 horas a 130 °C, após batelada de adsorção em solução de benzotiofeno em n-decano.
<b>MÉTODO 2 ADSORVIDO PROPOSTO</b>	Solução de concentração 0,52 M, tempo de contato de 12 horas durante a impregnação, e secagem seguindo a rampa de aquecimento apresentada na seção 4.5.1.4 do Capítulo 4, após batelada de adsorção em solução de benzotiofeno em n-decano.

#### 4.4.1 - Área superficial, tamanho e volume de poros para os carvões impregnados seguindo o Planejamento Experimental

Os resultados obtidos na análise de área superficial, tamanho e volume de poros para os seis carvões ativados impregnados segundo o planejamento experimental são apresentados na Tabela 35.

Comparando as áreas BET dos carvões antes e após a impregnação observa-se que ocorreu uma redução acentuada da área. para os carvões impregnados segundo o Método 1 a diminuição da área foi menor do que para aqueles impregnados pelo Método 2, fato que pode ser explicado devido à solução do Método 2 ser mais concentrada do que a do Método 1, proporcionando mais cristais de sal no mesmo volume. Além disso, os carvões impregnados, que passaram pela batelada com



benzotiofeno em decano, apresentaram a área BET ainda menor, possivelmente pela adsorção dos compostos de enxofre.

**TABELA 35 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS**

Adsorvente	Área BET (m <sup>2</sup> / g)	Área Superficial Externa (m <sup>2</sup> / g)*	Área de Microporo (m <sup>2</sup> / g)*	Volume de Microporo (cm <sup>3</sup> / g)*	Diâmetro Médio dos Poros (Å)
<b>CAC2 Método 1</b>	676,2	67,51	608,70	0,3070	23,11
<b>CAC2 Método 2</b>	470,7	60,88	409,80	0,2060	24,10
<b>CAC2 Método 2 Adsorvido</b>	444,1	99,92	344,20	0,1676	26,86
<b>CAPP6 Método 1</b>	734,7	203,70	531,00	0,2669	29,82
<b>CAPP6 Método 2</b>	317,4	130,70	186,70	0,0936	34,21
<b>CAPP6 Método 1 Adsorvido</b>	344,2	183,40	160,20	0,0791	38,88

(\*) Valores determinados pela aproximação Método-t (Equação de Harkins-Jura, Gregg e Sing, 1982).

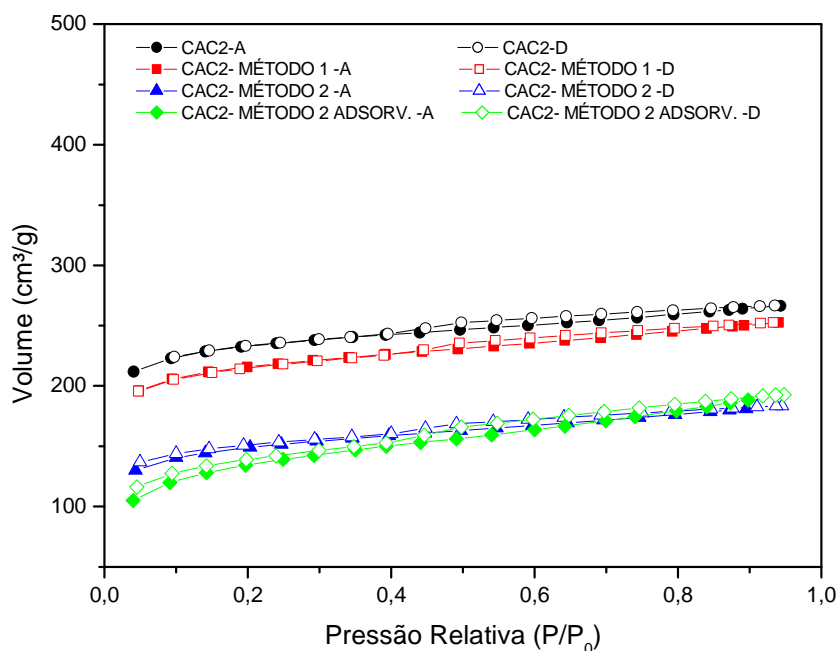
O mesmo comportamento foi observado para área e volume de microporos, sendo que ambos foram reduzidos em proporções muito parecidas com a área BET. No que se refere ao diâmetro médio dos poros observou-se o aumento nos valores com relação aos carvões sem impregnação. Para carvão CAC2 original o diâmetro médio dos poros foi de 22,65 Å, para o CAC2 impregnado pelo Método 1 foi de 23,11 Å, pelo Método 2 o diâmetro médio foi 24,10 Å e para o carvão impregnado pelo Método 2 e que passou pela adsorção do benzotiofeno, o diâmetro médio dos poros foi de 26,86 Å, ou seja, os carvões que foram impregnados com solução de maior concentração apresentaram diâmetro médio de poros maiores do aqueles impregnados com solução de menor concentração. Os carvões CAPP6 apresentaram o mesmo aumento proporcional à concentração e adsorção. Os carvões impregnados continuam sendo classificados como mesoporosos, assim como seus carvões de origem.

Enfim, a análise desses resultados leva a concluir que a impregnação se deu principalmente nos microporos dos carvões ativados, e que como estes poros foram

obstruídos pelo sal impregnado, acabaram por não adsorver o nitrogênio durante a análise, fazendo com que os poros maiores contribuíssem mais na adsorção.

#### 4.4.1.1 Isoterma de Adsorção de Nitrogênio para os carvões ativados impregnados

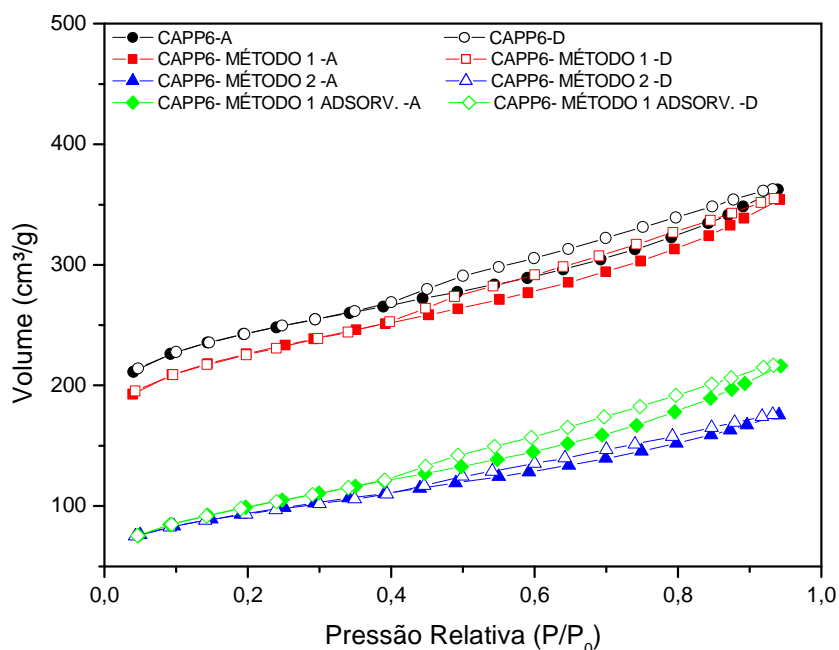
As informações referentes à adsorção de nitrogênio referentes aos carvões ativados impregnados segundo o planejamento experimental são apresentadas nas Figuras 57 e 58, nas quais estão apresentadas as curvas que representam a quantidade de gás adsorvido durante o aumento da pressão relativa, e as curvas que mostram a quantidade gás dessorvido durante o processo inverso, da mesma forma daquelas apresentadas na seção 3.1.1.2, para os carvões originais.



**FIGURA 57** - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ADSORVENTES CAC2, CAC2 MÉTODO 1, CAC2 MÉTODO 2 E CAC2 MÉTODO 1 ADSORVIDO.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os carvões CAC2 impregnados apresentaram perfil muito semelhante ao do CAC2 original, ou seja, até pressões relativas próximas a 0,4 as curvas têm comportamento semelhante a do tipo I, indicando a adsorção em microporos; já para valores de  $P/P_0$  maiores, a semelhança está para o tipo II, apresentando inclinação não muito acentuada, como no tipo IV. E

finalmente para pressões próximas a da saturação, as curvas tendem à estabilização na adsorção, diferentemente do que ocorre nas isotermas do tipo II, e semelhante ao tipo IV. Dentre as isotermas apresentadas a que apresentou uma inclinação um pouco mais acentuada foi da amostra CAC2 Método 2 adsorvida.



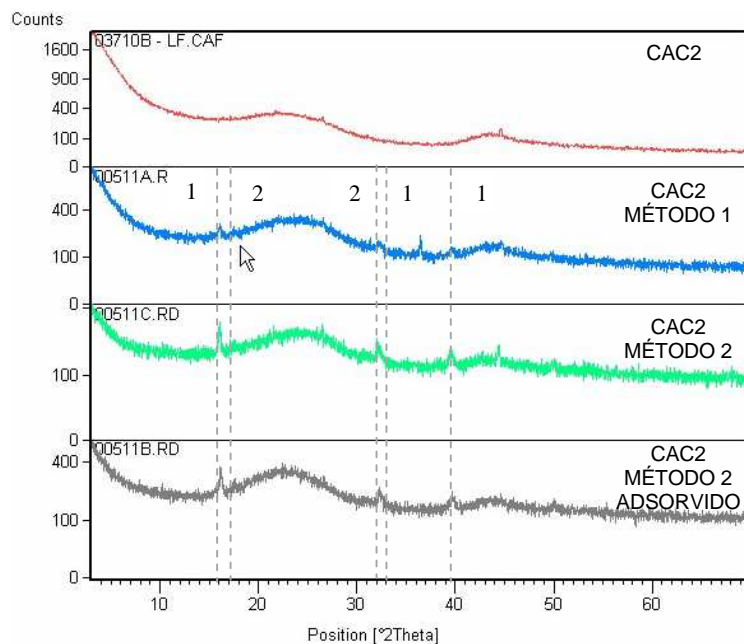
**FIGURA 58** - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ADSORVENTES CAPP6, CAPP6 MÉTODO 1, CAPP6 MÉTODO 2 E CAPP6 MÉTODO 1 ADSORVIDO.

As isotermas dos carvões impregnados referentes ao carvão CAPP6 também apresentaram perfil muito semelhante a do carvão sem impregnação, sendo que a amostra CAPP6 Método 2 foi a única a tender à estabilização para altas razões  $P/P_0$ .

Outra característica apresentada em todas as amostras foi a histerese, a qual resulta da presença de mesoporos.

#### 4.4.2 Difração de Raios X (DRX) para os carvões ativados impregnados

A difração de raios X se deu para os carvões ativados impregnados da mesma forma do que para os carvões originais, sendo que novos picos de difração foram encontrados referentes ao cobre e ao cloro impregnados. Os difratogramas dos carvões impregnados junto ao difratograma de seus respectivos carvões de origem são apresentados nas Figuras 59 e 60, para os carvões CAC2 e CAPP6, respectivamente.

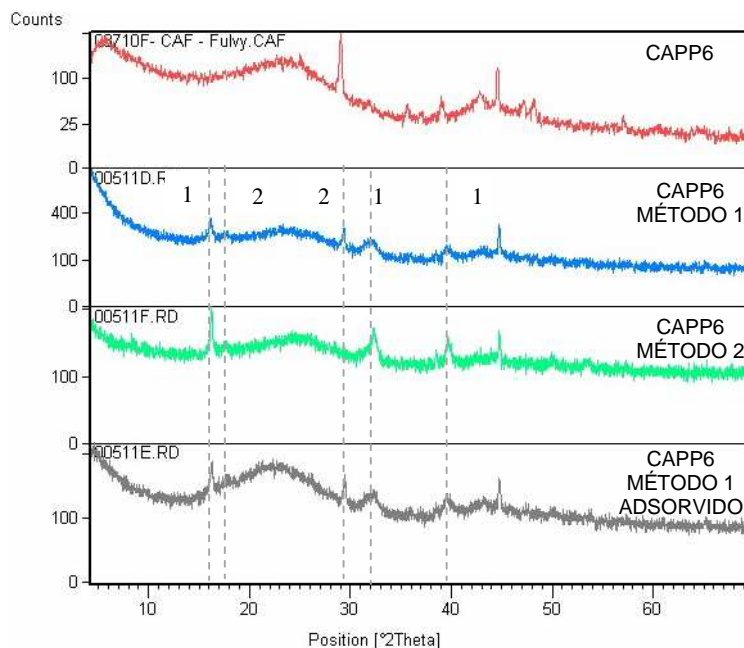


**FIGURA 59** - DIFRATÔMETROS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS CAC2, CAC2 MÉTODO 1, CAC2 MÉTODO 2 E CAC2 MÉTODO 2 ADSORVIDO.

A análise dos difratogramas referentes aos carvões CAC2 impregnados apresentaram os picos anteriormente encontrados para o carvão CAC2 original referente à grafita. Os picos salientados na Figura 59 por uma linha tracejada foram identificadas pelo software como sendo do cristal atacamita ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ). Park et al. (2000), no entanto, encontraram um difratograma semelhante ao deste estudo, sendo que atribuíram aos picos referenciados como 1 a fase paratacamita e aos picos referenciados como 2 a fase atacamita.

Em um estudo Han et al. (2003) reportaram que a estrutura cristalográfica de ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) é dependente da razão molar Cu/OH, sendo que ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) existe como duas formas diferentes de estrutura cristalográfica: a atacamita  $\alpha$  -  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , e a paratacamita  $\gamma$  -  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , com estruturas ortorrômbica e romboédrica, respectivamente.

Portanto, existem duas estruturas cristalográficas referentes ao hidróxido cloreto de cobre, com difrações muito próximas, porém distinguíveis.



**FIGURA 60** - DIFRATÔMETROS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS CAPP6, CAPP6 MÉTODO 1, CAPP6 MÉTODO 2 E CAPP6 MÉTODO 1 ADSORVIDO.

Os mesmos picos referentes à atacamita e paratacamita foram encontrados nos carvões impregnados cujo carvão de origem foi o CAPP6.

Outros autores como Leofanti et al. (2000) observaram a ocorrência de traços de paratacamita, quando impregnaram alumina com  $\text{CuCl}_2$ . O mesmo ocorreu no estudo Punnoose et al. (2002), no qual quando da análise de DRX, picos referentes à paratacamita foram detectados nos carvões ativados impregnados com cloreto cúprico.

Ressalta-se ainda, que nenhuma difração referente ao cloreto de cobre (I ou II) ou óxido de cobre (I ou II) foi detectada na forma cristalina pela análise de DRX.

#### 4.4.3 Fluorescência de Raios X (FRX) dos carvões ativados impregnados

A análise realizada é semi-quantitativa e o limite de sensibilidade é de 0,1 % em massa. Na Tabela 36 e 37 são apresentados os resultados obtidos no FRX para os carvões impregnados, CAC2 e CAPP6, respectivamente. Da mesma forma como apresentado anteriormente os valores são porcentagens mássicas dos elementos presentes nas amostras, sendo que o valor zero indica presença do elemento em fração menor do que 0,1 % e o traço (-) ausência do elemento.

**TABELA 36** - RESULTADO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DOS CARVÕES CAC2 ATIVADOS E IMPREGNADOS COMPARADOS AO SEU COMERCIAL DE ORIGEM.

Elemento	CAC2 (%)	CAC2 MÉTODO 1 (%)	CAC2 MÉTODO 2 (%)	CAC2 MÉTODO 2 ADSORVIDO (%)
CO <sub>2</sub>	91,5	90,1	86,6	87,2
Si	5	1,9	0,9	0,9
K	1,3	0,3	0,1	0,1
Fe	1	0,3	0,2	0,1
Ca	0,6	0,2	0,1	0,1
P	0,3	0,1	0,1	0,1
S	0,1	0	0	0,2
Al	0	0	0	0
Mn	0	0	0	0
Mg	0	0	0	-
Cl	-	3,6	6,7	6,2
Ti	0	0	0	0,1
Cu	0	3,4	5,3	5,0

Analisando os resultados obtidos para os carvões impregnados da amostra CAC2, observa-se a presença de cobre e cloro na composição, sendo que o carvão impregnado com a solução de menor concentração (Método 1) apresenta fração de Cu e Cl menores do aquelas impregnados pela solução de maior concentração (Método 2). Além disso, verifica-se que a razão molar Cl/Cu para o Método 1 de impregnação é de 1,9 sendo que a porcentagem mássica de Cu impregnada foi de 1,87 %. Para o Método 2 e o Método 2 adsorvido a razão atingiu 2 para 8 % de Cu em massa.

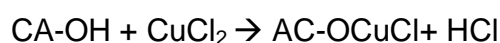
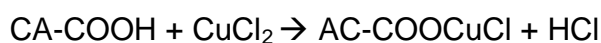
Os resultados referentes aos carvões da amostra CAPP6 são condizentes aos apresentados pelos do CAC2, sendo que maior porcentagem em massa de cloro e cobre são apresentados para o CAPP6 impregnado pelo Método 2. Para o CAPP6 impregnado pelo Método 1 e Método 1 adsorvido a porcentagem em massa de cobre impregnado foi de 3,81 %, sendo que a razão molar Cl/Cu foi 1,41. Já para o Método 2, a razão atingiu 2 sendo que 15,87 % de cobre em massa foi impregnado nesta amostra.

**TABELA 37** - RESULTADO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DOS CARVÕES CAPP6 ATIVADOS E IMPREGNADOS COMPARADOS AO SEU COMERCIAL DE ORIGEM.

Elemento	CAPP6 (%)	CAPP6 MÉTODO 1 (%)	CAPP6 MÉTODO 2 (%)	CAPP6 MÉTODO 1 ADSORVIDO (%)
CO <sub>2</sub>	94,4	90,8	84,3	91,9
Si	0,3	0,2	0,1	0,2
K	1,1	0,3	0,1	0,2
Fe	0,2	0,1	0,1	0,1
Ca	3,3	1,5	0,5	1,3
P	0,2	0,1	0,1	0,1
S	0,3	0,1	0,1	0,4
Al	0	0	0	0
Mn	0,1	0	0	0
Mg	0	0	0	0
Cl	0	3,0	7,9	2,6
Ti	0	0	0	0
Cu	0	3,8	6,8	3,2

Na literatura muitos trabalhos relataram a razão molar Cl/Cu menores do que o valor teórico 2 após a impregnação e secagem, para baixas concentrações de cobre impregnada. Tomishige et al. (1999) reportaram a razão molar de Cl/Cu=1,2 para 2,5 % de Cu em massa e 1,8 para 7,5 % de cobre impregnado.

Uma explicação possível para as razões molares de Cl/Cu menores do que 2 foi relatada por Kriventsov et al. (2000). Em seus estudos eles mostraram que a interação entre cloreto de cúprico e os grupos oxigenados do carvão ativado (CA-COOH e CA-OH), causam a perda em moléculas de ácido clorídrico, como apresentado na sequência:



Segundo os autores pequenas quantidades de cobre impregnado, abaixo de 5 %, poderia se ligar mais facilmente aos grupos oxigenados presentes na superfície do carvão ativado, resultando em estequiometria semelhante a de CuCl, enquanto para uma cobertura de multicamada, formada por grandes quantidades de cobre, resultaria na estequiometria do CuCl<sub>2</sub>. Yamamoto et al. (1996) citado por Keller et al. (2010) evidenciaram a presença de cobre (I) coordenada por 3 átomos de cloro na superfície do adsorvente contendo 1,2 % de cobre em massa, e eles consideraram que tanto os grupos carboxílicos quanto as hidroxilas presentes na superfície do carvão ativado, são centros redutores, promovendo a redução de CuCl<sub>2</sub> a CuCl e levando à perda de cloro observada.

O que se apresentou nos resultados de DRX é que pelo menos na fase cristalina não foi observada a presença de CuCl<sub>2</sub> e nem CuCl na composição do carvão ativado impregnado, mas sim o hidróxido cloreto de cobre, que pode ser resultante da instabilidade do sal em contato com os grupos oxigenados presentes na superfície do adsorvente.

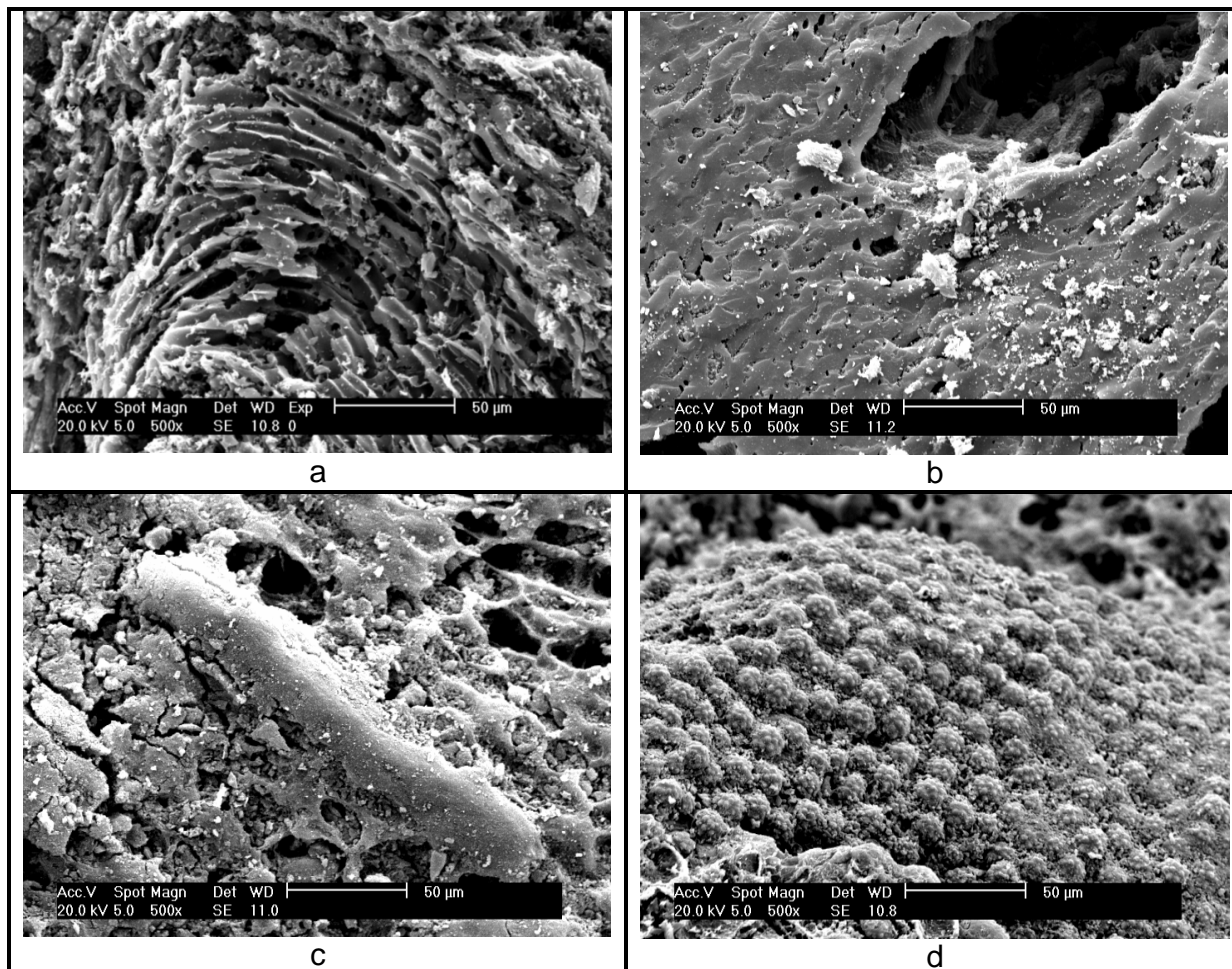
#### 4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos carvões ativados impregnados

A microscopia eletrônica por varredura foi realizada no LACTEC, seguindo o mesmo procedimento experimental descrito na seção 3.2.5 do Capítulo 3.

As fotomicrografias dos carvões CAC2 e CAPP6 impregnados são apresentadas nas Figuras 61 e 63.

A análise das micrografias obtidas para os carvões impregnados da amostra CAC2 levam a observar que o carvão impregnado segundo o Método 1 apresenta menos cristais em sua superfície, apesar de se verificar que muitos poros presentes na superfície do adsorvente foram obstruídos; além disso se percebe que os cristais presentes na superfície estão dispostos de maneira heterogênea e têm formas irregulares. Já nas Figuras 61 c e d, para as quais o Método 2 de impregnação foi utilizado, existe um maior recobrimento da superfície do carvão, sendo que cristais de formas mais homogêneas foram gerados.





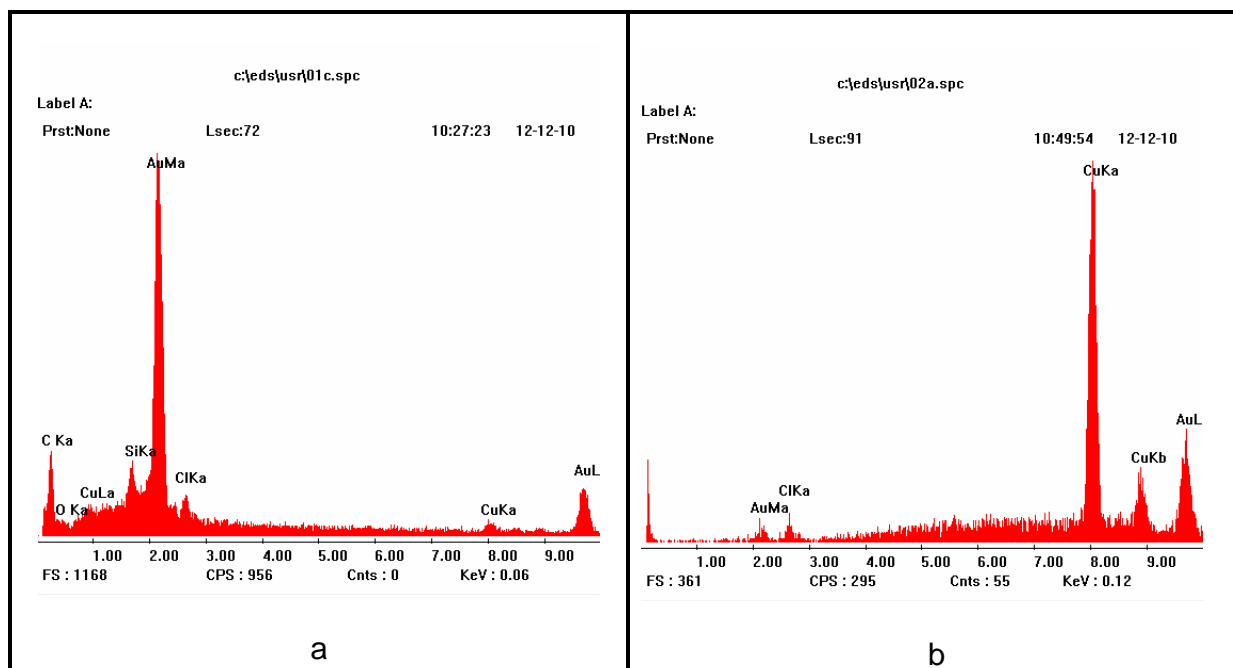
**FIGURA 61** - MEV DO ADSORVENTE CAC2 – EM AMPLIAÇÃO DE 500x. a) CAC2 original, b) CAC2 MÉTODO 1, c) CAC2 MÉTODO 2, d) CAC2 MÉTODO 2 ADSORVIDO.

Uma justificativa viável para o maior recobrimento da superfície para o Método B é que nele a concentração da solução de impregnação é maior, e com respeito à formação dos cristais deve-se considerar que no Método B é utilizada uma rampa de aquecimento na etapa de secagem, fato que como descrito na seção 2.4.2 proporciona uma secagem mais lenta e uniforme, resultando em cristais mais bem definidos e homogêneos.

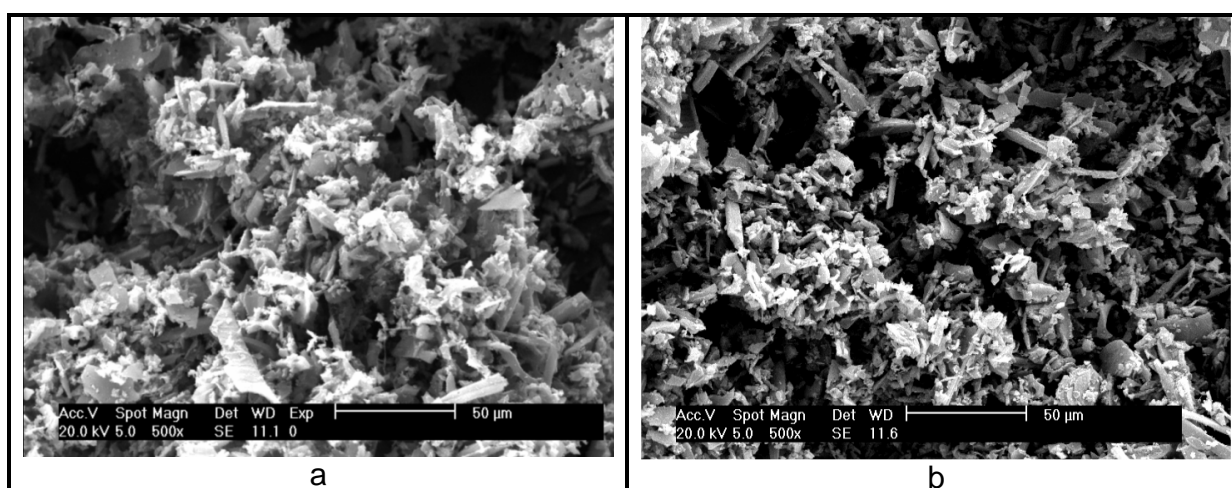
As análises com EDAX realizadas nos cristais visíveis nessas micrografias apresentaram em sua composição cloro, cobre, carbono e silício, o que pode ser verificado na Figura 62. Resultados que indicam que o sal impregnado está presente no adsorvente.

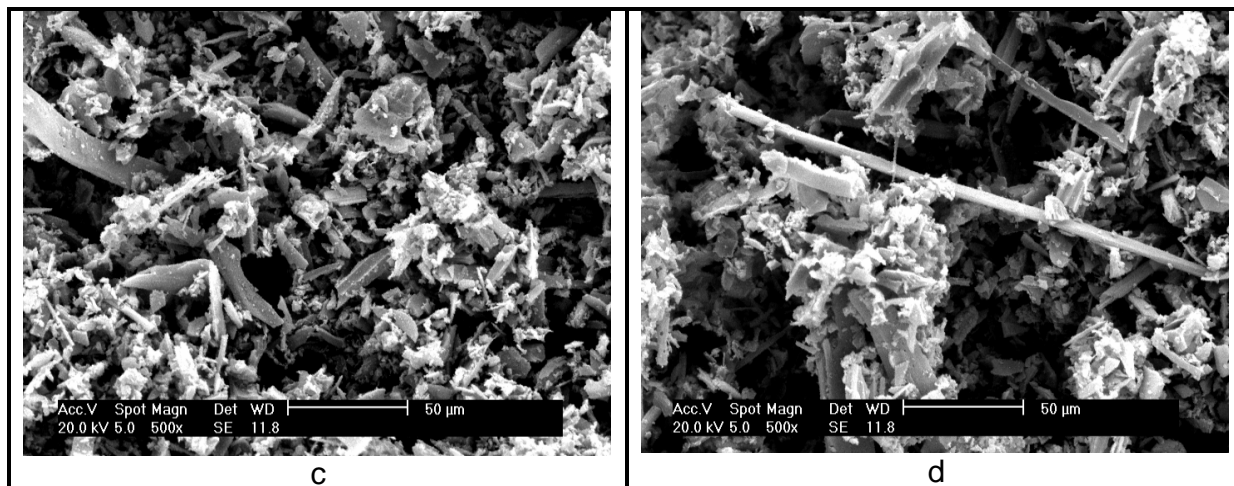
As micrografias referentes aos carvões impregnados da amostra CAPP6 não apresentam diferenças visíveis por serem apresentadas pulverizadas; porém as

análises de EDAX feitas sobre alguns cristais presentes, também confirmaram na composição o cloro e o cobre (Figura 64). Além disso, ainda são visíveis alguns traqueídeos presentes quando da análise do carvão original, e sobre estas estruturas também estão depositados sais de cobre.

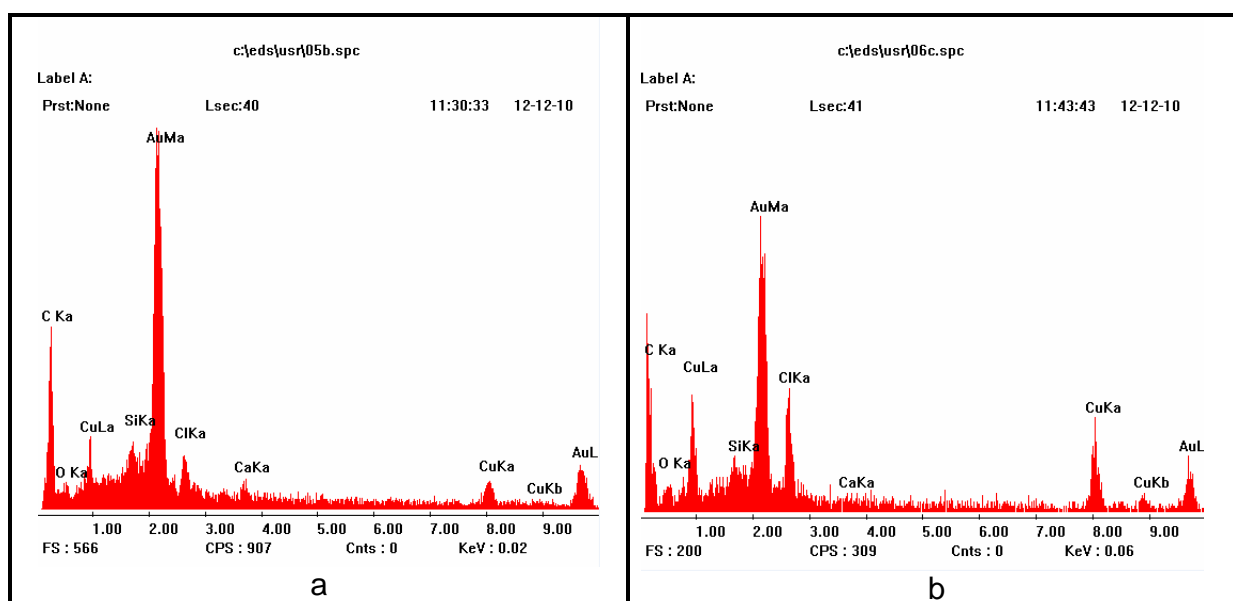


**FIGURA 62 1** - EDAX DO ADSORVENTE CAC2 – a) Cristal do carvão impregnado pelo Método 1 b) Cristal do carvão impregnado pelo Método 2.





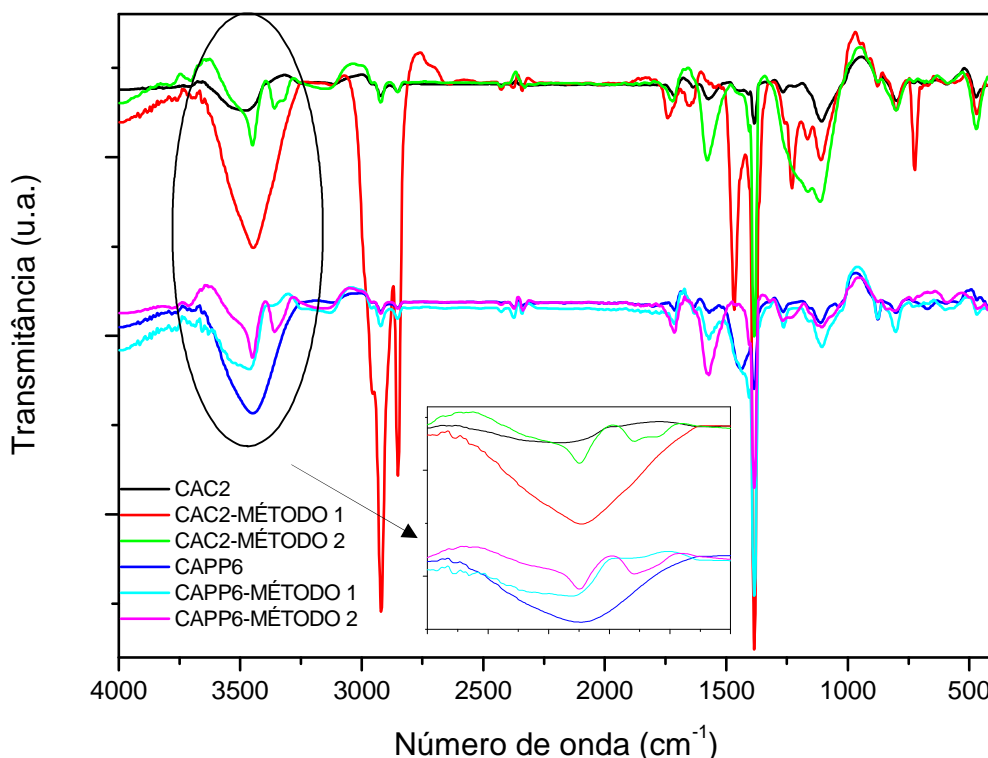
**FIGURA 63-** MEV DO ADSORVENTE CAPP6 – EM AMPLIAÇÃO DE 500x. a) CAPP6 original, b) CAPP6 MÉTODO 1, c) CAPP6 MÉTODO 2, d) CAPP6 MÉTODO 1 ADSORVIDO.



**FIGURA 64 -** EDAX DO ADSORVENTE CAPP6 – a) Cristal do carvão impregnado pelo Método 1 b) Cristal do carvão impregnado pelo Método 2.

#### 4.4.5 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) dos carvões ativados impregnados

A espectroscopia no Infravermelho foi realizada segundo o procedimento experimental descrito na seção 3.2.6 do Capítulo 3. Os espectros obtidos dos carvões CAC2 e CAPP6 impregnados são apresentados na Figura 65.



**FIGURA 65** - ESPECTROS DO INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA OS CARVÕES CAC2 E CAPP6 IMPREGNADOS.

Os espectros do infravermelho dos carvões ativados impregnados são muito semelhantes aos dos carvões de origem. Uma diferença acentuada foi percebida na região entre  $3250\text{ cm}^{-1}$  e  $3700\text{ cm}^{-1}$ , a qual aparece ampliada na Figura 65.

Nesta figura pode-se verificar que o processo de rampa de aquecimento na etapa de secagem favorece a retirada das moléculas de água presentes no volume interno dos carvões ativados, pois as amostras impregnadas pelo Método 1 apresentam banda na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  muito alargada, o que não ocorre com as demais amostras impregnadas pelo Método 2,. Isto pode ter ocorrido devido ao processo de secagem com rampa ser mais lento favorecendo assim, a eliminação da água livre, permitindo com que a estrutura do cristal se organize melhor do que no processo de secagem abrupta, no qual a secagem ocorre mais superficialmente. As fotomicrografias de MEV apresentadas na seção 4.4.4 confirmam a melhor formação dos cristais quando a etapa de secagem foi realizada com rampa de aquecimento.

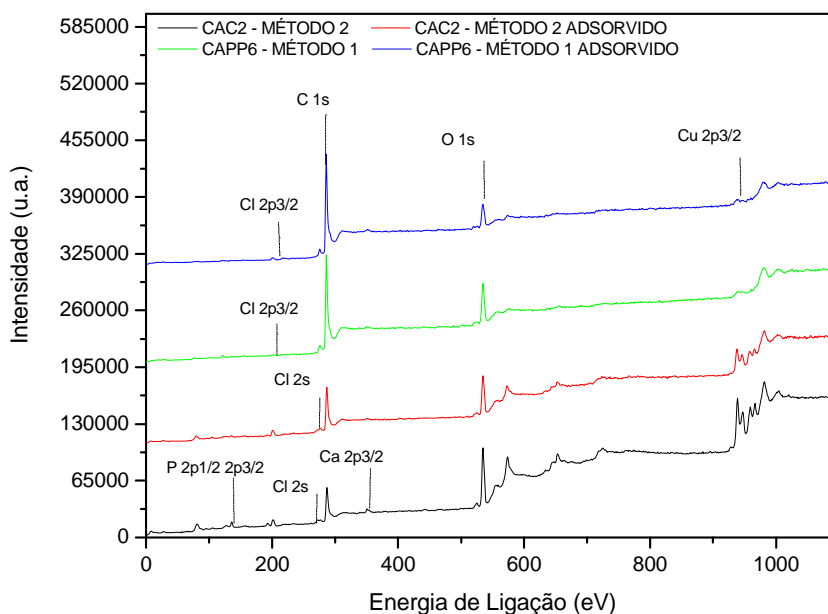


#### 4.4.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) dos carvões ativados impregnados

A visão geral dos espectros obtidos por meio da técnica de XPS é apresentada a seguir (Figura 66). As amostras que foram caracterizadas foram CAC2 Método 2, CAC2 Método 2 adsorvido, CAPP6 Método 1 e CAPP6 Método 1 adsorvido.

Os espectros apresentam os picos referentes a O 1s e C 1s em 531 e 284,5 eV, respectivamente, como os apresentados para os carvões originais (Figuras 44 e 45). Além disso, observam-se os picos referentes ao cloro e cobre, e ainda outros compostos inorgânicos também apresentados nos carvões originais.

A observação dos espectros leva a verificar a ausência de picos relativos ao enxofre nas amostras que passaram pela batelada com a solução de benzotiofeno em n-decano. Este fato pode ter ocorrido devido ao ultra vácuo realizado na câmara de leitura das amostras, como também, a análise ser realizada na superfície do adsorvente, não apresentando as concentrações de elementos mais internos.



**FIGURA 66** - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA OS ADSORVENTES CAC2 E CAPP6 IMPREGNADOS E ADSORVIDOS.

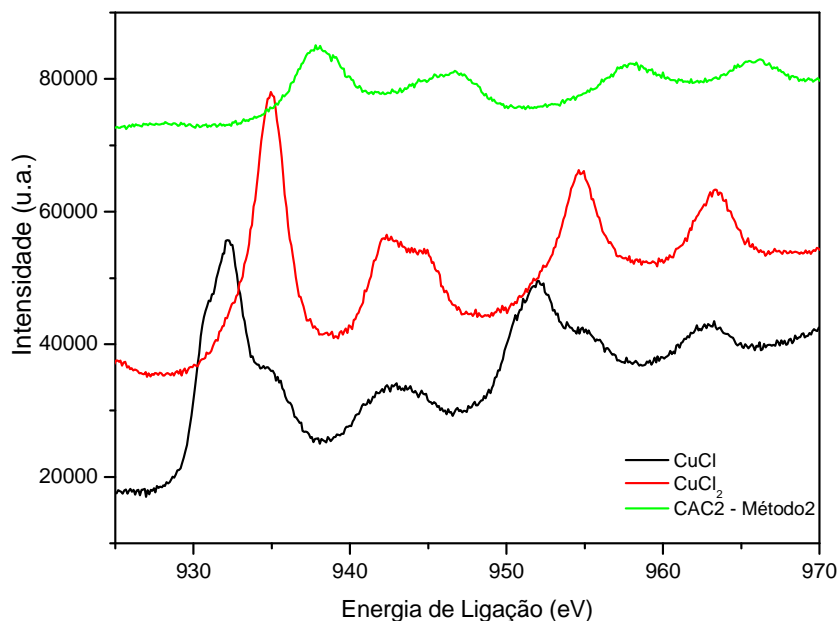
A concentração atômica dos elementos detectados pela análise e a razão C/O são apresentados na Tabela 38. Comparando os resultados apresentados na Tabela 13 (carvões originais) dos valores para a razão entre o carbono e o oxigênio, observa-se uma redução. Para a amostra CAC2 a razão antes da impregnação era de 13,459 e após a impregnação caiu para 1,940; já para a amostra CAPP6 original este valor era de 14,312 e após a impregnação o valor apresentado é de 5,869. Este fato se deve principalmente à presença de cobre e cloro na superfície dos adsorventes.

Importante observação deve ser feita quanto aos valores apresentados para a concentração atômica do cloro, pois os picos referentes ao cloro 2p<sub>1/2</sub> e 2p<sub>3/2</sub> são conjugados, impossibilitando a quantificação real do cloro, a qual deveria ser feita por cada um dos picos isoladamente.

**TABELA 38 - CONCENTRAÇÃO ATÔMICA DAS AMOSTRAS COM IMPREGNAÇÃO FEITAS POR ESPECTROCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS).**

<b>Concentração Atômica (%) das amostras originais obtidas por XPS</b>							
Adsorvente	C	O	P	Ca	Cu	Cl	C/O
<b>CAC2 Método 2</b>	56,162	28,925	4,758	0,634	7,937	1,584	1,940
<b>CAC2 Método 2 Adsorvido</b>	72,937	22,346	-	-	4,222	0,494	3,264
<b>CAPP6 Método 1</b>	84,272	14,358	-	-	0,582	0,789	5,869
<b>CAPP6 Método 1 Adsorvido</b>	88,275	9,255	-	-	0,672	1,796	9,538

A fim de avaliar a forma como o cobre ficou impregnado nos carvões ativados, o espectro referente ao cobre 2p<sub>3/2</sub> da amostra CAC2 Método 2 é apresentado na Figura 67 junto aos espectros de cobre dos sais CuCl e CuCl<sub>2</sub>. Devido a problemas apresentados durante a leitura, como a eliminação de gases pelas amostras, não foi possível obter o espectro do cobre para a amostra CAPP6.



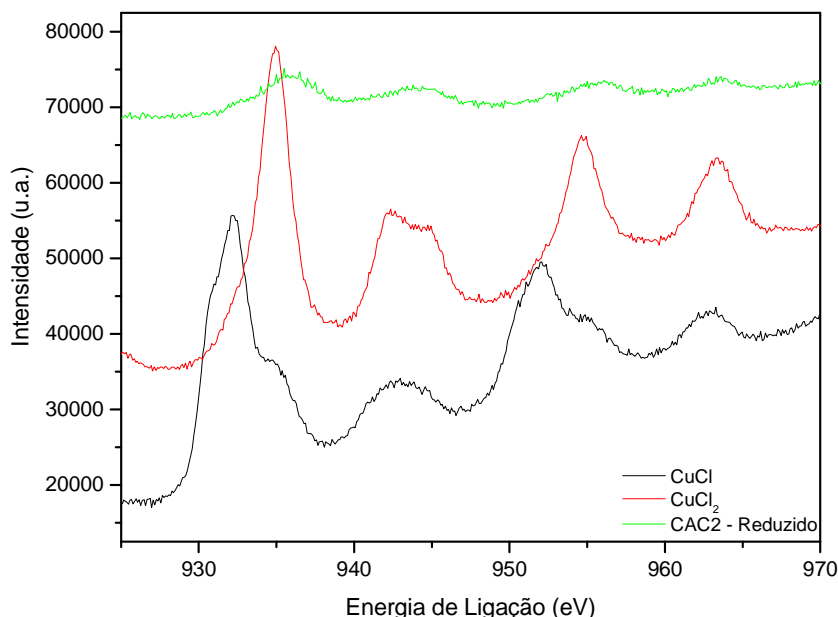
**FIGURA 67** - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA OS ADSORVENTES CAC2 IMPREGNADO.

Observando os espectros verifica-se que o cobre presente na amostra CAC2 Método 2 não se apresenta na forma de  $\text{CuCl}$  e  $\text{CuCl}_2$ , o mesmo ocorrido com os carvões impregnados preliminarmente pelos Métodos A e B, o que leva a considerar os resultados de DRX, nos quais a atacamita e paratacamita são as formas cristalinas do cobre.

#### 4.4.7 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) dos carvões ativados impregnados reduzidos

Os carvões impregnados que passaram pelo processo de redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  como descrito na seção 3.3.7 foram avaliados pela técnica de XPS, a fim de se determinar se realmente ocorreu a redução. Devido a problemas durante a leitura, somente foi possível obter resultados referentes aos picos de cobre para a amostra CAC2, impregnada com a solução 0,52 M de  $\text{CuCl}_2$  por 12 horas e seca sem rampa de aquecimento.

Os espectros obtidos são apresentados na Figura 68 juntamente com os espectros referentes ao cobre dos sais  $\text{CuCl}$  e  $\text{CuCl}_2$ .



**FIGURA 68** - VISÃO GERAL DOS ESPECTROS XPS PARA O ADSORVENTE CAC2 IMPREGNADO E REDUZIDO.

Pela análise da Figura 68 pode-se observar que os picos da amostra CAC2 reduzida está bem próxima aos picos do sal  $\text{CuCl}_2$ , sendo que o pico principal do sal encontra-se na energia de ligação igual a 935 eV e o pico da amostra reduzida está localizada em 936 eV. Portanto, conclui-se que o processo de redução utilizado não resultou em cobre na forma de  $\text{Cu}^+$ . Isto pode ter ocorrido devido ao fato de alguns parâmetros não terem sido mantidos da melhor forma para que a redução ocorresse, como a temperatura não ter sido mantida estável durante todo o processo.

#### 4.5 TESTES REALIZADOS COM $\text{PdCl}_2$

Os testes realizados com  $\text{PdCl}_2$  seguiram o Método A de impregnação descritos na seção 3.5.1.1 no Capítulo 3, alterando-se apenas o sal de  $\text{CuCl}$  para  $\text{PdCl}_2$ .

Os carvões impregnados foram os mesmos eleitos no planejamento experimental, ou seja, CAC2 e CAPP6. Os carvões impregnados são apresentados na Figura 69.





**FIGURA 69** - CARVÕES ATIVADOS IMPREGNADOS COM PdCl<sub>2</sub> SEGUNDO O MÉTODO A. a) CAC2 e b) CAPP6.

Os carvões impregnados com PdCl<sub>2</sub> tiveram sua capacidade adsortiva avaliada quanto à adsorção de benzotiofeno em decano, da mesma forma que os demais carvões impregnados, ou seja, 2,0 g de adsorvente em 20 mL do diesel sintético, temperatura de 40 °C, agitação de 150 rpm durante 24 horas. Além disso, outro teste foi realizado com a massa de adsorvente igual a 0,1 g e as demais condições descritas anteriormente, com o intuito de comparar a capacidade adsortiva obtida neste trabalho com a obtida por Wang Yang em (2007) e por Vilarrasa-García (2010).

Os resultados obtidos nestes testes são apresentados na Tabela 39.

**TABELA 39** - RESULTADOS OBTIDOS PARA OS CARVÕES IMPREGNADOS COM PdCl<sub>2</sub> EM RELAÇÃO À ADSORÇÃO DO BENZOTIOFENO CONTINUA

Adsorvente	m (g)	C <sub>i</sub> (ppm S)	Impregnados: 459,0710 Originais: 464,7380	
			C (ppm S)	q (mg S/g CA)
CAC2 ORIGINAL	2,0023	55,0285	2,9576	0,0923
CAC2	0,1018	414,0245	6,3959	0,1995
CAC2	2,0000	110,1600	2,5216	0,0787
CAPP6 ORIGINAL	2,0005	47,8460	3,0121	0,0940

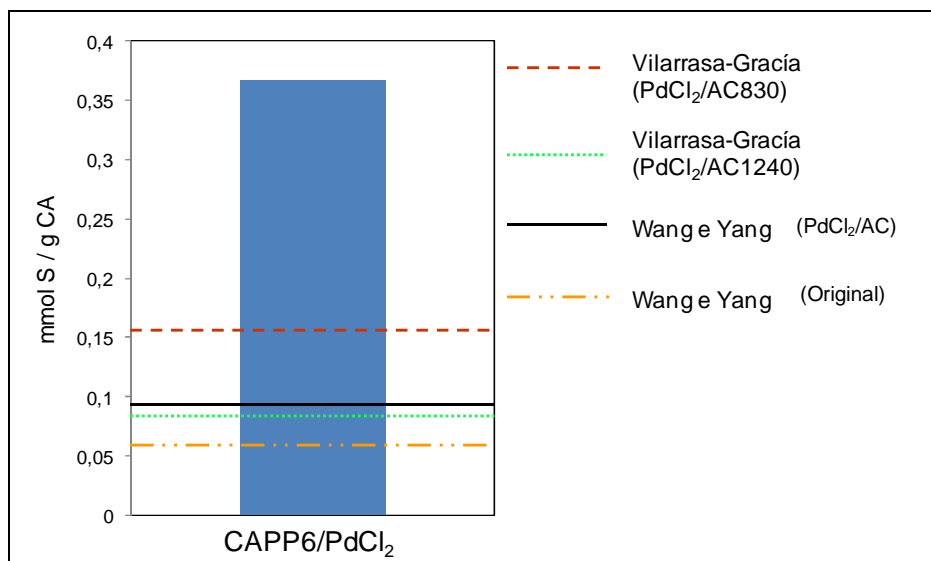
**TABELA 39** - RESULTADOS OBTIDOS PARA OS CARVÕES IMPREGNADOS COM PdCl<sub>2</sub> EM RELAÇÃO À ADSORÇÃO DO BENZOTIOFENO CONCLUSÃO

	C <sub>i</sub> (ppm S)	Impregnados: 459,0710 Originais: 464,7380		
CAPP6	0,1008	377,1305	11,7497	0,3665
CAPP6	2,0004	21,7010	3,1602	0,0986

A análise dos resultados leva a concluir que, para a massa de adsorvente CAC2 igual a 2,0 g, o carvão ativado original apresentou maior capacidade adsortiva do que o impregnado, já para a amostra CAPP6 o carvão ativado impregnado com PdCl<sub>2</sub> mostrou leve melhora na capacidade adsortiva em relação ao carvão original.

A Figura 70 apresenta uma comparação entre o desempenho dos carvões pulverizados impregnados com PdCl<sub>2</sub> no estudo de Wang e Yang (2007), Vilarrasa-García (2010) e no presente estudo. Os primeiros autores compararam a capacidade adsortiva do carvão ativado pulverizado original com a do carvão após impregnação com PdCl<sub>2</sub> (PdCl<sub>2</sub>/AC). Vilarrasa-García (2010) compararam o desempenho de dois tipos de carvão ativado impregnados com o mesmo sal, os quais foram denominados PdCl<sub>2</sub>/AC830 e PdCl<sub>2</sub>/AC1240. As condições utilizadas nos trabalhos foi de solução inicial com concentração de 500 ppm S a partir de benzotiofeno, 20 mL de solução, sendo o solvente o n-hexano e 0,1 g do adsorvente impregnado e temperatura de 20 °C.

Mesmo que nos trabalhos apresentados a temperatura e o solvente sejam distintos do presente estudo, pode-se avaliar que a capacidade adsortiva do carvão PdCl<sub>2</sub>/CAPP6 é maior do que nos dois estudos apresentados, sendo que, para Vilarrasa-García (2010) a capacidade adsortiva do carvão denominado PdCl<sub>2</sub>/AC830 foi de aproximadamente 0,155 mmol S/g CA e para a outra amostra, PdCl<sub>2</sub>/AC1240 a capacidade em relação ao benzotiofeno foi de aproximadamente 0,088 mmol S/g CA. Para os estudos de Wang e Yang (2007) a amostra sem impregnação teve desempenho de 0,056 mmol S/g CA e o carvão impregnado com PdCl<sub>2</sub> apresentou resultado de 0,091mmol S/g CA.



**FIGURA 70** - COMPARAÇÃO ENTRE AS CAPACIDADES ADSORTIVAS OBTIDAS NESTE TRABALHO COM AS ENCONTRADAS POR VILARRASA-GARCÍA (2010) E WANG E YANG (2007).

#### 4.6 TESTES ADSORÇÃO COM DIESEL COMERCIAL

A fim de avaliar a capacidade adsorptiva de enxofres totais, bateladas foram realizadas com diesel comercial de especificação de 500 pmm S. Este diesel foi adquirido da Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), logo que saiu do processo de Hidrotratamento, não recebendo assim nenhuma mistura de biodiesel, nem de aditivos.

As bateladas foram realizadas com os carvões CAC2 e CAPP6 originais, CAC2 impregnado pelo Método 2, CAPP6 impregnado pelo Método 1, além do CAC2 e CAPP6 impregnados com PdCl<sub>2</sub> segundo o Método A.

As condições da batelada são as mesmas descritas anteriormente: 2,0 g de adsorvente, temperatura de 40 °C, agitação de 150 rpm durante 24 horas, sendo que a diferença está em que os 20 mL utilizados são do diesel comercial. Com isso, a densidade utilizada na aplicação da Equação 01 foi de 0,8500 g/mL.

Após as 24 horas realizou-se a amostragem do fluido e a análise foi realizada no analisador de enxofre Trace SN. Os resultados obtidos quanto à capacidade adsorptiva em respeito aos compostos de enxofre presentes no diesel comercial são apresentados na Tabela 40.

**TABELA 40** - RESULTADOS OBTIDOS PARA AS BATELADAS COM DIESEL COMERCIAL.

		$C_i$ (ppm S)	389,2890	
Adsorvente	m (g)	C (ppm S)	q (mg S/g CA)	q (mmol S/g CA)
CAC2 ORIGINAL	2,0004	298,560	0,2756	0,0086
CAC2 Método 2	2,0003	281,654	0,4193	0,0131
PdCl <sub>2</sub> /CAC2	2,0008	254,882	0,6466	0,0202
CAPP6 ORIGINAL	2,0008	307,266	0,2016	0,0063
CAPP6 Método 1	2,0006	304,515	0,2250	0,0070
PdCl <sub>2</sub> /CAPP6	2,0008	115,815	1,8282	0,0570

Pode-se perceber que para o carvão CAC2 a impregnação com CuCl<sub>2</sub> aumentou a capacidade adsortiva aos compostos de enxofre em mais de 30 %; melhor resultado ainda foi obtido pelo CAC2 impregnado com PdCl<sub>2</sub> para o qual a melhora na adsorção foi de quase 60 %. Já as amostras de CAPP6 impregnadas com cloreto de cobre apresentaram melhora de apenas 10 % na adsorção de compostos de enxofre, e o melhor resultado foi apresentado pela amostra PdCl<sub>2</sub>/CAPP6, para a qual a capacidade adsortiva para os compostos de enxofre presentes no diesel comercial foi de aproximadamente 90 %.

Com estes resultados pode-se avaliar que um adsorvente com promissoras aplicações na dessulfurização do diesel é aquele com PdCl<sub>2</sub>/CAPP6.

## 5 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de um adsorvente que melhore a adsorção de compostos de enxofre do óleo diesel foi o foco deste estudo. Verificou-se por meio da adsorção de nitrogênio que os oito carvões analisados apresentam diâmetro médio de poros referente a uma estrutura mesoporosa, e que devido a esta característica, possuem alto potencial para a adsorção, pois tal estrutura porosa lhes propicia elevada área superficial e afinidade com espécies orgânicas.

As análises de DRX, FRX, FTIR e XPS dos carvões originais acusaram presença de grafita, alguns compostos com silício, como o quartzo e outros elementos inorgânicos, os quais foram atribuídos como resíduos da estrutura lignocelulósica dos precursores. Além disso, as fotomicrografias do MEV apresentaram para os carvões de pinho, os traqueídeos, marcas de bolsas resiníferas e raios, características das coníferas de origem.

Nos testes realizados nas impregnações preliminares com  $\text{CuCl}$  e  $\text{CuCl}_2$ , verificou-se que a maior capacidade adsortiva para o benzotiofeno em decano se deu para os carvões impregnados com  $\text{CuCl}_2$ .

Foram escolhidos os carvões CAC2 e CAPP6 para a realização do planejamento experimental, no qual uma técnica de impregnação com  $\text{CuCl}_2$  foi proposta. Três fatores foram avaliados neste planejamento, a concentração da solução de impregnação, o tempo de contato e a forma de conduzir a secagem. No que se refere à quantidade de cobre impregnado, observou-se por análise estatística que a concentração da solução de impregnação é o único fator que apresenta influência e que o CAPP6 impregnado com a solução de 0,52 M resultou em aproximadamente 15 % de cobre no carvão ativado.

Em relação à capacidade adsortiva do benzotiofeno em n-decano nenhum dos fatores se apresentou como influenciador. Os melhores resultados para o carvão CAC2 foram apresentados pelas amostras que passaram pela rampa de aquecimento na etapa de secagem, os quais renderam 0,2539 mg S/g CA de aumento na capacidade adsortiva em relação ao CAC2 de origem. Já para as amostras de CAPP6, os melhores resultados se deram para as impregnações realizadas com a solução de 0,1 M e sem

rampa de aquecimento na secagem, resultando na sutil melhoria de 0,0314 mg S/g CA em relação ao CAPP6 original.

A caracterização para os carvões ativados impregnados acusou a presença de cobre e cloro nos materiais. Na análise de DRX foram observadas as prováveis presenças de paratacamita ( $\gamma$  –  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) e atacamita ( $\alpha$ –  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ), duas estruturas cristalográficas referentes ao Hidróxido Cloreto de Cobre.

Pelas análises de MEV e FTIR, pode-se avaliar a importância da rampa de aquecimento na etapa de secagem. Nas micrografias observaram-se cristais mais bem definidos e homogêneos, e no FTIR verificou-se a eliminação mais eficiente da água das amostras que passaram por este método de secagem.

Os testes realizados com  $\text{PdCl}_2$  resultaram em melhora na capacidade adsortiva apenas para a amostra pulverizada, quando em solução de n-decano e benzotiofeno.

Para os testes realizados com diesel comercial os carvões impregnados com  $\text{CuCl}_2$  apresentaram ganhos na adsorção de compostos de enxofre. Porém, o melhor resultados foi da amostra  $\text{PdCl}_2/\text{CAPP6}$  com mais de 6,5 vezes maior capacidade adsortiva do que o CAPP6 original.

Enfim, a técnica de impregnação proposta foi eficaz sendo que resultou em grande quantidade de cobre impregnado, variando de 1,85 % a 15,87 % em massa. Verificou-se grande potencial adsortivo nos carvões ativados originais e melhora na adsorção do benzotiofeno em alguns carvões ativados, sendo que para as amostras de CAC2 os melhores resultados se deram para os carvões que passaram pela rampa de aquecimento na etapa de secagem, e para o CAPP6 foram para as amostras impregnadas com 0,1 M de solução de  $\text{CuCl}_2$  e sem rampa de aquecimento na secagem. Os resultados na adsorção de benzotiofeno pelo carvões impregnados, que foram abaixo dos carvões originais, se deram possivelmente pelo bloqueio dos microporos ocasionado pela impregnação, os quais são os suscetíveis à adsorção da molécula de benzotiofeno que tem a dimensão de aproximadamente 6,92 Å.

## 6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando complementar e continuar as investigações iniciadas neste estudo, e considerando os resultados aqui obtidos, são apresentadas as seguir sugestões para trabalhos futuros:

- a) Avaliar a capacidade adsortiva dos demais carvões ativados impregnados seguindo a técnica aqui descrita;
- b) Testar a solubilidade do sal  $\text{CuCl}$  em soluções básicas e em outros ácidos;
- c) Alterar os sais de cobre para nitrato ou carbonato de cobre, por exemplo;
- d) Realizar e aprimorar o processo de redução até que espécies de  $\text{Cu}^+$  sejam confirmadas pelo XPS;
- e) Avaliar a redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  em condições mais controladas de temperatura, implementando sua redução em colunas de leito fixo para evitar possíveis perdas por oxidação;
- f) Realizar mais testes com paládio, o qual se apresentou muito promissor com diesel comercial;
- g) Efetuar a especiação nas adsorções com diesel comercial para a avaliar quais compostos foram realmente adsorvidos;
- h) Avaliar a seletividade para outros compostos orgânicos de enxofre presentes no diesel, como dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno;
- i) Avaliar a seletividade para diesel sintético mais complexo, com compostos aromáticos, por exemplo;
- j) Testar os carvões ativados originais e impregnados em leito fixo;
- k) Modelar e simular o desempenho da coluna de adsorção em leito fixo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, V. A; BRETT, C. M. A; MONTEMOR, M. F. **Caracterização por XPS de filmes passivos formados sobre aços de baixa liga em meio de bicarbonato.** Química Nova: 28. São Paulo. 2005.

ANIA, C. O.; BANDOSZ, T. **Sodium on the Surface of Activated Carbons as a Factor Enhancing Reactive Adsorption of Dibenzothiophene.** Energy & Fuels; 20, 1076-1080. 2006.

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. **Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review.** Fuel; 82, 607-631. 2003.

BAEZA, P.; AGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. **Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia.** Catalysis Communications. 2007. Doi:10.1016/j.catcom.2007.08.020.

BAMUFLEH, H. S.; **Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones by ZnCl<sub>2</sub>.** Applied Catalysis A: General: 365, 153-158; 2009.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances.** J. Am. Chem. Soc.; 73; 373 – 380; 1951.

BOLIS, V.; MAGGIORINI, S.; MEDA, L.; D'ACAPITO, F.; TURNES PALOMINO, G.; BORDIGA, S.; LAMBERTI, C. **X-ray Photoelectron Spectroscopy and X-ray Absorption Near Edge Structure Study of Copper Sites Hosted at the Internal**



**Surface of ZSM-5 Zeolite: A Comparison with Quantitative and Energetic Data on the CO and NH<sub>3</sub> Adsorption.** J. Chem. Phys.; 113, 9248. 2000.

BOUCHELTA, C.; MEDJRAM, M.S.; BERTRAND, O.; BELLAT, J.P. **Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 82, 70-77. 2008.

BURG, P.; FYDRYCH, P. ; CAGNIANT, D. ; NANSE, G. ; BIMER, J. ; JANKOWSKA, A.; **The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods.** Pergamon: 40, 1521-1531; 2002.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G.; **Anatomia da Madeira.** Livraria Model, 154 p. São Paulo. 1991.

CNT, DIRETORIA EXECUTIVA. **Estudo técnico – A qualidade do diesel no Brasil.** Brasília. 2008.

DEROUBAIX, G.; MARCUS, P. **X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides.** Surface and Interface Analysis: 18, 39-46; 1992.

EMMET, P. H.; **Catalysis – Fundamental Principles (Part 1).** Gulf Research and Development Company`s Multiple Fellowship Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania. Volume 1. 1954.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogenea.** Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 1987.

FRITZ, J. J. **Chloride complexes of copper(I) chloride in aqueous solution.** J. Phys. Chem.: 84, 2241-2246; 1980.

FRITZ, J. J. **Representation of the solubility of CuCl in solutions of various aqueous chlorides.** J. Phys. Chem.: 85, 890-894; 1981.

FRITZ, J. J. **Solubility of Cuprous Chloride In Various Soluble Aqueous Chlorides.** Journal of Chemical and Engineering Data; 27, 188-193. 1982.

GAUDEN, P. A.; TERZYK, A. P.; FURMANIAK, S.; HARRIS, P.J. F; KOWALCZYK, P. **BET surface area of carbonaceous adsorbents—Verification using geometric considerations and GCMC simulations on virtual porous carbon models.** Applied Surface Science, 2010.

GOLDEN, T. C.; KRATZ, W. C.; WILHELM, F. C. **Patente dos Estados Unidos 5,126,310.** 1992.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity;** Academic Press; London, 1982; p. 41.

HAN, M. S.; LEE, B. G.; AHN, B. S.; KIM, H. S.; MOON, D. J.; HONG, S. I. **Association of TNF-alpha promoter polymorphisms with the clearance of hepatitis B virus infection.** Journal of Molecular Catalysis; 203, 137. 2003.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, D. K. **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.** Estados Unidos.1995.

HIRAI, H.; WADA, K.; KOMIYAMA, M. **Carbon monoxide binding by copper(I) complexes supported on polystyrene**. Chemical Society Japan; 59, 2217. 1986.

HUANG, C.; CHEN, C.; CHU, S. **Effect of moisture on H<sub>2</sub>S adsorption by copper impregnated activated carbon**. Journal of Hazardous Materials; B 136, 866-873. 2006.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S.G. **ADSORPTION, ION EXCHANGE AND CATALYSIS – Design of Operation and Environmental Applications**. Elsevier, 1<sup>a</sup> Edição; Netherlands, 2006.

KALE, S.; TAMHANKAR, S.; CHAUDHARI, R. **Solubility of Cuprous Chloride in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions**. Journal of Chemical and Engineering Data; 24, 110-111. 1979.

KELLER, N.; REBMANN, G.; KELLER, V. **Catalyst, mechanism and industrial process for the dimethylcarbonate synthesis**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical; 317, 1-18. 2010.

KIM, D. J.; YIE, E. J. **Role of copper chloride on the surface of activated carbon in adsorption of methyl mercaptan**. Journal of Colloid and Interface Science; 283, 311-315. 2005.

KLEIN, J. J.; **O Estudo por Espectroscopia de Fotoelétrons da Camada Passiva em Aços Inoxidáveis Ferríticos e Austeníticos sob diferentes Tratamentos Superficiais**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2005.

KONTTURI, E.J. **Surface Chemistry Of Cellulose From Natural Fibres To Model Surfaces**. PhD Thesis. Technische Universiteit Eindhoven, 2005.

KOWALSKI, S. J.; **Toward a thermodynamics and mechanics of drying process.** Chem. Eng. Sci.: 55, 1289 – 1304; 2000.

KRIVENTSOV, V.V.; KLIMOV, O.V.; KIKHTYANIN, O.V.; IONE, K. G.; KOCHUBEY, D. **I. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.** 448, 318.2000.

KUMAR, R.; KRATZ, W. C.; GURO, D. E.; GOLDEN, T. C. **A new Process for the Production of High Purity Carbon Monoxide and Hydrogen.** Apresentado no Simpósio Internacional de Tecnologias de Separação. University of Antwerp, Belgium. 1993.

LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G. **Les Aciers Inoxydables.** Les Editions de Physique: Les Ulis, 1990.

LEKHAL, A; GLASSER, B. J; KHINAST, J. G.; **Impact of drying on catalyst profile in supported impregnation catalyst.** Chemical Engineering Science: 56, 4473-4487; 2001.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; GARILLI, M.; CARMELLO, D.; ZECCHINA, A.; SPOTO, G.; BORDIGA, S.; PALOMITO, G.; LAMBERTI, C. **Alumina-Supported Copper Chloride – 1. Characterization of Freshly Prepared Catalyst.** Journal of Catalysis; 189, 91-104. 2000.

LIU, B.S.; XU, D.F.; CHU, J.X.; LIU, W.; AU, C.T. **Deep Desulfurization by the Adsorption Process of Fluidized Catalytic Cracking (FCC) Diesel over Mesoporous Al-MCM-41 Materials.** Energy & Fuels; 21, 250-255; 2007.

MA, J.; LI, L.; REN, J.; LI, R. **CO adsorption on activated carbon-supported Cu-based adsorbent prepared by a facile route.** Separation and Purification Technology; 76, 89-93. 2010.

MA, L.; YANG, R. **Selective Adsorption of Sulfur Compounds: Isotherms, Heats, and Relationship between Adsorption from Vapor and Solution.** *Ind. Eng. Res.*; 46, 2760-2768. 2007.

MALISKA, A.M. **Microscopia Eletrônica de Varredura.** Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, 2008.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon.** Elsevier: Oxford, UK, Amsterdam, The Netherlands, San Diego, CA, London. First Edition, 2006, v. 1.

MORBIDELLI, M.; GAVRIILIDIS, A.; VARMA, A.; **Catlyst design: Optimal distribution of catalyst in pellets, reactors and membranes.** Cambridge, U.K: Cambridge University Press, 2001.

MORENO-PIRAJÁN, J.C; TIRANO, J.; SALAMANCA, B.; GIRALDO, L. **Activated Carbon Modified with copper for Adsorption of propanethiol.** *International Journal of molecular Sciences*; 11, 927-942. 2010.

MUZIC, M.; SERTIC-BIONDA, K.; GOMZI, Z.; PODOLSKI, S.; TELEN, S. **Study of diesel fuel desulfurization by adsorption.** *Chemical Engineering Research and Design.* 2009.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D.IR, **XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase.** *Microchemical Journal*, 82, 43 – 48; 2006.

NAVARRO, M. L.; **Dessulfurização da Gasolina por Adsorção em Zeólitas “Y” Trocadas com Cobre.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2007.

NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Como fazer experimentos.** Editora da UNICAMP, 2007.

NEIMARK, A. V.; KHEIFEZ, L.I.; FENELOV, V. B.; **Theory of preparation of supported catalysts.** Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.: 20, 439-450; 1981.

NIST, 2010. < <http://www.nist.gov/index.html> > Acesso em: 20/09/2010.

PARK, S. H.; MCCLAIN, S.; TIAN, Z. R.; SUIB, S. L.; KARWACKI, C. **Surface and Bulk Measurements of Metals Deposited on Activated Carbon.** Chem. Mater.; 9, 176-183. 1997.

PARK, E. D.; CHOI, S. H.; LEE, J. S.; **Active States of Pd and Cu in Carbon-Supported Wacker-type Catalysts for Low Temperature CO Oxidation.** Journal of Physical Chemistry; 104, 5586-5594. 2000.

PATNUKAO, P.; PAVASANT, P. **Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation.** Bioresource Technol; 17, 8540-8543. 2008.

PEREIRA, M. F. R.; SOARES, S.F.; ORFAO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J. L.; **Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups.** Carbon; 41, 811 – 819. 2003.

PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M. S.; DUNN, B. C.; EYRING, E. M. **Characterization of CuCl<sub>2</sub>/PdCl<sub>2</sub>/Activated Carbon Catalysts for Synthesis of Diethyl Carbonate.** Energy & Fuels; 16, 182-188. 2002.

REGABULTO, J. **Catalyst Preparation: Science and Engineering.** CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2007, v.1. p. 341-370.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. **Textural and chemical characterization of microporous carbons.** Advances in Colloid and Interface Science: 76-77, 271-294; 1998.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders & Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.** Academic Press: London, K, San Diego, CA, 1999.

SAMPANTHAR, J. T., HUANG, X., DOU, J., TEO, Y. N., XU, R. and WONG, P. K. **A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds in diesel fuel.** Appl. Cat. B - Env.; 63, 85-93. 2006.

SHARMA, Y. C.; UMA; GODE, F. **Engineering Data for Optimization of Preparation of Activated Carbon from an Economically Viable Material.** J. Chem. Eng.; 55, 3991-3994. 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 5 ed. Guanabara. LTC, 2006.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. **Adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with copper and iron deposited on their surfaces.** Fuel Processing Technology. 2010.

SONG, C.; MA, X. **New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization.** Applied Catalysis B: Environmental; 41, 207-238. 2003.

SPEIGHT, J. G.; **Synthetic Fuels Handbook – Properties, Process and Performance.** McGraw-Hill. United States of America. 2008.

TAMON, H.; KIMATURA, K.; OKAZAKI, M. **Adsorption of Carbon Monoxide on Activated Carbon Impregnated with Metal Halide.** AIChE Journal; 42, 422-430. 1996.

TERZYK, P. **The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects; 177, 23–45. 2001.

TOMISHIGE, K., CHEN, Y., FUJIMOTO, K. **Studies on Carbon Deposition in CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Nickel–Magnesia Solid Solution Catalysts.** Journal of Catalysis: 181, 91-103. 1999.

VENTURA, L. M.; **Seminário sobre Emissões de Veículos a Diesel - Ações para Atendimento aos Novos Limites do Proconve – Fase 7.** 2009.

VILARRASA-GARCÍA, E.; INFANTES-MOLINA, A.; MORENO-TOST, R.; RODRÍGUEZ-CASTELLON, E.; JIMENEZ-LOPEZ, A.; CAVALCANTE, C. L.; AZEVEDO, D. C. S. **Thiophene Adsorption on Microporous Activated Carbons Impregnated with PdCl<sub>2</sub>.** Energy Fuels: 24, 3436-3442, 2010.



XIAO, J.; LI, Z.; LIU, B.; XIA, Q.; YU, M. **Adsorption of Benzothiophene and Dibenzothiophene on Ion-Impregnated Activated Carbons and Ion-Exchanged Y Zeolites.** *Energy & Fuels*; 22, 3858-3863. 2008.

ZHOU, A.; MA, X.; SONG, C. **Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel.** *Applied Catalysis B: Environmental*; 87, 190–199; 2009.

WAGNER, C. D.; ZATKO, D. A.; RAYMOND, R. H. **Use of oxygen KLL auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis.** *Anal Chem*; 52, 1445-1451. 1980.

WANG, J.; ZHAO, F.; HU, Y.; ZHAO, R.; LIU, R. **Modification of Activated Carbon Fiber by Loading Metals and Their Performance on SO<sub>2</sub> Removal.** *Chinese J. Eng.*; 14 (4), 478-485. 2006.

WANG, Y.; YANG, R. T. **Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption on Carbon-Based Sorbents and Ultrasound-Assisted Sorbent Regeneration.** *Langmuir*; 23, 3825-3831; 2007.

WEBER, T. W.; CHAKKRAVORTI, R. K. **Pore and solid diffusion models for fixedbed adsorbers.** *AIChE J.*, 20, 228-238; 1974.

WEITKAMP, J.; SCHÜTH, F.; KNÖZINGER, H.; ERTL, G. **Handbook of Heterogeneous Catalysis.** 2 ed., v. 1. Germany: Wiley-VCH, 2008. pg 473-475

WEITKAMP, J.; SCHÜTH, F.; KNÖZINGER, H.; ERTL, G. **Handbook of Heterogeneous Catalysis.** 2 ed., v. 2. Germany: Wiley-VCH, 2008. p. 1230-1231.

YAMAMOTO, C.I; SOUZA, T. B.; GROTZNER, M. B.; **Identificação do óleo diesel interior e metropolitano no estado do Paraná através de “Análise de Componentes Principais” PCA.** 4º PDPETRO, Campinas, SP. 2007.

YAMAMOTO, Y.; MATSUZAKI, J.; OHDAN, K.; OKAMOTO, Y. **Solid catalysts and porous solids.** Journal of Catalysis; 161, 577. 1996.

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications.** John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, v.1.2003.

YANG, Y.; LU, H.; YING, P.; JINAG, Z.; LI, C. **Selective dibenzothiophene adsorption on modified activated carbons.** Carbon; 45, 3042-3059. 2007.

YOKOE, J.; TAKEUCHI, M.; TSUJI, T. **Patente dos Estados Unidos.** 4,713,090. 1987.

YU, G.; LU, S.; CHEN, H.; ZHU, Z. **Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels with Hydrogen Peroxide in the Presence of Activated Carbon and Formic Acid.** Energy & Fuels: 19, 447-452; 2005.