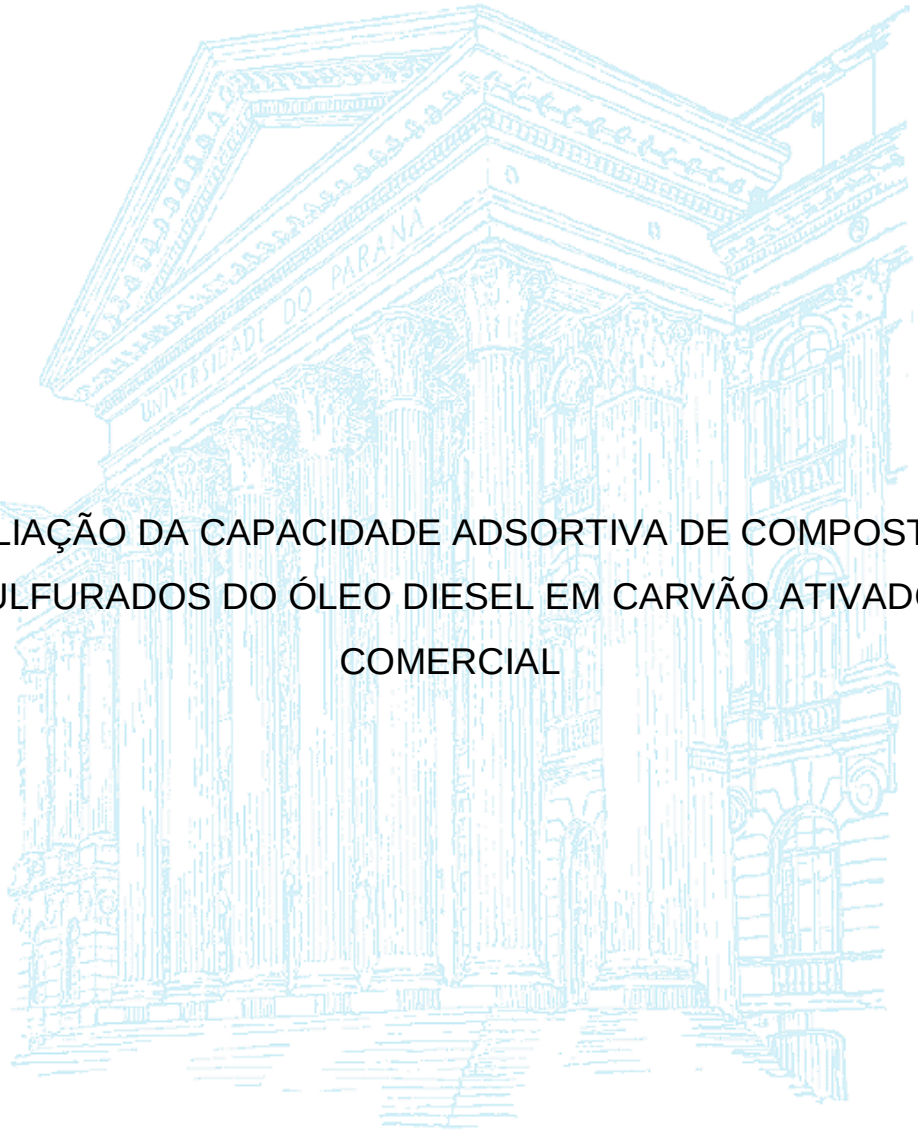
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RENATA DE ABREU CERÁVOLO



AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE COMPOSTOS SULFURADOS DO ÓLEO DIESEL EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

CURITIBA

2012

RENATA DE ABREU CERÁVOLO

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE COMPOSTOS SULFURADOS DO ÓLEO DIESEL EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Desenvolvimento de Processos Químicos, Departamento de Engenharia Química da 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. Dr. Marcos Rogério Mafra

CURITIBA

2012

Cerávolo, Renata de Abreu
Avaliação da capacidade adsortiva de compostos sulfurados do óleo diesel em carvão ativado comercial / Renata de Abreu Cerávolo. – Curitiba, 2012.
159 p. : il.; graf.; tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto
Coorientador: Marcos Rogério Mafra

1. Enxofre - Adsorção. 2. Combustíveis diesel. 3. Compostos orgânicos - Enxofre. 4. Compostos orgânicos – Nitrogênio. I. Yamamoto, Carlos Itsuo. II. Mafra, Marcos Rogério. III. Título.

CDD 665.5384

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e seis dias do mês de junho de 2012, no Auditório Superior do Prédio de Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a trigésima oitava 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 constituida pelos professores doutores: Carlos Itsuo Yamamoto (PPGEQ/UFPR), Profª. Dra. Elaine Vosniak Takeshita (PPGEQ/UFPR), Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo (PPGQ/UFRN) e Dra. Sandra Shirley Ximeno Chiaro (CENPES/PETROBRAS). Às 14h30min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Renata de Abreu Cerávolo** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada "***Avaliação da Capacidade Adsortiva de Compostos Sulfurados do Óleo Diesel em Carvão Ativado Comercial***". 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, 26 de junho de 2012.

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

Profª. Dra. Elaine Vosniak Takeshita
(PPGEQ/UFPR) – Membro Titular Interno

Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo
(PPGQ/UFRN) – Membro Titular Externo

Dra. Sandra Shirley Ximeno Chiaro
(CENPES/PETROBRAS) – Membro Titular Externo

Ao meu pai, Lauro, meu grande mestre, meu melhor amigo, meu herói.

À minha mãe e minha irmã, Regina e Fernanda, grandes fontes de inspiração, de vida e de amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por me fortalecer na concretização de um ideal.

Ao professor Carlos Itsuo Yamamoto pela confiança, pelos ensinamentos, pela dedicação, e principalmente pela paciência, incentivo, apoio e amizade.

Ao professor Marcos Rogério Mafra por aceitar a co-orientação deste trabalho com dedicação e paciência e por compartilhar seus conhecimentos para o desenvolvimento deste trabalho.

À Lorena pela dedicação, pelos conselhos, pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

Às grandes amigas Fulvy, Vívian e Karine que compartilharam dos momentos mais difíceis, de angústias, dúvidas, perdas e desabafos, mas que permaneceram sempre ao meu lado, com palavras de conforto e muito incentivo.

À toda equipe do LACAUT, em especial, à Lílian e Mitsuka pelo auxílio na análise dos resultados e principalmente, pelo incentivo, responsabilidade e dedicação. Igualmente, à Val e Edna pela apoio emocional e incentivo.

Em especial ao Guilherme, que esteve presente nos momentos mais exaustivos deste trabalho, sempre com grande incentivo, dedicação, paciência e amor.

A toda minha família e amigos que puderam compreender minha ausência no período de elaboração da dissertação.

Ao PPGEQ pela oportunidade de realização deste trabalho, em especial, aos professores do curso que demonstraram grande dedicação no auxílio de algumas dúvidas existentes ao longo do percurso.

À FBC e Carbomafra pelas amostras de carvão cedidas.

À REPAR, em especial, ao Juscelino pela amostra de carga real de óleo diesel cedida e ao CENPES/PETROBRAS, em especial, à Sandra por tornar possível a realização deste projeto.

À FUNPAR pelo apoio financeiro concedido.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma, direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

A qualidade do ar nos grandes centros urbanos tem fomentado legislações cada vez mais restritivas quanto ao teor de enxofre presente na composição do óleo diesel. Com base nisso, novas alternativas tecnológicas surgem com o intuito de fornecer combustíveis mais limpos. A dessulfurização adsortiva em carvão ativado é uma técnica promissora e favorável à obtenção de combustíveis com baixos teores de enxofre, principalmente do ponto de vista econômico e operacional. Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar a capacidade adsortiva de diferentes amostras comerciais de carvão ativado em relação aos compostos sulfurados do óleo diesel. Testes preliminares com óleo diesel comercial (contendo aproximadamente, 500 ppm (m/m) de enxofre) foram realizados com o intuito de selecionar a amostra de carvão ativado comercial com maior capacidade adsortiva em relação aos compostos sulfurados. Estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção em batelada, tanto com óleo diesel comercial, quanto com óleo diesel sintético foram realizados a fim de possibilitar a obtenção do tempo de equilíbrio de adsorção e auxiliar na compreensão do comportamento de equilíbrio. Ainda, estudos com misturas sintéticas binárias e ternárias foram realizados com o intuito de avaliar a seletividade do carvão ativado comercial selecionado em relação aos compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos. Ressalta-se que todos os ensaios foram realizados nas temperaturas de 40 e 70 °C, com tempo máximo de contato de 48 horas, nas proporções de 2,0 g de carvão para 20 mL de solução, com exceção dos estudos de equilíbrio em que ocorreram variações de massa de adsorvente (carga real) e concentração inicial de adsorvato (carga sintética). Dentre as amostras de carvão avaliadas, apenas uma foi selecionada por apresentar maior capacidade adsortiva em relação aos compostos sulfurados do óleo diesel comercial. O estudo com carga real mostrou que a capacidade adsortiva dos compostos nitrogenados foi superior. No entanto, o aumento de temperatura favoreceu a adsorção dos compostos sulfurados. Ainda, devido à complexidade da carga real não foi possível estabelecer o tempo de equilíbrio para a adsorção dos sulfurados e consequentemente, as isotermas de adsorção não foram bem estabelecidas. O comportamento adsortivo da amostra de carvão ativado selecionada em solução sintética contendo dibenzotiofeno foi bastante favorável, apresentando 98% de remoção de enxofre ao final de 48 horas. Os estudos relacionados à seletividade desta mesma amostra em misturas binárias e ternárias revelou que o adsorvente selecionado apresenta boa seletividade aos compostos sulfurados refratários de difícil remoção em unidades de Hidrodessulfurização, como o dibenzotiofeno e seus derivados metilados, mesmo quando em contato com compostos concorrentes pelos mesmos sítios ativos, como os compostos nitrogenados ou aromáticos.

Palavras-chave: Dessulfurização Adsortiva, Carvão Ativado, Diesel, Seletividade.

ABSTRACT

The air quality has fostered increasingly restrictive legislation on the sulfur concentration present in the diesel fuel composition. Based on this, new alternative technologies emerge in order to provide cleaner fuels. The desulfurization adsorption on activated carbon is a promising and favorable technique to obtain fuels with ultralow sulfur levels, mainly in terms of economic and operational aspects. In this context, this study aims to evaluate the adsorptive capacity of different commercial samples of activated carbon in relation to sulfur compounds in diesel fuel. Preliminary tests with commercial diesel fuel (containing approximately 500 ppm (w/w) sulfur) were performed in order to select the activated carbon sample with higher sulfur adsorption capacity. Kinetic studies and batch adsorption equilibrium with commercial and synthetic diesel fuel were performed for the purpose of achieving the equilibrium time of adsorption and assist in understanding the behavior of equilibrium. Studies with synthetic binary and ternary mixtures were performed in order to evaluate the selectivity of activated carbon in relation to the sulfur, nitrogen and aromatics compounds. It should be noted that all tests were carried out at temperatures of 40 and 70 °C with maximum contact time of 48 hours, in proportions of 2.0 g of adsorbent in 20 mL of solution, except for the equilibrium studies, in which were variated the adsorbent mass, for real diesel fuel and the initial concentration of adsorbate, for synthetic diesel fuel. Among all the evaluated samples of activated carbon, only one was selected due to its higher adsorption capacity of sulfur compounds present in commercial diesel fuel. The adsorption study with real diesel fuel showed that the nitrogen adsorption capacity was higher. However, increased temperature favors the adsorption of sulfur compounds. Due to the complexity of the real diesel fuel, the equilibrium time for adsorption of sulfur could not establish and consequently, the adsorption isotherms were not well established. The adsorptive behavior of the sample activated carbon selected on synthetic solution containing dibenzothiophene presenting 98% removal of sulfur at the end of 48 hours. Studies related to the selectivity of the same sample in binary and ternary mixtures revealed that the selected sorbent has good selectivity for refractory sulfur compounds, harder to be removed in Hydrodesulfurization units, such as dibenzothiophene and its alquil derivatives, even when in contact with compounds that compete for the same active sites, such as nitrogen or aromatic.

Keywords: Adsorptive desulfurization, Activated Carbon, Diesel, Selectivity

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – COMPOSTOS SULFURADOS: BENZOTIOFENO E DIBENZOTIOFENO.....35
FIGURA 2 – MOLÉCULA DO DIBENZOTIOFENO E SEUS DERIVADOS ALQUILADOS: 4-METILDIBENZOTIOFENO E 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO 36
FIGURA 3 – CROMATOGRAMA DO DBT, 4-MDBT E 4,6-DMDBT DE UMA AMOSTRA DE ÓLEO DIESEL 37
FIGURA 4 – COMPOSTO NITROGENADO NÃO-BÁSICO (CARBAZOL) E BÁSICO (QUINOLINA). 38
FIGURA 5 – ALGUNS COMPOSTOS AROMÁTICOS PRESENTES NO ÓLEO DIESEL.....40
FIGURA 6 – CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE DESSULFURIZAÇÃO 42
FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO REACIONAL ADSORTIVO DO PROCESSO S-ZORB.....50
FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO DA DESSULFURIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL ATRAVÉS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM ETAPAS CONSECUTIVAS. 54
FIGURA 9 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO. 60
FIGURA 10 – CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO. 61
FIGURA 11 – ANALISADOR TRACE SN CUBE DA MARCA ELEMENTAR 75
FIGURA 12 – CROMATÓGRAFO GASOSO DA MARCA VARIAN MODELO 450 GC. 76
FIGURA 13 – INCUBADORA TIPO SHAKER DA MARCA MARCONI, MODELO MA 410. 77
FIGURA 14 – BALANÇA ANALÍTICA DA MARCA PRECISA, MODELO XB220A.....78
FIGURA 15 – ESTUFA DE AQUECIMENTO DA MARCA MARCONI, MODELO MA 035/1. 78
FIGURA 16 – VIDRARIAS E CONSUMÍVEIS UTILIZADOS NO ESTUDO DE ADSORÇÃO 80
FIGURA 17 – CAPACIDADE ADSORTIVA DO ENXOFRE TOTAL APÓS 120 H DE CONTATO, NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA AS OITO AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500.....91
FIGURA 18 – CAPACIDADE ADSORTIVA DO NITROGÊNIO TOTAL APÓS 120 H DE CONTATO, NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA AS OITO AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500. 92

FIGURA 19 – CURVA CINÉTICA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE NA FASE LÍQUIDA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE CONTATO PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL. 97

FIGURA 20 – CURVA CINÉTICA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO NA FASE LÍQUIDA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE CONTATO PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL. 98

FIGURA 21 – CURVA CINÉTICA DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA AMOSTRA CAC3 EM RELAÇÃO AO ENXOFRE PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL. 98

FIGURA 22 – CURVA CINÉTICA DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA AMOSTRA CAC3 EM RELAÇÃO AO NITROGÊNIO PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL. 99

FIGURA 23 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE TOTAL PRESENTE EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS. 104

FIGURA 24 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL PRESENTE EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS. 104

FIGURA 25 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE TOTAL PRESENTE EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL PARA FAIXAS MAIORES DE MASSA DE ADSORVENTE, TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS. 107

FIGURA 26 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL PRESENTE EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL PARA FAIXAS MAIORES DE MASSA DE ADSORVENTE, TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS. 107

FIGURA 27 – COMPARAÇÃO ENTRE O SISTEMA 1 E 2 REFERENTES AO ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO TOTAIS PRESENTES EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL. 109

FIGURA 28 – CURVA CINÉTICA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE NA FASE LÍQUIDA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE CONTATO A 40 E 70 °C UTILIZANDO ÓLEO DIESEL SINTÉTICO. 114

FIGURA 29 – CURVA CINÉTICA DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA AMOSTRA CAC3 EM SOLUÇÃO SINTÉTICA COM DBT A 40 E 70 °C. 114

FIGURA 30 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA REMOÇÃO DO ENXOFRE TOTAL DA SOLUÇÃO DE DBT PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C. 115

FIGURA 31 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE TOTAL PRESENTE EM SOLUÇÃO SINTÉTICA COM DBT PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS. 118

FIGURA 32 – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DO DBT PELOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A TEMPERATURA DE 40 °C. 121
FIGURA 33 – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DO DBT PELOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A TEMPERATURA DE 70 °C. 121
FIGURA 34 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS CINÉTICAS DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ENXOFRE DA AMOSTRA CAC3 PARA SOLUÇÕES SINTÉTICAS COM BT E DBT, RESPECTIVAMENTE A 40 °C. 123
FIGURA 35 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA REMOÇÃO DO ENXOFRE DA SOLUÇÃO DE BT E DBT PARA A TEMPERATURA DE 40 °C. 124
FIGURA 36 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE TOTAL PRESENTE EM SOLUÇÃO SINTÉTICA COM BT PARA A TEMPERATURA DE 40 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS. 126
FIGURA 37 – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DO BT PELOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A TEMPERATURA DE 40 °C. 127
FIGURA 38 – SELETIVIDADE DA AMOSTRA CAC3 A 40 E 70 °C EM RELAÇÃO À CAPACIDADE ADSORTIVA DE COMPOSTO. 132
FIGURA 39 – REPRESENTAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS ANTES E APÓS A ADSORÇÃO EM CAC3 A 40 °C EM RELAÇÃO À ÁREA GERADA POR CROMATOGRAFIA GASOSA. 139
FIGURA 40 – REPRESENTAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS ANTES E APÓS A ADSORÇÃO EM CAC3 A 70 °C EM RELAÇÃO À ÁREA GERADA POR CROMATOGRAFIA GASOSA. 139
FIGURA 41 – CORRELAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS ANALÍTICAS: CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR POR FID E FLUORESCÊNCIA POR RAIOS ULTRAVIOLETA. 144

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - FASES DO PROGRAMA DE CONTROLE DE EMISSÕES VEICULARES. 31

TABELA 2 – CRONOGRAMA DO TERMO DE AJUSTAMENTO DE CONDUTA APLICADO À PETROBRAS. 31

TABELA 3 – EVOLUÇÃO DA ESPECIFICAÇÃO DO ÓLEO DIESEL METROPOLITANO QUANTO AO TEOR MÁXIMO DE ENXOFRE DE ACORDO COM AS ALTERAÇÕES NA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA. 33

TABELA 4 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DIESEL METROPOLITANO TIPO A: LIMITES ESTIPULADOS PELA RESOLUÇÃO ANP N° 65 DE 2011. 34

TABELA 5 – DIFERENÇAS BÁSICAS ENTRE A FISISSORÇÃO E A QUIMISSORÇÃO. 48

TABELA 6 – PROPRIEDADES SUPERFICIAIS RELACIONADAS À POROSIDADE DO CARVÃO ATIVADO. 58

TABELA 7 – ESTRUTURA MOLECULAR E PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BENZOTIOFENO, DIBENZOTIOFENO, 4-METILDIBENZOTIOFENO E 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO. 67

TABELA 8 – ESTRUTURA MOLECULAR E PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA QUINOLINA E DO CARBAZOL. 68

TABELA 9 – ESTRUTURA MOLECULAR E PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO NAFTALENO E DO TERT-BUTILBENZENO. 69

TABELA 10 - AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL 70

TABELA 11 – CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO CEDIDAS PELOS FORNECEDORES. 70

TABELA 12 – ALGUMAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE UM SÓLIDO ADSORVENTE. 71

TABELA 13 – CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO. 72

TABELA 14 – ESTRUTURA MOLECULAR E PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO N-DECANO. 73

TABELA 15 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA AMOSTRA DE ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500. 74

TABELA 16 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DAS SOLUÇÕES DE ÓLEO DIESEL SINTÉTICO PARA O ESTUDO DO EQUILÍBRIO COM DBT. 85

TABELA 17 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DAS SOLUÇÕES DE ÓLEO DIESEL SINTÉTICO PARA O ESTUDO DO EQUILÍBRIO COM BT. 85

TABELA 18 – SOLUÇÕES SINTÉTICAS DO ESTUDO DE SELETIVIDADE PARA MISTURA BINÁRIA. 87

TABELA 19 – SOLUÇÕES DO ESTUDO DE SELETIVIDADE PARA MISTURA TERNÁRIA. 88
TABELA 20 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO TOTAIS NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO PRELIMINAR DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500. 90
TABELA 21 - RESULTADOS DO ESTUDO PRELIMINAR EM BATELADA REFERENTE À CAPACIDADE ADSORTIVA DE ENXOFRE TOTAL DA AMOSTRA DE ÓLEO DIESEL COMERCIAL A 40 E 70 °C. 93
TABELA 22 - RESULTADOS DO ESTUDO PRELIMINAR EM BATELADA REFERENTE À CAPACIDADE ADSORTIVA DE NITROGÊNIO TOTAL DA AMOSTRA DE ÓLEO DIESEL COMERCIAL A 40 E 70 °C. 94
TABELA 23 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO TOTAIS NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL. 97
TABELA 24 - RESULTADOS DO ESTUDO CINÉTICO EM BATELADA REFERENTE À ADSORÇÃO DO ENXOFRE E NITROGÊNIO TOTAIS DA AMOSTRA DE ÓLEO DIESEL COMERCIAL A 40 E 70 °C. 100
TABELA 25 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO TOTAIS NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO EQULÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL. 103
TABELA 26 – COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DA AMOSTRA CAC3 EM RELAÇÃO AO ENXOFRE TOTAL DOS SISTEMAS 1 E 2 REFERENTES AO ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C....110
TABELA 27 – COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DA AMOSTRA CAC3 EM RELAÇÃO AO NITROGÊNIO TOTAL DOS SISTEMAS 1 E 2 REFERENTES AO ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C....111
TABELA 28 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE TOTAL NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO (DBT).....113
TABELA 29 – RESULTADOS DO ESTUDO CINÉTICO EM BATELADA REFERENTE À ADSORÇÃO DO ENXOFRE TOTAL PRESENTE NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DE ÓLEO DIESEL A 40 E 70 °C. 117
TABELA 30 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE TOTAL NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO (DBT).....118

TABELA 31 - RESULTADOS DO ESTUDO DE EQUILÍBRIO EM BATELADA REFERENTE À ADSORÇÃO DO ENXOFRE TOTAL PRESENTE NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DE ÓLEO DIESEL A 40 E 70 °C. 120

TABELA 32 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA A ADSORÇÃO DE DBT NA AMOSTRA CAC3 A 40 E 70 °C. 122

TABELA 33 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE TOTAL NA FASE LÍQUIDA A 40 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO (BT). 126

TABELA 34 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA A ADSORÇÃO DE BT NA AMOSTRA CAC3 A 40 °C. 128

TABELA 35 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ADSORVATO NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS. 130

TABELA 36 – CAPACIDADE ADSORTIVA DE COMPOSTO SULFURADO OU NITROGENADO DA AMOSTRA CAC3 PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C DO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS. 131

TABELA 37 – CAPACIDADE ADSORTIVA DE ADSORVATO DA AMOSTRA CAC3 PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C DO ESTUDO DE SELETIVIDADE PARA MISTURAS BINÁRIAS. 133

TABELA 38 – RESULTADOS GERADOS PELO CROMATÓGRAFO GASOSO REFERENTE AO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS TERNÁRIAS A 40 °C ANTES E APÓS A ADSORÇÃO NA AMOSTRA CAC3. 138

TABELA 39 – RESULTADOS GERADOS PELO CROMATÓGRAFO GASOSO REFERENTE AO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS TERNÁRIAS A 70 °C ANTES E APÓS A ADSORÇÃO NA AMOSTRA CAC3. 138

TABELA 40 – RELAÇÃO ENTRE A ÁREA CROMATOGRÁFICA E A CONCENTRAÇÃO DE ADSORVATO NA FASE LÍQUIDA PARA A TEMPERATURA DE 40 °C ANTES E APÓS A ADSORÇÃO EM CAC3. 141

TABELA 41 – RELAÇÃO ENTRE A ÁREA CROMATOGRÁFICA E A CONCENTRAÇÃO DE ADSORVATO NA FASE LÍQUIDA PARA A TEMPERATURA DE 70 °C ANTES E APÓS A ADSORÇÃO EM CAC3. 142

TABELA 42 – CONCENTRAÇÃO INICIAL E FINAL NA FASE LÍQUIDA GERADAS PELO ANALISADOR TRACE SN CUBE REFERENTE AO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS TERNÁRIAS A 40 °C. 143

TABELA 43 – CONCENTRAÇÃO INICIAL E FINAL NA FASE LÍQUIDA GERADAS PELO ANALISADOR TRACE SN CUBE REFERENTE AO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS TERNÁRIAS A 70 °C. 143

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT/NBR – Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM – American Society for Testing and Materials
BEN – Balanço Energético Nacional
BET – Brunauer, Emment e Teller
BJH – Barret, Joyner e Halenda
BT – Benzotiofeno
CA – Carvão Ativado
CAC – Carvão Ativado proveniente da Casca do Coco de Babaçu
CACI – Carvão Ativado proveniente da Casca do Coco de Babaçu e Impregnado com cobre
CAP – Carvão Ativado proveniente do Pinho
CAPP – Carvão Ativado proveniente do Pinho e Pulverizado
CEN – Comitté Européen de Normalisation
CETESB/SP – Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e Defesa do Meio Ambiente (Estado de São Paulo)
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONTRAN – Conselho Nacional de Trânsito
DBT – Dibenzotiofeno
DIC – Detector de Ionização de Chama
DRX – Difração de Raios X
FBC – Fábrica Brasileira de Catalisadores Ltda
FRX – Fluorescência de Raios X
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
HDS – Hidrodessulfurização
HPLC – High Performance Liquid Chromatography
H_2S – Gás sulfídrico
IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

LACAUT – Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MME – Ministério de Minas e Energia
MOF – Estrutura metalorgânica
MP – Material particulado
N – Nitrogênio
NA – Naftaleno
NO – Monóxido de Nitrogênio
NO_2 – Dióxido de Nitrogênio
NO_x – Óxidos de Nitrogênio
O_3 – Ozônio
PDA – Laboratório de Pesquisas e Desenvolvimento Industrial, Ambiental e em Qualidade
PPM – Partes Por Milhão
PROCONVE – Programa de Controle de Emissões Veiculares
REPAR – Refinaria Presidente Getúlio Vargas
S – Enxofre
SO_2 – Dióxido de Enxofre
SO_3 – Trióxido de Enxofre
SO_x – Óxidos de Enxofre
T – Tiofeno
UFPR – Universidade Federal do Paraná
XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X
4-MDBT – 4-Metil-Dibenzotiofeno
4,6-DMDBT – 4,6-Dimetil-Dibenzotiofeno
1-MNA – 1-Metilnaftaleno

LISTA DE SÍMBOLOS

C_0 – concentração inicial de adsorvato na fase líquida (mg L^{-1} ou mg kg^{-1})

$C_{0,N}$ – concentração inicial de nitrogênio total na fase líquida (ppm)

$C_{0,S}$ – concentração inicial de enxofre total na fase líquida (ppm)

C_e – concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida (mg L^{-1} ou mg kg^{-1})

$C_{f,N}$ – concentração final de nitrogênio total na fase líquida (ppm)

$C_{f,S}$ – concentração final de enxofre total na fase líquida (ppm)

K_F – constante de Freundlich ((mg g^{-1}). (L $mg^{-1})^{1/n}$)

K_L – constante de Langmuir (L mg^{-1})

m_{CA} – massa de adsorvente (g)

n – constante empírica referente à intensidade de adsorção (adimensional)

q_e – capacidade adsortiva no equilíbrio (mg g^{-1})

$q_{mon.}$ – capacidade adsortiva na monocamada do adsorvente (mg g^{-1})

q_N – capacidade adsortiva de nitrogênio total na fase sólida (mg N g^{-1} CA)

q_S – capacidade adsortiva de enxofre total a fase sólida (mg S g^{-1} CA)

R_L – fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (adimensional)

R^2 – coeficiente de determinação (adimensional)

T – temperatura de operação (°C)

t – tempo de contato (h)

$V_{SOLUÇÃO}$ – volume de solução (mL)

ρ_{REAL} – massa específica do óleo diesel comercial S500 (g mL^{-1})

$\rho_{SINTÉTICO}$ – massa específica do óleo diesel sintético (g mL^{-1})

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO....25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA....29
2.1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL....29
2.2 ÓLEO DIESEL....32
2.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS SULFURADOS....34
2.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS....37
2.4.1 Efeito Inibidor dos Compostos Nitrogenados....39
2.5 COMPOSTOS AROMÁTICOS....40
2.6 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS....41
2.6.1 Técnicas Convencionais de Remoção dos Compostos Sulfurados....41
2.6.2 Inovações Tecnológicas para a Remoção dos Compostos Sulfurados....44
2.7 DESSULFURIZAÇÃO POR ADSORÇÃO....47
2.7.1 Adsorção....47
2.7.2 Dessulfurização por Adsorção do Óleo Diesel....49
2.8 ADSORVENTES....56
2.8.1 Carvão Ativado Comercial....57
2.9 ESTUDO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO....59
2.10 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO....60
2.10.1 Isotermas de Adsorção....60
2.10.2 Modelos de Isotermas de Adsorção....61
2.11 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA....64
3 MATERIAIS E MÉTODOS....65
3.1 ADSORVATOS, ADSORVENTES E SOLVENTES....66
3.1.1 Adsorvatos....66
3.1.2 Adsorventes....69
3.1.3 Solventes....72
3.2 EQUIPAMENTOS....75
3.2.1 Analisador de Enxofre e Nitrogênio....75
3.2.2 Cromatógrafo gasoso....76
3.2.3 Incubadora Tipo Shaker....77
3.2.4 Balança Analítica....78
3.2.5 Estufa de Aquecimento....78
3.3 PROCEDIMENTOS PADRÕES A TODOS OS EXPERIMENTOS....79
3.4 ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500....81
3.5 ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500....83
3.5.1 Estudo Cinético....83
3.5.2 Isotermas de Adsorção....83
3.6 ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO....84
3.6.1 Preparo das Soluções de Diesel Sintético....84
3.6.2 Estudo Cinético....86
3.6.3 Isotermas de Adsorção....86
3.7 ESTUDO DA SELETIVIDADE....87
3.7.1 Estudo da Seletividade para Mistura Binária....87

3.7.2 Estudo da Seletividade para Mistura Ternária....88
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO....89
4.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500....89
4.1.1 Ensaios Preliminares em Batelada....89
4.1.2 Estudo Cinético de Adsorção em Batelada....96
4.1.3 Isotermas de Adsorção em Batelada....103
4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO....112
4.2.1 Estudo Cinético de Adsorção em Batelada....113
4.2.2 Isotermas de Adsorção em Batelada....117
4.2.3 Estudo Comparativo entre a Adsorção de BT e DBT....123
4.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO RELACIONADOS AO ESTUDO DE SELETIVIDADE....129
4.3.1 Estudo de Seletividade de Misturas Binárias....129
4.3.2 Estudo de Seletividade de Misturas Ternárias....137
5 CONCLUSÃO....145
6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS....149
REFERÊNCIAS....150

1 INTRODUÇÃO

O impacto ambiental e os danos à saúde humana, causados pelas emissões veiculares têm fomentado legislações cada vez mais restritivas quanto ao teor de enxofre do óleo diesel.

Os contaminantes orgânicos sulfurados e nitrogenados presentes na composição do óleo diesel são bastante indesejáveis por serem considerados os principais precursores dos poluentes gasosos, tais como os óxidos de enxofre (SO_X) e óxidos de nitrogênio (NO_X); por causarem problemas de corrosão nos motores e peças automotivas; por contaminarem os catalisadores nos processos de refino; por propiciarem a formação de chuvas ácidas e fenômenos como o "*smog fotoquímico*"; e pela propensão ao aumento de doenças cardiorrespiratórias (BU *et al.*, 2011; MUZIC *et al.*, 2010).

Com o intuito de propiciar a melhoria da qualidade do ar dos grandes centros urbanos, os órgãos ambientais regulamentadores de diversos países estipularam novos limites de compostos organosulfurados para a composição do óleo diesel. Como consequência, setores governamentais e tecnológicos (principalmente, refinarias e indústrias automobilísticas) foram impulsionados a discutir alternativas energéticas, mais limpas e eficientes que atendessem aos novos limites propostos. Por esta razão, desde 2006, nos Estados Unidos, o limite máximo de enxofre permitido passou a ser 15 ppm (m/m). Em 2009, o óleo diesel da comunidade européia passou a apresentar limites de 10 ppm (m/m) de enxofre (BU *et al.*, 2011; MELO *et al.*, 2005).

Acompanhando o avanço tecnológico mundial do mercado de combustíveis, o Brasil, lançou em 1986, o programa PROCONVE (Programa de Controle de Emissões Veiculares) cujo princípio básico é propiciar a melhoria da qualidade do ar dos grandes centros urbanos. Com base neste programa e em decorrência de um termo de ajustamento de conduta instituído à Petrobras, juntamente com a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), a partir de 2009, o óleo diesel metropolitano nacional passou a apresentar um teor máximo de 50 ppm (m/m) de enxofre, devendo evoluir para 10 ppm (m/m) de enxofre, no início de 2013.

As unidades de Hidrodessulfurização (HDS) são consideradas o principal processo industrial para a remoção profunda dos contaminantes sulfurados

presentes na composição do óleo diesel. Estas unidades operam sob condições severas de pressão e temperatura, na presença de hidrogênio. No entanto, a obtenção de óleo diesel ultralimpo nas unidades convencionais de HDS é limitada em decorrência da presença de compostos sulfurados refratários na composição do óleo diesel, como os benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT) e seus derivados alquilados (tais como, 4-MDBT e 4,6-DMDBT). Ainda, a remoção destes compostos refratários nas unidades de HDS exigiria um aumento no volume de reatores e na quantidade de catalisadores, além do aumento no consumo energético, inviabilizando o processo do ponto de vista econômico, em decorrência do aumento dos custos operacionais (MUZIC *et al.*, 2010; BANDOSZ, 2006).

Como alternativas às unidades de HDS, diversas tecnologias vêm sendo desenvolvidas com o intuito de propiciar a obtenção de combustíveis ultralimpos. É através desta necessidade que este projeto foi motivado a abordar a **Dessulfurização por Adsorção do Óleo Diesel**, sendo considerada uma das técnicas mais estudadas por grupos de pesquisas nacionais e internacionais e, igualmente, promissoras no cenário atual. A dessulfurização adsortiva apresenta eficiência na remoção dos compostos sulfurados refratários e facilidade de operação, podendo ocorrer em condições ambientes de pressão e temperatura, sem a necessidade da presença hidrogênio, apresentando baixo consumo energético.

O carvão ativado é um adsorvente bastante utilizado em processos adsortivos, como a dessulfurização adsortiva, por apresentar alta área superficial, volume de poros bem distribuído e alguns grupos funcionais espalhados na superfície que facilitam a remoção dos compostos sulfurados (BANDOSZ, 2006). Ainda, um dos fatores que influenciou a escolha do adsorvente foi o fato de o Estado do Paraná ser beneficiado pela presença de regiões carboníferas precursoras do carvão ativado, facilitando a disponibilidade de matéria-prima.

Entretanto, um dos maiores desafios da dessulfurização adsortiva com carvões ativados é conseguir separar seletivamente os compostos sulfurados dos demais contaminantes presentes no óleo diesel, tais como, os compostos nitrogenados e aromáticos (BANDOSZ, 2006; YANG, 2003). Por esta razão, o principal objetivo deste estudo é avaliar a capacidade adsortiva de diferentes amostras comerciais de carvão ativado em relação aos compostos sulfurados do óleo diesel.

Com o intuito de auxiliar o cumprimento do objetivo principal foram realizados testes preliminares de adsorção em batelada com carga real de óleo diesel a fim de selecionar a amostra de carvão ativado comercial com maior capacidade adsortiva em relação aos compostos sulfurados. Estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção em batelada, tanto com óleo diesel comercial, quanto com óleo diesel sintético foram realizados a fim de possibilitar a obtenção do tempo de equilíbrio de adsorção e auxiliar na compreensão do comportamento de equilíbrio. Além disso, estudos com misturas sintéticas binárias e ternárias foram realizados com o intuito de avaliar a seletividade do carvão ativado comercial selecionado em relação aos compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos.

O desenvolvimento do presente trabalho foi dividido em cinco capítulos, sendo eles estruturados da seguinte forma:

a) **Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica:** A revisão bibliográfica refere-se à fundamentação teórica de conceitos relacionados à área de estudo: Dessulfurização por Adsorção. Este capítulo apresenta informações sobre as principais características do óleo diesel e suas regulamentações relacionadas às legislações ambientais; destaca a presença de contaminantes sulfurados, nitrogenados e aromáticos presentes na composição química óleo diesel; faz uma breve abordagem sobre as técnicas convencionais e as inovações tecnológicas para a remoção dos compostos contaminantes do óleo diesel; enfatiza a técnica de Dessulfurização por Adsorção do óleo diesel utilizando carvão ativado comercial e apresenta informações a respeito do estudo cinético para obtenção do tempo de equilíbrio e do estudo de equilíbrio de adsorção em batelada.
b) **Capítulo 3 – Materiais e Métodos:** Neste capítulo são apresentados os principais métodos utilizados para a realização da etapa experimental referente ao estudo cinético e de equilíbrio de adsorção em batelada. Ainda, são brevemente descritos os equipamentos utilizados na etapa experimental e analítica.
c) **Capítulo 4 – Resultados e Discussão**: Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos procedimentos experimentais realizados no Capítulo 3.

d) **Capítulos 5 e 6 – Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros:** Estes dois capítulos apresentam as considerações finais do presente trabalho e trazem algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros na mesma área temática, respectivamente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Capítulo 2 do presente trabalho refere-se à revisão bibliográfica, fundamentalmente teórica, de assuntos relacionados à área temática de pesquisa: **Dessulfurização por Adsorção do Óleo Diesel**. Esta seção está dividida em onze sub-capítulos cuja abordagem é objetivada em fornecer fundamentos teórico-científicos a fim de propiciar a compreensão dos procedimentos e métodos adotados no projeto.

Os temas que compõem esta seção são os que seguem:

a) Legislação ambiental;
b) Óleo diesel;
c) Compostos orgânicos sulfurados;
d) Compostos orgânicos nitrogenados;
e) Compostos aromáticos;
f) Técnicas de remoção de compostos sulfurados;
g) Dessulfurização por adsorção;
h) Adsorventes;
i) Estudo do equilíbrio e as isotermas de adsorção;
j) Estudo de seletividade.

2.1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A poluição atmosférica pode ser considerada uma alteração ou desequilíbrio da qualidade original da atmosfera, proveniente da ação direta ou indireta do ser humano, através da emissão de poluentes que resultam em efeitos negativos e nocivos à saúde humana e ao meio ambiente (PIRES, 2005).

A interação de fatores como a explosão demográfica, o crescimento industrial, o aumento do poder aquisitivo da população e o consequente aumento expressivo do número de veículos automotivos faz com que as emissões de poluentes sejam intensificadas (SÃO PAULO, 2009; SILVA, 2008a). As condições climáticas da região, as estruturas geológicas e topográficas e as características físico-químicas dos poluentes são fatores que também influenciam a qualidade do ar (OLIVEIRA, 1997).

Os veículos automotivos a diesel, sendo os mais representativos na malha rodoviária brasileira são considerados os principais emissores de poluentes atmosféricos, tais como os óxidos de enxofre e os óxidos de nitrogênio. As emissões provenientes de motores a diesel são influenciadas não apenas pelas más condições de funcionamento do motor, como também, pelas propriedades do combustível. Dentre as características do óleo diesel, a mais visada à redução é o teor de enxofre.

Em decorrência de diversos desequilíbrios ambientais observados alguns setores governamentais, públicos e privados, começaram a criar medidas regulamentadoras a fim de minimizar o avanço da poluição ambiental (VASQUES, 2009).

No cenário brasileiro, a parceira estabelecida entre a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB/SP), o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e o Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN) fez com que alguns programas fossem desenvolvidos, especificamente, para o controle da poluição atmosférica oriunda da combustão do óleo diesel.

Em 1986 foi criado um programa nacional para o controle das emissões veiculares baseado em tecnologias e metodologias internacionais. O programa ambiental, denominado PROCONVE, apresenta como principal objetivo a redução gradativa dos níveis de emissão de poluentes, tais como, os óxidos de enxofre (SO_x) associados aos materiais particulados (MP), provenientes da combustão do óleo diesel (Resolução CONAMA n° 315 de 2002).

Os órgãos regulamentadores e produtores do óleo diesel (como a Agência Nacional do Petróleo (ANP) e a PETROBRAS, respectivamente) foram incumbidos de adequar os combustíveis comercializados no território nacional a fim de atender aos novos limites de emissão estipulados pelas resoluções CONAMA vigentes.

Paralelamente, a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) acompanhou o progresso da alteração da composição do óleo diesel para desenvolver motores compatíveis aos combustíveis mais limpos (CARVALHO, 2011; SÃO PAULO, 2009).

A TABELA 1 apresenta as fases do PROCONVE e seus respectivos prazos, conforme determinado pelo CONAMA.

TABELA 1 - FASES DO PROGRAMA DE CONTROLE DE EMISSÕES VEICULARES.

FASE DO PROCONVE	TEOR DE ENXOFRE NO ÓLEO DIESEL (PPM – M/M)	PERÍODO DE VIGÊNCIA	RESOLUÇÃO CONAMA
Fase I (P1)	-	1989 a 1993	Resolução nº 18 de 1986
Fase II (P2)	3.000 a 10.000	1994 a 1995	Resolução nº 08 1993
Fase III (P3)	3.000 a 10.000	1996 a 1999	Resolução nº 08 de 1993
Fase IV (P4)	3.000 a 10.000	2000 a 2005	Resolução nº 08 de 1993
Fase V (P5)	500 a 2.000	2006 a 2008	Resolução nº 315 de 2002
Fase VI (P6)	50	2009 a 2012	Resolução nº 315 de 2002
Fase VII (P7)	10	A partir de 2012	Resolução nº 403 de 2008

FONTE: Adaptado de (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2008).

Em função da defasagem tecnológica por parte das refinarias brasileiras e das indústrias automobilísticas, a etapa 06 do PROCONVE não pode ser cumprida no prazo estipulado. Como consequência, em 2008, a PETROBRAS foi responsabilizada em atender um Termo de Ajustamento de Conduta instituído pelo Ministério Público Federal, a fim de fornecer óleo diesel com baixo teor de enxofre a partir de janeiro de 2009, para os grandes centros urbanos brasileiros. A TABELA 2 apresenta os novos prazos estipulados pelo Ministério Público para o fornecimento do óleo diesel metropolitano.

TABELA 2 – CRONOGRAMA DO TERMO DE AJUSTAMENTO DE CONDUTA APLICADO À PETROBRAS.

PERÍODO DE IMPLANTAÇÃO	LOCAIS E SETORES CONTEMPLADOS
De janeiro a agosto de 2009	O diesel metropolitano S50 deverá ser fornecido para os ônibus de transporte público urbano das cidades de São Paulo, Rio de Janeiro, Belém, Fortaleza, Recife e Curitiba.
Janeiro/2010	O diesel metropolitano S50 deverá ser fornecido para os ônibus de transporte público urbano das cidades de Porto Alegre, Belo Horizonte, Salvador e Região Metropolitana de São Paulo.
Janeiro/2011	O diesel metropolitano S50 deverá ser fornecido para os ônibus de transporte público urbano das regiões metropolitanas da Baixada Santista, Campinas, São José dos Campos e Rio de Janeiro.
Janeiro/2013	O diesel metropolitano S10 deverá ser fornecido para as novas frotas da fase P7 do PROCONVE (veículos pesados do ciclo Diesel).

FONTE**:** Adaptado de (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2008); (BRASIL, 2008b) e (BRASIL, 2009a).

Diferentemente do petróleo árabe ou americano, o óleo bruto explorado no Brasil contém uma elevada quantidade de contaminantes nitrogenados. No entanto, mesmo que em menor quantidade, os compostos sulfurados presentes na composição do óleo diesel brasileiro são de difícil remoção quando expostos a processos convencionais, tais como as unidades de hidrodessulfurização (VENTURA, 2009; POLCK, 2010; SONG e MA, 2003). A obtenção de combustíveis com baixos teores de enxofre envolve aspectos, não apenas, de produção e distribuição, como também e principalmente, aspectos de viabilidade econômica (SONG e MA, 2003). Assim, mesmo em face de investimentos no mercado petroleiro, as refinarias brasileiras ainda necessitam ampliar suas unidades de hidrodessulfurização (HDS) a fim de suprir a crescente demanda do mercado consumidor interno com óleo diesel a uma concentração de 50 ppm (m/m) de enxofre e posteriormente, a 10 ppm (m/m) de enxofre.

2.2 ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é um produto derivado do processo de destilação fracionada do petróleo, à pressão atmosférica, cujo ponto de ebulição varia de 180 a 380 °C e cujas cadeias de hidrocarbonetos variam de 6 a 30 carbonos, podendo conter algumas moléculas denominadas contaminantes como: enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns íons metálicos (PETROBRAS, 2009; SPEIGHT, 2008, p. 98-100).

Em função da demanda do mercado nacional e internacional e da aplicabilidade do combustível, algumas frações de nafta, querosene ou gasóleo podem compor o óleo diesel comercial, fazendo com que a densidade final do produto seja alterada para mais leve ou mais pesada (SPEIGHT, 2008, p. 98-100). Ainda, a qualidade dos combustíveis derivados do petróleo, como o óleo diesel é influenciada pelas características de formação da matéria orgânica, pela região em que esta matéria é decomposta e pelas técnicas de extração do óleo bruto (BRASIL, 2008a).

Segundo alguns dados estatísticos do Balanço Energético Nacional (BRASIL, 2009b) apresentado pelo Ministério de Minas e Energia, o óleo diesel é a principal matriz energética do mercado interno brasileiro. Este combustível atende aproximadamente 75% do setor de transportes de cargas e pessoas no país. Em

função do aumento constante do consumo de óleo diesel, este combustível torna-se alvo das discussões governamentais, principalmente, quando relacionado às questões ambientais (PARKASH, 2010, p. 65-80; SOARES *et al.*, 2001).

A TABELA 3 relaciona a evolução da legislação brasileira quanto à forma de comercialização do óleo diesel metropolitano (SÃO PAULO, 2010; SOARES *et al.*, 2001).

TABELA 3 – EVOLUÇÃO DA ESPECIFICAÇÃO DO ÓLEO DIESEL METROPOLITANO QUANTO AO TEOR MÁXIMO DE ENXOFRE DE ACORDO COM AS ALTERAÇÕES NA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA.

DATA	LEGISLAÇÃO BRASILEIRA	TEOR MÁXIMO DE ENXOFRE (PPM – M/M)
Nov/55	Resolução CNP nº 05	10.000
Mar/63	Resolução CNP nº 03	10.000
Mar/76	Resolução CNP nº 04	13.000
Jan/80	Resolução CNP nº 07	13.000
Dez/93	Portaria DNC nº 28	5.000
Mar/96	Portaria DNC nº 09	3.000 a 5.000
Ago/97	Portaria DNC nº 32	2.000 a 5.000
Dez/01	Portaria ANP nº 310	2.000
Mar/05	Resolução ANP nº 12	500 a 2.000
Jul/06	Resolução ANP nº 15	500
Out/07(1)	Resolução ANP nº 32 e 43	50
Dez/08	Resolução ANP nº 15 e 41	500
Out/09(2)	Resolução ANP nº 31	10
Dez/09	Resolução ANP nº 42	50 a 500
Dez/11	Resolução ANP nº 65	10 a 500

FONTE: Adaptado de (SÃO PAULO, 2010) e site da ANP: www.anp.gov.br.
NOTA:
(1) O óleo diesel com teor de 50 ppm de enxofre entrou em vigor no ano de 2009, conforme estipulado pelo Termo de Ajustamento de Conduta destinado a PETROBRAS.
(2) O óleo diesel com teor de 10 ppm de enxofre entrará em vigor no ano de 2013, conforme estipulado pelo Termo de Ajustamento de Conduta destinado a PETROBRAS.

A Resolução da ANP nº 65 de 2011 (BRASIL, 2011) apresenta a versão mais atualizada das características e padrões de qualidade do óleo diesel comercial brasileiro. A TABELA 4 apresenta algumas informações a respeito do óleo diesel metropolitano do tipo A (combustível destinado a veículos automotivos do ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel). A amostra de óleo diesel utilizada na etapa experimental deste estudo foi caracterizada de acordo com os métodos em negrito da TABELA 4.

TABELA 4 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DIESEL METROPOLITANO TIPO A: LIMITES ESTIPULADOS PELA RESOLUÇÃO ANP N° 65 DE 2011.

PROPRIEDADE	VALOR LIMITE			MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO
	S10[1]	S50	S500	
Índice de Cetano Calculado	48	46	42	ASTM: D613, **D4737**[2]
Número de Cetano Derivado	46	46	42	ASTM: D6890
Teor de Biodiesel	-	-	-	**EN: 14078**
Cor ASMT	3,0 máx.	3,0 máx.	3,0 máx.	ASTM: **D1500**, D6045 NBR: 14483
Massa específica a 20 °C (kg m^{-3})	820 a 850	820 a 850	820 a 865	ASTM: D1298, **D4052** NBR: 7148, 14065
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos [3]	Anotar	Anotar	Anotar	ASTM: D5186
Enxofre total (mg kg^{-1} = ppm)	10	50	500	ASTM: D2622, D5453, D7039, D7212, D7220, **D4294** NBR: 14533
Ponto de fulgor (°C)		38,0		ASTM: D56, **D93**, D3828 NBR: 7974, 14598
Viscosidade a 40°C (mm^2 s^{-1})	2,0 a 4,5	2,0 a 5,0		ASTM: D445 **NBR: 10441**
Destilação	Anotar	Anotar	Anotar	**ASTM: D86** NBR: 9619

FONTE: Adaptado de (BRASIL, 2011).
NOTA:
(1) O S10 entrará em vigor a partir de janeiro de 2013.
(2) Adotando o ensaio ASTM D4737, para o óleo diesel S500 aplica-se o limite mínimo de 45.
(3) Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos podem ser determinados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

2.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS SULFURADOS

O enxofre é um elemento químico não-metálico, inodoro, de cor amarelada, da família dos calcogênios que à temperatura ambiente encontra-se no estado sólido (BANDOSZ, 2006). É uma substância presente nos principais combustíveis líquidos derivados do petróleo, tais como a gasolina e o óleo diesel (SPEIGTH, 2000, p. 35). Em decorrência da combustão destes combustíveis, o enxofre é encontrado disperso na atmosfera na forma de óxidos ácidos, mais precisamente, na forma de dióxido de enxofre (SO_2). De acordo com as influências climáticas ou as condições da câmara de combustão dos motores, o dióxido de enxofre pode ser oxidado a trióxido de enxofre (SO_3) facilitando a formação de ácido sulfúrico, o que propicia a formação de chuva ácida (BANDOSZ, 2006).

Todos os produtos sulfurados formados a partir da combustão do enxofre apresentam um efeito destrutivo e prejudicial ao meio ambiente (através da formação das chuvas ácidas), à saúde humana (em função do aumento de doenças

respiratórias) e à vida útil dos motores (devido ao desgaste corrosivo das peças e componentes na câmara de combustão, no sistema de injeção ou nos anéis do pistão) (PARKASH, 2010, p. 65-80).

Segundo SPEIGTH (2000), a maior parte dos átomos de enxofre do petróleo está associada a uma cadeia carbônica, caracterizando a presença de compostos organosulfurados. O enxofre é classificado como um heteroátomo por estar inserido em uma cadeia de hidrocarbonetos.

Os compostos orgânicos de enxofre podem ser convertidos em substâncias com densidades mais leves como o gás sulfídrico (H_2S) cujas atividades são letais aos seres humanos e prejudiciais ao meio ambiente (MAINIER e VIOLA, 2005). O gás sulfídrico diminui a eficiência da atividade dos catalisadores inibindo a conversão dos compostos de enxofre refratários nos processos de hidrodessulfurização (SONG e MA, 2003).

De acordo com o desenvolvimento de algumas técnicas analíticas, tais como: cromatografia gasosa de alta resolução e detectores de enxofre por fluorescência ultravioleta, uma grande variedade de compostos sulfurados do óleo diesel pode ser quantificada e qualificada (STANISLAUS *et al*., 2010; SPEITGH, 2000, p. 35). Segundo MA et. al. (1994), 61 compostos sulfurados puderam ser identificados com a utilização da cromatografia gasosa associada a um detector fotométrico (GC-FPD).

O enxofre pode estar presente no óleo diesel na forma de mercaptanas, sulfetos e tióis (POLCK, 2010; YANG, 2003, p. 345). Em função da reatividade favorável aos processos convencionais de dessulfurização, estes compostos são facilmente removidos (POLCK, 2010; YANG, 2003, p. 344; BANDONSZ, 2006). No entanto, os principais compostos sulfurados presentes no óleo diesel são os benzotiofenos (BT) e os dibenzotiofenos (DBT) e seus derivados alquilados (BANDOSZ, 2006; STANISLAUS *et al*., 2010).

A FIGURA 1 apresenta a estrutura molecular destes compostos, respectivamente.

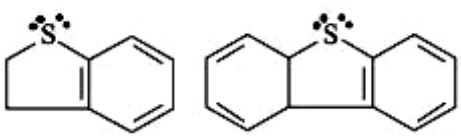


FIGURA 1 – COMPOSTOS SULFURADOS: BENZOTIOFENO E DIBENZOTIOFENO
FONTE: SCHERER *ET AL*., 2008.

Dentre os derivados alquilados do dibenzotiofeno, os compostos 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-di-metil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) têm sido alvo de estudo de muitos grupos de pesquisa em função da dificuldade de serem removidos do óleo diesel quando submetidos às técnicas convencionais de dessulfurização, tais como, a hidrodessulfurização.

Segundo YANG (2003), os derivados alquilados do dibenzotiofeno nas posições 4- e 6- são as moléculas mais difíceis de serem removidas do óleo diesel por apresentarem menor reatividade sendo denominadas substâncias refratárias. Estes compostos provocam um fenômeno conhecido como *impedimento estérico* diminuindo a eficiência da hidrodessulfurização (STANISLAUS *et al*., 2010; SONG e MA, 2003; BANDOSZ, 2006).

A reatividade dos compostos sulfurados presentes no óleo diesel em relação aos processos de hidrodessulfurização apresenta-se na ordem: sulfetos e bissulfetos > tiofeno (T) > benzotiofeno (BT) > dibenzotiofeno (DBT) > 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) > 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Dentre os compostos sulfurados, o composto 4,6-DMDBT é o menos reativo ou o mais inativo. Esta característica está relacionada à estrutura molecular dos compostos sulfurados e refere-se à facilidade de remoção destes compostos em processos de dessulfurização (SONG e MA, 2003; YANG, 2003; FAYRUZOV *et al.*, 2009).

De acordo com estudos de Gates e Topsoe (1997), a análise do comportamento destas moléculas refratárias em processos de remoção e/ou conversão pode auxiliar na determinação do mecanismo cinético e no desenvolvimento de catalisadores mais adequados (SONG e MA, 2003).

A FIGURA 2 apresenta a estrutura molecular destes compostos refratários organosulfurados e a FIGURA 3 apresenta o cromatograma destes compostos em uma amostra de diesel comercial, respectivamente.

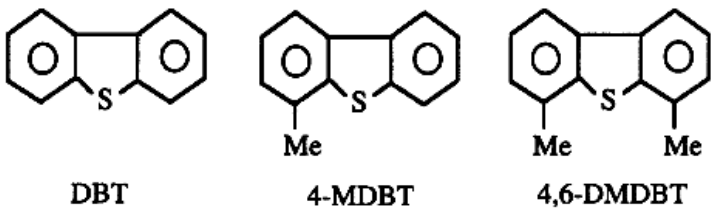


FIGURA 2 – MOLÉCULA DO DIBENZOTIOFENO E SEUS DERIVADOS ALQUILADOS: 4-METILDIBENZOTIOFENO E 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO
FONTE: (SONG E MA, 2003).

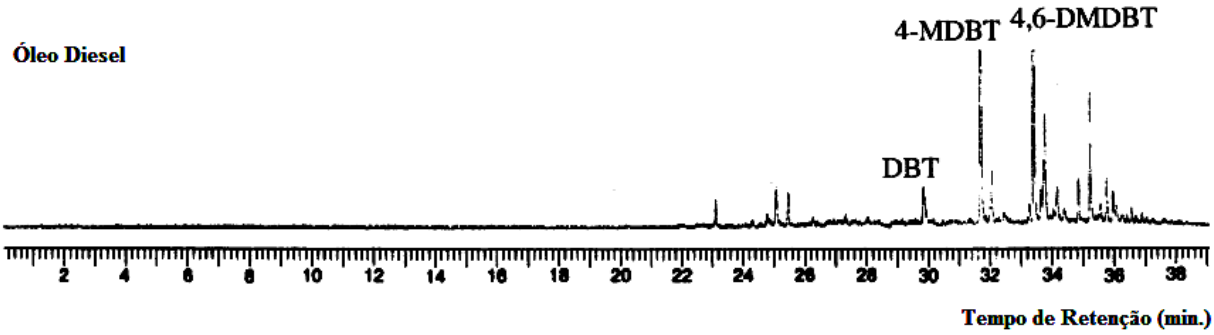


FIGURA 3 – CROMATOGRAMA DO DBT, 4-MDBT E 4,6-DMDBT DE UMA AMOSTRA DE ÓLEO DIESEL
FONTE: Adaptado de (SONG E MA, 2003).

2.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS

O nitrogênio é um elemento presente em diversas frações do petróleo, normalmente associado a cadeias carbônicas, podendo também ser classificado como um heteroátomo (OLIVEIRA, 2004).

Assim como os óxidos de enxofre, os óxidos de nitrogênio são provenientes da queima de combustíveis fósseis, sendo produzidos nas câmaras de combustão dos veículos automotivos, na presença de oxigênio e mediante a altas temperaturas (PARKASH, 2010, p. 65-80). Os óxidos de nitrogênio são compostos por monóxido de nitrogênio (NO), também denominado óxido nítrico, cujas propriedades físico-químicas são instáveis, sendo facilmente convertido em dióxido de nitrogênio (NO_2) quando reagido com o oxigênio do ar (ALMEIDA, 1999). Por sua vez, o dióxido de nitrogênio é uma substância precursora da chuva ácida, quando em contato com a umidade atmosférica; sendo também um composto precursor do ozônio (O_3), um poluente secundário altamente maléfico ao meio ambiente e à saúde humana (através do aumento das doenças respiratórias de cunho cancerígeno) (OLIVEIRA, 2004).

Alguns compostos nitrogenados também puderam ser caracterizados, qualitativa e quantitativamente, através do auxílio de técnicas de cromatografia gasosa de alta resolução ou por detectores com sensibilidade ao nitrogênio (STANISLAUS *et al*., 2010; OLIVEIRA, 2004; MÜHLEN *et al*., 2006). Estes compostos são divididos em dois grupos principais: os compostos orgânicos

nitrogenados básicos e os não-básicos (ou neutros) (POLCK, 2010; OLIVEIRA, 2004).

A diferenciação entre os compostos nitrogenados básicos e não-básicos está relacionada à configuração eletrônica de suas estruturas moleculares. Ambos os grupos são heterocíclicos aromáticos e/ou poliaromáticos contendo o heteroátomo de nitrogênio. Entretanto, o grupo dos compostos básicos apresenta um anel piridínico (com seis carbonos) em sua estrutura molecular, deficiente em elétrons quando comparado ao anel benzênico. A presença deste anel piridínico favorece a adsorção do heteroátomo de nitrogênio na superfície dos catalisadores em processos de hidrotratamento (SIMÕES, 2008; LIU *et al.*, 2009). Já o grupo dos compostos não-básicos possui um anel pirrólico (com cinco carbonos) eletronicamente mais forte que o anel benzênico. Desta forma, quando em contato com a superfície dos catalisadores, os compostos não-básicos são adsorvidos em função da alta densidade eletrônica de sua estrutura molecular (SIMÕES, 2008; POLCK, 2010).

Aproximadamente 70% dos compostos orgânicos nitrogenados presentes no óleo diesel são do grupo dos compostos não-básicos sendo representados, principalmente, pelo carbazol e seus derivados (LIU *et al.*, 2010; XIANG *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2006; TURAGA *et al.*, 2003). Da mesma forma, a quinolina e seus derivados são os compostos nitrogenados básicos mais comuns na composição do óleo diesel (POLCK, 2010; OLIVEIRA, 2004; LIU *et al.*, 2009).

A FIGURA 4 apresenta as estruturas moleculares destas substâncias.

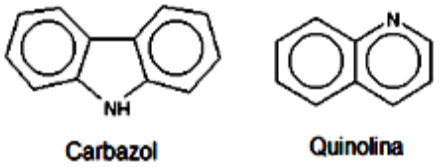


FIGURA 4 – COMPOSTO NITROGENADO NÃO-BÁSICO (CARBAZOL) E BÁSICO (QUINOLINA).
FONTE: Adaptado de (POLCK, 2010).

2.4.1 Efeito Inibidor dos Compostos Nitrogenados

Normalmente, as substâncias orgânicas nitrogenadas do óleo diesel aparecem em menor proporção e são menos reativas quando comparadas às sulfuradas (POLCK, 2010; KIM *et al.*, 2006). Entretanto, elas são responsáveis pelo envenenamento de catalisadores; pela formação de goma; por facilitarem a oxidação dos combustíveis; por alterarem a cor do combustível e por inibirem a adsorção de enxofre (principalmente na forma de 4,6-dimetildibenzotiofeno) em processos de hidrodessulfurização (POLCK, 2010; OLIVEIRA, 2004; LIU *et al.*, 2010).

A competição entre os compostos sulfurados e nitrogenados pelo mesmo sítio ativo do catalisador em processos de hidrodessulfurização gera um fenômeno denominado *inibição competitiva*. Segundo Almarri e colaboradores (2009), apesar dos compostos nitrogenados apresentarem uma reatividade relativamente baixa em relação aos processos de HDS, quando comparados aos compostos sulfurados, o efeito inibitório ocorre em função da alta afinidade eletrônica com a superfície do catalisador, bloqueando os sítios ativos para a adsorção dos compostos sulfurados. Este fenômeno faz com que haja um aumento no consumo de hidrogênio e condições de operação mais severas para a remoção do heteroátomo de enxofre, acarretando no aumento do custo operacional do processo (RAMIREZ-CORREDORES e BOROLE, 2007). Além disso, para a obtenção de combustíveis ultra-puros com teores de enxofre inferiores a 15 ppm (m/m), o efeito inibitório dos compostos nitrogenados torna-se ainda mais expressivo.

Em função da disponibilidade eletrônica do nitrogênio presente no anel piridínico ocorre um favorecimento da adsorção dos compostos nitrogenados básicos. Desta forma, apesar do carbazol e seus derivados (compostos nitrogenados não-básicos) apresentarem-se em maior quantidade no óleo diesel, a quinolina e seus derivados (compostos nitrogenados básicos) são os principais compostos nitrogenados responsáveis pela inibição da adsorção dos compostos sulfurados nos processos de hidrodessulfurização (LIU *et al.*, 2010; ALMARRI *et al.*, 2009; TURAGA *et al.*, 2003). Durante a hidrodessulfurização ocorre a hidrogenação parcial dos compostos nitrogenados não-básicos fazendo com que eles sejam convertidos em compostos nitrogenados básicos, enfatizando ainda mais o efeito inibitório dos compostos nitrogenados (ALMARRI *et al.*, 2009; XIANG *et al.*, 2008). Além disso, a

hidrogenação dos compostos nitrogenados produz amônia cuja presença é prejudicial à obtenção de combustíveis ultra-puros (ALMARRI *et al.*, 2009).

A importância da análise da influência dos compostos nitrogenados em relação aos sulfurados é constatada pelo fato de que diversos estudos comprovam que a diminuição dos teores de nitrogenados nas frações de óleo diesel permite que os processos de hidrodessulfurização sejam mais eficientes, possibilitando a obtenção de combustíveis ultra-limpos exigidos pelas legislações ambientais atuais (ALMARRI *et al.*, 2009; XIANG *et al.*, 2008; TURAGA *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2010).

2.5 COMPOSTOS AROMÁTICOS

Os compostos aromáticos presentes na composição do óleo diesel apresentam um impacto direto nas emissões de poluentes afetando negativamente o meio ambiente e a saúde humana (SONG e MA, 2003; BU *et al.*, 2011).

A fração de compostos aromáticos presente no óleo diesel varia, em média, de 20 a 30% dependendo da qualidade original do óleo cru (YANG, 2003, p. 347). Geralmente, os compostos aromáticos presentes no óleo diesel são classificados pelo número de anéis aromáticos, sendo os poliaromáticos (compostos com três ou mais anéis aromáticos) os mais encontrados.

A FIGURA 5 apresenta os principais compostos aromáticos encontrados no óleo diesel.

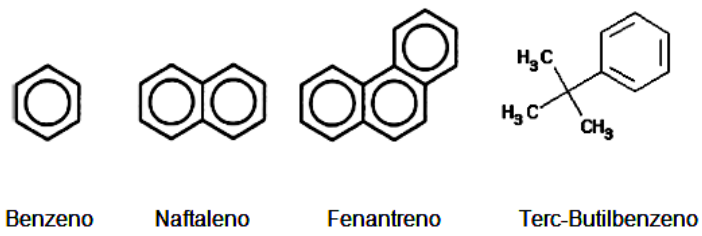


FIGURA 5 – ALGUNS COMPOSTOS AROMÁTICOS PRESENTES NO ÓLEO DIESEL
FONTE: Adaptado de (SONG E MA, 2003).

A presença dos compostos aromáticos influencia a eficiência das unidades de hidrodessulfurização em decorrência da competição pelos mesmos sítios ativos

da superfície do catalisador que os compostos sulfurados (STANISLAUS *et al.*, 2010; SONG e MA, 2003). No entanto, o efeito inibitório dos compostos aromáticos é considerado menos expressivo do que o observado pelos compostos nitrogenados (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Segundo Song e colaboradores (2006), os compostos aromáticos que apresentam em sua estrutura molecular dois ou mais anéis benzênicos tendem a apresentar um efeito inibitório maior, por apresentar alta densidade eletrônica.

A redução dos compostos aromáticos nas frações de óleo diesel contribui com a melhoria da qualidade do ar, melhoria da eficiência dos processos de dessulfurização e consequentemente, com a melhoria da qualidade do combustível, fazendo com que o índice de cetano aumente (SONG e MA, 2003). Além disso, a remoção dos compostos aromáticos faz com que haja menos consumo de hidrogênio nas unidades de hidrodessulfurização, fato que contribui com a redução dos custos de operação (SONG e MA, 2003).

2.6 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS

2.6.1 Técnicas Convencionais de Remoção dos Compostos Sulfurados

A técnica de remoção dos compostos sulfurados das frações de petróleo é denominada dessulfurização. Esta técnica pode ser classificada em função do destino dos compostos organosulfurados e de como eles são transformados nas correntes de refino; pela presença ou não de unidades de geração de hidrogênio cujo principal papel é a remoção do enxofre através da hidrogenação dos compostos organosulfurados; e de acordo com a natureza do processo podendo ser subdividido em: estritamente físico (processos de separação tais como, a adsorção, a extração e a precipitação); físico seguido de uma reação química (processos de separação seguidos de decomposição tais como, a adsorção oxidativa e a destilação catalítica); ou estritamente químico (processos de decomposição tais como, a hidrodessulfurização, a adsorção reativa e a oxidação seletiva) (BANDOSZ, 2006; BABICH e MOULIJN, 2003). A FIGURA 6 exemplifica, resumidamente, algumas técnicas de dessulfurização, com base na classificação referente à presença ou

ausência de unidades de geração de hidrogênio para a remoção dos compostos sulfurados.

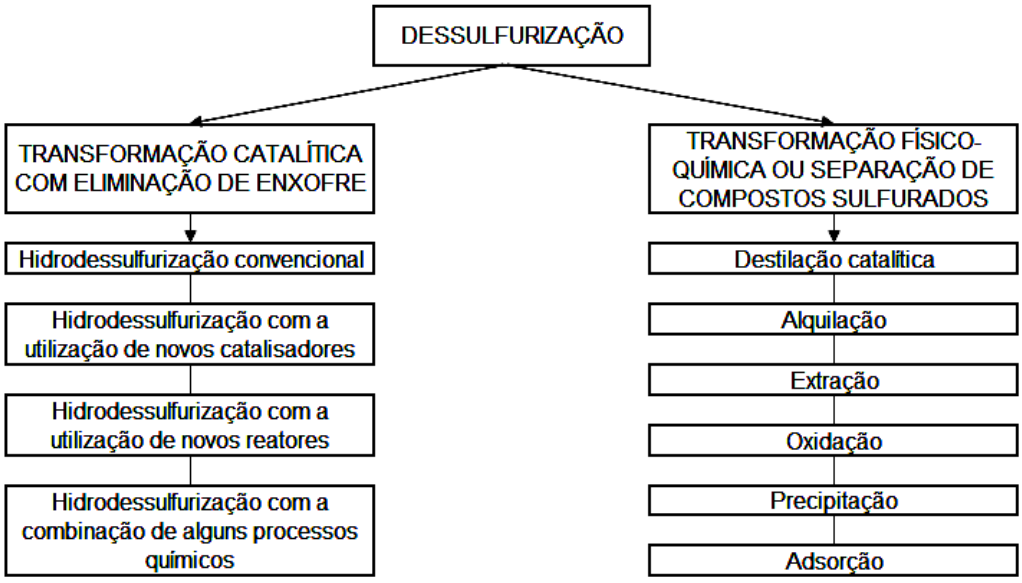


FIGURA 6 – CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE DESSULFURIZAÇÃO
FONTE: Adaptado de (BABICH E MOULIJN, 2003).

As unidades convencionais de hidrodessulfurização (HDS) são os processos mais eficientes para a remoção profunda de contaminantes sulfurados, sendo capazes de atingir um teor final de enxofre entre 300 e 500 ppm (m/m) (BANDOSZ, 2006).

O processo de hidrodessulfurização é considerado um processo de hidrogenação catalítica que ocorre sob condições severas de pressão e temperatura operando entre 20 e 100 atm e 300 e 400 °C, respectivamente. Nestas unidades, os compostos sulfurados são transformados em sulfeto de hidrogênio (H_2S), um gás incolor e tóxico que é recuperado nas unidades auxiliares da refinaria (MAINIER e VIOLA, 2005). Os catalisadores comerciais mais comuns utilizados neste processo são: Co-Mo/Al_2O_3 e Ni-Mo/Al_2O_3 (YANG, 2003, p. 345; MUZIC *et al.*, 2010). Ainda, as unidades de HDS são os processos que demandam maior investimento econômico e apresentam maior custo operacional dentro das refinarias.

Os compostos sulfurados de baixo peso molecular como os tióis, sulfetos e bissulfetos e alguns tiofenos são facilmente removidos nas unidades de hidrodessulfurização. Em contrapartida, a dificuldade reside em remover os compostos organosulfurados refratários de maior peso molecular, tais como, os

dibenzotiofenos e seus derivados alquilados, especialmente na forma de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) (BANDOSZ, 2006).

Assim, em função: da qualidade do petróleo, das propriedades do catalisador, da reatividade dos compostos sulfurados, dos efeitos inibitórios dos compostos nitrogenados e aromáticos, dentre outras características de operação, as unidades de HDS não são suficientes para atingir o nível de pureza dos combustíveis exigido pelas legislações ambientais vigentes (YANG, 2003; STANISLAUS *et al.*, 2010; MUZIC *et al.*, 2010). Além disso, atualmente, o óleo bruto obtido tem apresentado teores cada vez maiores de impurezas, inviabilizando ainda mais os processos convencionais de remoção de enxofre (SONG e MA, 2003).

A necessidade de se aprimorar as técnicas e parâmetros adotados nas unidades de HDS surge, principalmente, em função da demanda de óleo diesel ultralimpo com teores de enxofre inferiores a 15 ppm (m/m) (SONG e MA, 2003; YANG, 2003; MUZIC *et al.*, 2010; STANISLAUS *et al.*, 2010). Segundo SONG e MA (2003), para que se possam atingir os teores de enxofre exigidos atualmente pelas legislações ambientais, mantendo-se as mesmas configurações de uma unidade HDS convencional seriam necessários aumentar o volume de catalisador, elevar as condições de operação, tais como pressão e temperatura e aumentar o volume do reator. Em contrapartida, o custo operacional e de implantação tornariam o processo economicamente inviável.

Diversos grupos de pesquisa vêm desenvolvendo técnicas de aprimoramento das unidades convencionais de HDS que incluem: a melhoria da atividade catalítica através da formulação de novos catalisadores seletivos ao 4,6-DMDBT; melhoria das condições de processo através do aumento da temperatura e da pressão das correntes de operação; remoção do gás sulfídrico da corrente de reciclo de gás diminuindo o efeito inibitório de remoção dos compostos sulfurados; desenvolvimento de novas configurações para o reator ou utilização de reatores adicionais e desenvolvimento de novos processos complementares às unidades de HDS (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Entretanto, a escolha e/ou a combinação de algumas destas alternativas (citadas acima) para melhorar o desempenho de uma unidade convencional de HDS varia em função das configurações de operação de cada refinaria, da qualidade da matéria-prima, do produto final de interesse, da disponibilidade de hidrogênio e da

viabilidade econômica para implantação das mudanças necessárias (STANISLAUS *et al.*, 2010).

2.6.2 Inovações Tecnológicas para a Remoção dos Compostos Sulfurados

Dentre as inovações tecnológicas desenvolvidas para a obtenção de óleo diesel ultra-puro, destacam-se àquelas que utilizam rotas alternativas à hidrogenação catalítica, ou seja, rotas que não necessitam de unidades de geração de hidrogênio para remover os compostos sulfurados. Estas rotas alternativas têm como principal objetivo a remoção de compostos sulfurados refratários, tais como 4,6-DMDBT e apresentam grande viabilidade econômica e facilidade de implantação e operação (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Com exceção da técnica de dessulfurização por adsorção que será descrita, mais detalhadamente, no item 2.7 por ser o foco deste trabalho, algumas destas rotas serão brevemente descritas, a seguir, tais como: dessulfurização oxidativa, biodessulfurização e dessulfurização por extração utilizando solventes e líquidos iônicos.

2.6.2.1 Dessulfurização Oxidativa

No processo de dessulfurização oxidativa, os compostos sulfurados são oxidados através da utilização de agentes oxidantes como ozônio, t-butil hidroperóxido e t-butil hipoclorito, muitas vezes associados a catalisadores homogêneos e/ou heterogêneos. Após oxidados, os compostos sulfurados são convertidos em sulfonas (compostos sulfurados oxidados encontrados na forma de um grupo sulfonil ligado a dois átomos de carbono ou duas cadeias carbônicas) e removidos através de técnicas de extração, adsorção, destilação e decomposição (STANISLAUS *et al.*, 2010).

A reatividade dos compostos sulfurados presentes no óleo diesel em relação aos processos de dessulfurização oxidativa, normalmente apresenta-se na ordem: sulfetos e dissulfetos > 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) > 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) > dibenzotiofeno (DBT) > benzotiofeno (BT). Esta reatividade é explicada com base na utilização de mecanismos reacionais

eletrofílicos junto ao processo de oxidação, propriamente dito. Desta forma, a dessulfurização oxidativa apresenta melhor reatividade ao 4,6-DMDBT em relação aos processos convencionais de HDS, sendo, portanto, uma técnica mais eficiente para a obtenção de combustíveis com baixos teores de enxofre (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Diversos pesquisadores como: Otsuki *et al.* (1999), Wang *et al.* (2003), Nanoti *et al.* (2009), Chica *et al.* (2006), Mei *et al.* (2003) e Sampanthar *et al.* (2006) focaram seus estudos na oxidação de compostos sulfurados refratários derivados do óleo diesel, como os dibenzotiofenos e seus derivados alquilados utilizando diferentes agentes oxidantes. Ambos obtiveram resultados satisfatórios no que diz respeito à redução do teor de enxofre do óleo diesel, sendo que grande parte deles optou por remover as sulfonas presentes no combustível através da técnica de extração com a utilização de solventes, tais como: dimetil-formamida, acetonitrila, metanol, dimetil-sulfoxida e sulfolona. O teor de enxofre final encontrado foi de aproximadamente, 10 ppm (m/m) (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Em contrapartida, alguns pesquisadores optaram por remover as sulfonas através da técnica de adsorção com a utilização de diferentes adsorventes tais como: carvão ativado, sílica gel, peneiras moleculares, zeólitas e aluminas. Os resultados também foram satisfatórios apresentando um teor final de enxofre inferior a 10 ppm (m/m) (STANISLAUS *et al.*, 2010).

2.6.2.2 Dessulfurização por Extração

A dessulfurização por extração é uma técnica baseada na diferença de solubilidade entre os compostos organosulfurados e os demais hidrocarbonetos, na presença de um determinado solvente cuja principal função é remover os compostos sulfurados. Desta forma, a eficiência do processo está relacionada com a escolha dos solventes, que deverão ser seletivos aos compostos organosulfurados; e na otimização das condições de extração destes compostos. Além disso, a dessulfurização extrativa é bastante estudada por apresentar grande viabilidade econômica e operacional visto que o processo pode operar com pressão e temperatura ambientes sem a necessidade de unidades de hidrogênio (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Uma vasta gama de solventes foi testada por diversos pesquisadores, possibilitando atingir um nível de remoção de enxofre entre 50 e 90%. Os solventes utilizados foram: acetona, acetonitrila, etanol, metanol, polietileno glicol, lactonas, furfural, aminas, sulfonas, entre outros. Ainda, o processo de dessulfurização por extração com solventes convencionais pode ser associado ao processo de dessulfurização oxidativa elevando a eficiência do processo (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Recentemente, a utilização de líquidos iônicos em processos de dessulfurização por extração tem viabilizado a remoção seletiva de compostos sulfurados, principalmente na forma de dibenzotiofenos alquilados. Eber e colaboradores (2004) fizeram um estudo detalhado desta técnica em escala laboratorial, apresentando limites inferiores a 10 ppm de enxofre. Porém, a utilização de líquidos iônicos em escala industrial ainda é um processo inviável, do ponto de vista econômico e comercial (STANISLAUS *et al.*, 2010).

2.6.2.3 Biodessulfurização

A Biodessulfurização é uma técnica semelhante à dessulfurização por extração, que utiliza microorganismos ao invés de solventes. A remoção dos compostos sulfurados do óleo diesel é realizada principalmente por bactérias, sem a degradação da cadeia carbônica destes compostos. É um processo que necessita de condições controladas de pressão e temperatura, além de ocorrer sob a presença de água e oxigênio (STANISLAUS *et al.*, 2010).

O desenvolvimento de biocatalisadores para processos de dessulfurização do óleo diesel facilitou a remoção de compostos como o 4,6-DMDBT. Entretanto, a utilização da biodessulfurização como processo isolado não é eficiente para atingir os limites exigidos inferiores a 15 ppm de enxofre. Diversos centros de pesquisa estudam a possibilidade de adotar a biodessulfurização como técnica complementar às unidades convencionais de HDS. Porém, há necessidade de estudos de viabilidade operacional e econômica (STANISLAUS *et al.*, 2010).

2.7 DESSULFURIZAÇÃO POR ADSORÇÃO

2.7.1 Adsorção

A adsorção é um fenômeno que ocorre na região interfacial de um sólido adsorvente e uma fase fluida, podendo esta fase ser gasosa ou líquida (DABROWSKI, 1999). A adsorção pode ainda ser definida com base na capacidade que um sólido adsorvente tem de remover, seletivamente, os contaminantes de uma determinada fase fluida. A capacidade de remoção é relacionada à interação físico-química entre a superfície do sólido adsorvente e as moléculas da fase fluida (DO, 2008; STANISLAUS *et al.*, 2010; NAVARRO, 2007).

Os contaminantes da fase fluida que se encontram no estado adsorvido são denominados adsorvatos. Entretanto, as moléculas presentes na fase fluida que ainda não entraram em contato com a superfície do sólido adsorvente são denominadas substâncias adsortivas. Por sua vez, o material responsável pelo fenômeno da adsorção é denominado adsorvente (DABROWSKI, 1999).

As interações interfaciais podem ser classificadas em: (a) fisissorção ou também denominada, adsorção física, caracterizada pela presença de forças intermoleculares fracas como as forças de Van der Waals; e (b) quimissorção ou também denominada, adsorção química e/ou reativa, caracterizada pela presença de ligações químicas formadas entre as moléculas adsortivas e a superfície do sólido adsorvente.

A maioria dos processos de separação por adsorção está relacionada ao fenômeno de fisissorção. Este processo é fundamentalmente exotérmico sendo a entropia e conseqüentemente, a entalpia e a energia livre de Gibbs negativas (DABROWSKI, 1999; RUTHVEN, 1984). Entretanto, segundo Ruthven (1984), a existência de inúmeros casos intermediários faz com que as classificações apresentadas apresentem exceções, havendo necessidade de estudar cada caso individualmente.

A TABELA 5 a seguir apresenta algumas diferenças básicas entre a fisissorção e a quimissorção.

TABELA 5 – DIFERENÇAS BÁSICAS ENTRE A FISISSORÇÃO E A QUIMISSORÇÃO.

CRITÉRIO	FISISSORÇÃO	QUIMISSORÇÃO
Entalpia ou Calor de adsorção	Baixo (de 08 a 20 kJ mol^{-1}).	Elevado (de 20 a 400 kJ mol^{-1}).
Temperatura de ocorrência	Ocorre abaixo ou próxima da temperatura crítica da substância adsorvida, sendo usualmente baixa.	Normalmente, ocorre acima da temperatura crítica da substância adsorvida.
Reversibilidade	Reversível.	Normalmente irreversível.
Transferência de elétrons	Não há transferência eletrônica, ou seja, não há dissociação química.	Há transferência eletrônica possibilitando a formação da ligação química.
Zona de ocorrência	Toda superfície do sólido adsorvente.	Sítios ativos de alguns sólidos adsorventes.
Número de camadas adsorvidas	Há formação de mono e multicamadas.	Há formação apenas de monocamadas.

FONTE: Adaptado de (RUTHVEN, 1984) e (DABROWSKI, 1999).

A fisissorção é alcançada com base em três principais mecanismos de separação: estérico, cinético e de equilíbrio. No mecanismo estérico, as moléculas são adsorvidas de acordo com a relação entre o diâmetro da partícula da fase fluida e o diâmetro do poro do sólido adsorvente. Segundo Yang (2003), o efeito estérico é proveniente das propriedades de peneiramento molecular de adsorventes como as zeólitas, sendo considerado um mecanismo de separação bastante restrito. Em relação ao mecanismo cinético, a fisissorção é obtida com base na taxa de remoção das moléculas da fase fluida, ou seja, na diferença de difusividade destas moléculas na superfície do sólido adsorvente. O mecanismo cinético é um método de separação limitado quanto à sua aplicação, sendo adotado apenas quando o mecanismo de equilíbrio não é aplicável (DO, 2008; YANG, 2003).

O mecanismo de equilíbrio é o processo de separação adsortivo mais utilizado, sendo baseado na afinidade entre a superfície do sólido adsorvente e as moléculas da fase fluida, ou seja, o equilíbrio é baseado na capacidade adsortiva do sólido adsorvente (DO, 2008; YANG, 2003). Desta forma, a eficiência do processo adsortivo e a capacidade adsortiva do sistema são dependentes: do tipo de adsorvente utilizado, das características do adsorvato, das características químicas da fase fluida (como por exemplo, o pH) e da temperatura de adsorção (DO, 2008; DABROWSKI, 1999; RUTHVEN, 1984; MORENO-CASTILLA, 2004).

2.7.2 Dessulfurização por Adsorção do Óleo Diesel

O processo de dessulfurização por adsorção (ADS) do óleo diesel é baseado no fenômeno de adsorção descrito no item 2.7.1 cuja remoção dos compostos sulfurados do óleo diesel ocorre mediante presença de um sólido adsorvente, através das interações intermoleculares estabelecidas entre a fase sólida e a fase fluida (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Segundo Yang (2003), os estudos de dessulfurização por adsorção do óleo diesel podem ser distinguidos, genericamente: em processos de dessulfurização por adsorção física que removem os compostos sulfurados através da utilização de adsorventes comercialmente disponíveis; em processos que adotam sistemas de dessulfurização reativa baseados em alguns fundamentos da hidrodessulfurização e/ou no desenvolvimento de adsorventes altamente seletivos via "complexação π".

A dessulfurização por adsorção física (ou dessulfurização adsortiva) é estabelecida pela presença das forças intermoleculares de Van der Waals entre a superfície do sólido adsorvente e as moléculas de enxofre oriundas do óleo diesel. Neste processo, não ocorre a dissociação e/ou transformação química das moléculas de enxofre, sendo um processo de separação estritamente físico (BABICH e MOULIJN, 2003).

Os sólidos adsorventes comercialmente disponíveis e mais utilizados na dessulfurização por adsorção são: zeólitas, aluminas ativadas, sílicas e carvões ativados. Uma abordagem mais aprofundada será apresentada no item 2.8.

Diversos grupos de pesquisa têm enfatizado a utilização da dessulfurização por adsorção física como uma técnica alternativa e complementar às unidades convencionais de HDS. É um processo que independe das unidades de hidrogênio, podendo operar sob condições de pressão e temperatura ambientes (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Diferentemente da dessulfurização por adsorção física, a dessulfurização reativa do óleo diesel é um processo bastante semelhante à Hidrodessulfurização, que ocorre na presença de hidrogênio, sob condições severas de pressão e temperatura (BABICH e MOULIJN, 2003). Neste processo, os átomos de enxofre são dissociados dos seus respectivos compostos em decorrência da formação de ligações químicas com a superfície do adsorvente. Os compostos sulfurados são

convertidos em gás sulfídrico (H_2S) e hidrocarbonetos (BABICH e MOULIJN, 2003; STANISLAUS *et al.*, 2010; YANG, 2003).

A FIGURA 7 apresenta esquematicamente o mecanismo de dessulfurização reativa desenvolvido pela empresa de petróleo americana Phillips Petroleum Company (atualmente denominada Conoco-Phillips) sendo conhecido por *S-Zorb*. O adsorvente utilizado no processo é formado por níquel (metal de transição) e óxido de zinco.

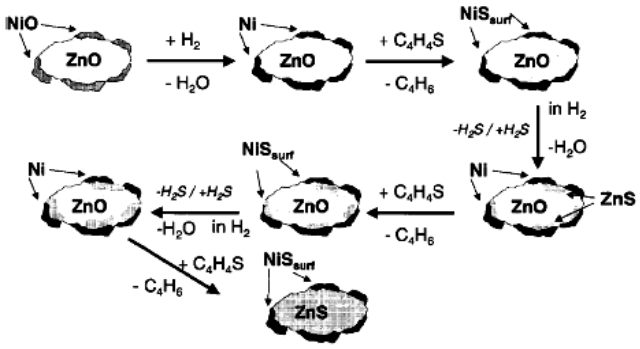


FIGURA 7 – REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO REACIONAL ADSORTIVO DO PROCESSO S-ZORB.
FONTE: (BABICH E MOULIJN, 2003).

Esta técnica apresentou resultados satisfatórios em relação à redução dos compostos sulfurados presentes no óleo diesel, atingindo um nível de pureza na ordem de 5 ppm (m/m) de enxofre. Entretanto, a grande desvantagem do processo é o fator econômico. Por ser uma unidade dependente da geração de hidrogênio ainda apresenta um consumo energético elevado (BABICH e MOULIJN, 2003; STANISLAUS *et al.*, 2010; YANG, 2003).

Segundo Stanislaus e colaboradores (2010), geralmente materiais que contém metais de transição suportados e/ou impregnados em sólidos adsorventes são destinados a processos de dessulfurização reativa do óleo diesel.

De acordo com a ativação, manipulação e/ou preparação do adsorvente e de suas características superficiais (propriedades físico-químicas do adsorvente), pode-se perceber a formação de uma ligação conhecida por “complexação π” entre o adsorvente e o adsorvato. A “complexação π” é uma ligação mais forte que as forças de Van der Waals que ocorre facilmente devido à presença de metais de transição (níquel, cobre, paládio, entre outros) na superfície do adsorvente fazendo com que o processo de dessulfurização por adsorção seja mais eficiente (YANG,

2003). A presença de alguns grupos funcionais na superfície do adsorvente pode favorecer a ocorrência da "complexação π" (AL-GHOUTI *et al.*, 2010; YANG, 2003).

Neste contexto, será apresentado o resumo de alguns trabalhos publicados recentemente, relacionados à dessulfurização adsortiva do óleo diesel enfatizando a utilização do carvão ativado comercial como sólido adsorvente. Ainda, foram ressaltadas as seguintes características: condições de operação (temperatura, pressão, tempo de contato, volume de solução, massa de adsorvente e agitação); composição da fase fluida (adsorvatos); concentração inicial da fase fluida e capacidade adsortiva do adsorvente. Os estudos apresentados deram embasamento científico para o desenvolvimento do presente trabalho.

Zhou e colaboradores (2006) utilizaram onze amostras de adsorventes, com características estruturais e superficiais distintas, provenientes de matérias-primas como a casca de coco, petróleo, madeira, entre outros. A maioria destes adsorventes eram carvões ativados. Nos experimentos foram utilizados 0,5 g de adsorvente para 20 mL de solução de um modelo de diesel que continha benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), tert-butilbenzeno (aromático) e alguns alcanos (base solvente). A adsorção ocorreu sob pressão ambiente e temperatura de 25 °C durante 6 horas e a concentração inicial de enxofre era de 398 ppm (m/m). A capacidade adsortiva no final do processo variou de 1,7 a 7 mg S g^{-1} adsorvente. Muitos dos adsorventes utilizados apresentaram-se altamente seletivos aos dibenzotiofenos alquilados (4-MDBT e 4,6-DMDBT) favorecendo a utilização da dessulfurização adsortiva para obtenção de combustíveis ultra-puros.

Farag (2007) optou por trabalhar com dois tipos de carvões com características superficiais distintas. Uma destas amostras foi estruturalmente modificada e suportada em um catalisador a base de cobalto e molibdênio. Primeiramente, foi utilizada uma amostra de diesel sintético composta por organosulfurados (DBT e 4,6-DMDBT) e um composto aromático. A base solvente era composta por n-hexadecano. A adsorção ocorreu sob condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente na proporção de 0,04 g de adsorvente para 4 g de solução. Uma amostra de diesel comercial foi testada sob as mesmas condições de operação de pressão e temperatura. Além disso, para a amostra de diesel real foi avaliada a seletividade dos adsorventes em relação aos compostos sulfurados na

presença dos compostos nitrogenados. A carga real continha inicialmente 14.300 ppm (m/m) de enxofre e 120 ppm (m/m) de nitrogênio.

Em relação aos experimentos realizados com a solução de diesel sintético, os resultados obtidos por Farag (2007) foram satisfatórios quanto à remoção de DBT e 4,6-DMDBT (de 65 a 95% remoção), mesmo na presença do efeito inibitório do composto aromático. Nesta etapa, a amostra de carvão ativado que não sofreu alterações em suas características superficiais apresentou maior capacidade adsortiva e seletividade aos compostos sulfurados. A capacidade adsortiva desta amostra de adsorvente diminuiu com o aumento da concentração de aromáticos na solução. Os testes com diesel comercial também foram satisfatórios em carvão ativado comercial.

Muzic e colaboradores (2010) analisaram o comportamento de dois tipos de adsorventes: carvão ativado comercial e zeólita. O estudo adotou um planejamento experimental fatorial 2^3 avaliando: a massa de adsorvente (2 e 4 g), o tempo de contato (20 e 100 minutos) e a temperatura (30 e 70 °C). O volume de solução era de 50 mL e a agitação 300 rpm. A solução utilizada era uma amostra de diesel comercial que continha inicialmente 27 ppm (m/m) de enxofre. Dentre as duas amostras analisadas, o carvão ativado comercial apresentou melhor desempenho cinético e maior capacidade adsortiva no equilíbrio, em relação à remoção dos compostos sulfurados. A capacidade adsortiva foi de 0,1018 mg S g^{-1} adsorvente e a concentração final de enxofre foi de aproximadamente, 9 ppm (m/m). Estes resultados foram obtidos sob as condições de temperatura de 70 °C, 4 g de adsorvente e um tempo de contato 100 minutos. Dentre estas variáveis, a massa de adsorvente foi a que apresentou maior influência no sistema.

Al-Ghouti e colaboradores (2010) utilizaram amostras de carvão ativado comercial com diferentes tamanhos de partículas. O estudo avaliou as propriedades físico-químicas da superfície do carvão ativado. Foram preparados diferentes sistemas variando a concentração inicial de organosulfurados (de 500 a 7000 ppm (m/m)), a massa de adsorvente (0,5, 1, 1,5 e 4 g), a temperatura (25, 35 e 45 °C) e o tamanho da partícula (150-300 µm, 300-500 µm e 500-850 µm). O volume de solução utilizado foi de 20 mL, o tempo de contato máximo foi de 3 dias e a solução utilizada era uma amostra de diesel comercial que foi diluída em n-hexano para as concentrações desejadas. O sistema que apresentou resultados mais satisfatórios foi aquele que operou na faixa de baixas concentrações iniciais de sulfurados

(próximas de 500 ppm (m/m)), 2 g de adsorvente, 20 mL de solução e 25 °C. Neste sistema, aproximadamente 72% de compostos sulfurados foram removidos, apresentando uma concentração final de 140 ppm (m/m). A massa de adsorvente e a temperatura influenciaram a adsorção de enxofre, ao passo que o tamanho da partícula não apresentou efeito expressivo no sistema.

Recentemente, alguns pesquisadores estudaram a influência dos compostos nitrogenados e aromáticos na dessulfurização adsortiva do óleo diesel. Estudos mostraram que a redução dos compostos nitrogenados e/ou aromáticos do óleo diesel aumentou a eficiência de remoção dos compostos sulfurados em processos de dessulfurização adsortiva (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Mochida e seus colaboradores (2004) aprofundaram-se na remoção simultânea de compostos sulfurados e nitrogenados utilizando carvão ativado fibroso como adsorvente em diesel comercial contendo inicialmente, 1200 ppm (m/m) de enxofre e 500 ppm (m/m) de nitrogênio totais. Sano e seus colaboradores (2005) deram continuidade aos trabalhos de Mochida desenvolvendo um processo em que a adsorção é utilizada em duas etapas integradas às unidades convencionais de HDS, sob condições ambientes de temperatura. A primeira etapa da adsorção removeu grande parte dos compostos nitrogenados atingindo um nível de pureza inferior a 60 ppm de nitrogênio total. A remoção dos compostos nitrogenados facilitou a remoção dos compostos sulfurados refratários (como 4,6-DMDBT) nas etapas seguintes, fazendo com que o produto final apresentasse teores de enxofre total inferiores a 10 ppm (m/m). A FIGURA 8 exemplifica o funcionamento do processo.

Kim e colaboradores (2006) estudaram a dessulfurização e desnitrogenação adsortivas de uma amostra sintética de óleo diesel formada por compostos sulfurados (DBT e 4,6-DMDBT), compostos nitrogenados (quinolina e indolina) e compostos aromáticos (naftalenos). A base solvente era representada pelos parafínicos n-decano e n-hexadecano. Ambos os contaminantes apresentavam a mesma concentração inicial molar o que representava aproximadamente, 690 ppm (m/m) de enxofre total, 300 ppm (m/m) de nitrogênio total e 10% (m/m) de aromáticos. Neste procedimento foi avaliada a capacidade adsortiva e a seletividade de três tipos de adsorventes: carvão ativado, alumina ativada e Ni/SiO_2-Al_2O_3. Dentre estes adsorventes, o carvão ativado foi aquele que apresentou maior

capacidade adsortiva para os compostos sulfurados e nitrogenados e melhor seletividade ao 4,6-DMDBT.

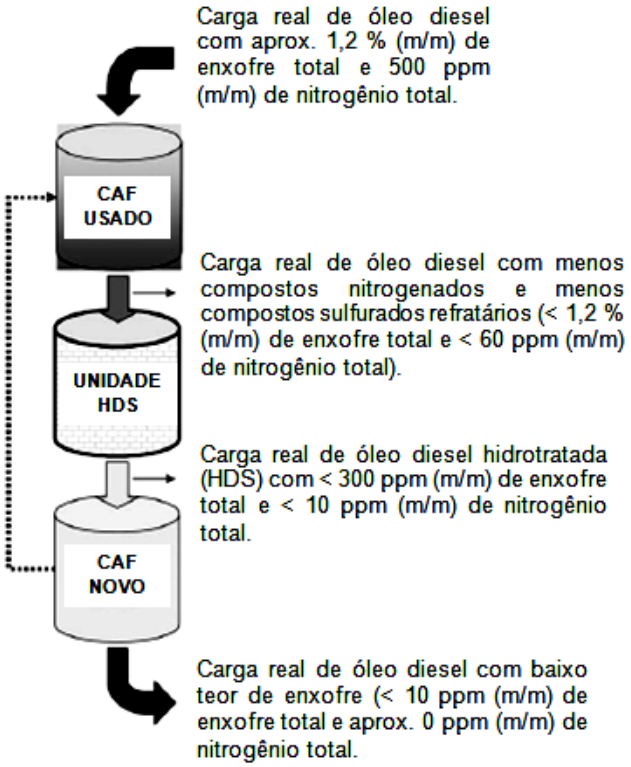


FIGURA 8 – REPRESENTAÇÃO DA DESSULFURIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL ATRAVÉS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM ETAPAS CONSECUTIVAS.
FONTE: Adaptado de (SANO *ET AL.*, 2005).

Almarri e colaboradores (2009) estudaram a adsorção de compostos nitrogenados do óleo diesel em amostras de carvão ativado e amostras de alumina ativada. O objetivo principal do estudo foi avaliar a capacidade adsortiva dos adsorventes e sua seletividade em relação aos compostos aromáticos, sulfurados e nitrogenados. Nos experimentos realizados foram observados: a influência das condições de operação (temperatura e tempo) na capacidade adsortiva das amostras de carvão ativado; o desempenho de diferentes adsorventes na adsorção dos compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos; o efeito das propriedades físico-químicas dos adsorventes na eficiência do processo adsortivo. Como resultado, algumas amostras de carvão ativado apresentaram maior capacidade adsortiva para remoção dos compostos nitrogenados (básicos e não-básicos) em relação às aluminas ativadas, em decorrência da presença de oxigênio como grupo funcional na superfície do adsorvente. Ainda, outras amostras de carvão ativado

foram mais seletivas aos compostos sulfurados (principalmente, 4,6-DMDBT) do que as aluminas ativadas. O trabalho comprova que a utilização de carvão ativado em processos de dessulfurização e/ou desnitrogenação por adsorção é uma técnica promissora.

Wen e colaboradores (2010) elaboraram um estudo completo a respeito da adsorção seletiva de compostos sulfurados do óleo diesel. O objetivo principal foi a avaliação da capacidade adsortiva e seletividade do carvão ativado em relação aos compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel. Na primeira fase do estudo foram consideradas três soluções de óleo diesel sintético: a) Solução 1: solução de diesel sintético contendo dodecano como base solvente e apenas um contaminante sulfurado como, DBT e 4,6-DMDBT ou nitrogenado, como quinolina, indolina e carbazol. Nesta etapa foram preparadas cinco soluções monocomponentes distintas com mesma concentração molar; b) Solução 2: solução de diesel sintético contendo dodecano como base solvente e todos os contaminantes, sulfurados e nitrogenados, ou seja, presença de DBT, 4,6-DMDBT, quinolina, indolina e carbazol com concentrações molares iguais; c) Solução 3: solução de diesel sintético contendo dodecano como base solvente, 40% de compostos aromáticos, 761,6 ppm (m/m) de enxofre proveniente do DBT e 999,9 ppm (m/m) de nitrogênio proveniente da quinolina, indolina e carbazol. Todos os compostos desta solução encontravam-se sob mesmas concentrações molares.

Ao comparar as soluções 1 e 2, Wen e colaboradores (2010) observaram que a adsorção dos compostos sulfurados foi prejudicada pela presença dos compostos nitrogenados. Além disso, o carvão ativado apresentou maior capacidade adsortiva para os compostos nitrogenados. A solução 3 foi utilizada para estudar a adsorção em coluna de leito fixo. Os resultados obtidos nesta etapa mostraram que o carvão ativado apresentou boa seletividade para os compostos sulfurados e nitrogenados.

A segunda fase do estudo de Wen e colaboradores (2010) levou em consideração o estudo adsortivo em óleo diesel comercial com diferentes concentrações iniciais de enxofre e nitrogênio. A análise da influência da temperatura levou à conclusão de que a adsorção do enxofre é influenciada pelo aumento da temperatura, ocasionando um aumento na capacidade adsortiva de compostos sulfurados. Este fator é atribuído pela ocorrência de quimissorções na superfície do adsorvente.

Bu e colaboradores (2011) estudaram a dessulfurização por adsorção do óleo diesel em amostras de carvão ativado comercial e avaliaram a influência dos compostos aromáticos no processo adsortivo de compostos sulfurados. Neste trabalho foram realizados experimentos com solução de diesel sintético e diesel comercial. A formação de ligações π-π (fenômeno conhecido por "complexação π") entre a superfície do adsorvente e os compostos aromáticos mostraram que o carvão ativado é menos seletivo aos compostos sulfurados. Ainda, foi constatado que a adsorção de moléculas como DBT e 4,6-DMDBT depende da quantidade de mesoporos presentes na superfície do adsorvente.

2.8 ADSORVENTES

Geralmente, os adsorventes utilizados nos processos de adsorção são sólidos porosos cujas características superficiais e texturais (principalmente, a porosidade) influenciam diretamente o desempenho cinético e de equilíbrio de adsorção (DO, 2008). Segundo Babich e Moulijn (2003), a eficiência do processo adsortivo é também influenciada pela seletividade, regenerabilidade, durabilidade e resistência mecânica do sólido adsorvente.

É fundamental que o sólido adsorvente possua uma boa capacidade adsortiva e bom comportamento cinético, viabilizando a aplicação da adsorção como processo de separação. Para isso, o adsorvente deve possuir elevada área superficial e elevado volume de microporos e uma quantidade suficiente de meso e/ou macroporos a fim de facilitar o transporte das moléculas de adsorvato (DO, 2008; RUTHVEN, 1984).

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1985) classificou o tamanho dos poros dos sólidos adsorventes com base nos princípios da fisissorção (isoterma de adsorção do nitrogênio), definindo:

a) Microporos: poros com diâmetros inferiores a 2 nm (ou 20 Å);
b) Mesoporos: poros com diâmetros compreendidos entre 2 nm (ou 20 Å) e 50 nm (ou 500 Å);
c) Macroporos: poros com diâmetros superiores a 50 nm (ou 500 Å).

No processo de dessulfurização adsortiva, os adsorventes comercialmente disponíveis e mais utilizados são: carvão ativado, zeólita, alumina ativada e sílica gel

(YANG, 2003; DO, 2008). Dentre todos os tipos de adsorventes, o carvão ativado é bastante empregado em processos de separação por apresentar alta área superficial, volume de poros bem distribuído e alguns grupos funcionais espalhados na superfície que facilitam o processo de adsorção (BANDOSZ, 2006; DO, 2008; YANG, 2003). Segundo Bandosz (2006), os carvões ativados são relativamente baratos, de fácil obtenção e bastante versáteis quanto à sua aplicação. Devido às propriedades químicas superficiais, o carvão ativado não atua apenas como adsorvente, mas também como catalisador para a oxidação de espécies orgânicas e inorgânicas. Além disso, a sua superfície pode ser facilmente modificada e adaptada às aplicações desejadas.

Em função destas características, o carvão ativado vem sendo, recentemente, empregado em processo de dessulfurização adsortiva do óleo diesel. Por este motivo, o presente trabalho selecionou o carvão ativado como o adsorvente a ser utilizado nos procedimentos experimentais. Além disso, um dos fatores que influenciou a escolha do adsorvente foi o fato de o Estado do Paraná ser beneficiado pela presença de regiões carboníferas precursoras do carvão ativado, facilitando a disponibilidade de matéria-prima.

O item 2.8.1 apresentará as principais características do carvão ativado, ressaltando suas propriedades superficiais e algumas técnicas de caracterização.

2.8.1 Carvão Ativado Comercial

Normalmente, o carvão ativado é proveniente da decomposição térmica de materiais carbonosos como a madeira, carvão vegetal, coque de petróleo, ossos, casca de coco e caroço de frutas (RUTHVEN, 1984; YANG, 2003). Esta decomposição térmica é também denominada carbonização, gaseificação ou pirólise. Após a carbonização, o material passa por um processo de ativação. A ativação do carvão pode ser feita com vapor ou gás carbônico, sob altas temperaturas e tem por objetivo remover alguns produtos oriundos da carbonização, como o alcatrão, abrindo e definindo os poros do adsorvente (RUTHVEN, 1984). Existe a ativação química, principalmente destinada a materiais carbonosos de origem lignosa (ex.: madeira). Na ativação química, o material carbonoso é ativado

mediante a altas temperaturas na presença de ativadores tais como: o ácido fosfórico, cloreto de zinco, sulfeto de potássio, entre outros (YANG, 2003).

Segundo Yang (2003), as condições de preparação do carvão ativado, que envolve as etapas de carbonização e ativação devem ser cuidadosamente controladas a fim de obter a estrutura de poro desejada, boa resistência mecânica e distribuição dos poros bem definida. Uma das principais funções da análise da distribuição dos poros do carvão ativado é avaliar a capacidade de dispersão das moléculas de adsorvato no interior do adsorvente (YANG, 2003; RUTHVEN, 1984).

O carvão ativado é composto por estrutura amorfa e microcristalina. Normalmente, a superfície do carvão ativado é apolar. Entretanto pode apresentar características superficiais levemente polares devido à presença de impurezas inorgânicas e grupos funcionais carboxílicos (grupos que possuem o átomo de oxigênio ligado às cadeias carbônicas). Em função disso, os carvões ativados tendem a possuir superfícies hidrofóbicas e organofílicas (RUTHVEN, 1984; YANG, 2003). Ainda, a presença de grupos funcionais na superfície do carvão ativado tais como: carboxila, carbonila, hidroxila, quinona, lactona, entre outros auxilia no processo de adsorção e confere características ácidas ou básicas ao adsorvente (YANG, 2003).

A TABELA 6 apresenta as principais características de um carvão ativado comercial relacionadas a sua porosidade.

TABELA 6 – PROPRIEDADES SUPERFICIAIS RELACIONADAS À POROSIDADE DO CARVÃO ATIVADO.

CRITÉRIO	MICROPORO	MESOPORO	MACROPORO
Diâmetro do poro (nm)	< 2	2 a 50	> 50
Volume do poro ($cm^3\ g^{-1}$)	0,15 a 0,5	0,02 a 0,1	0,2 a 0,5
Área superficial ($m^2\ g^{-1}$)	100 a 1000	10 a 100	0,5 a 2
Densidade da partícula ($g\ cm^{-3}$)		0,6 a 0,9	
Porosidade		0,4 a 0,6	

FONTE: (RUTHVEN, 1984)

Segundo Do (2008), o volume de macroporos não influencia diretamente na eficiência da capacidade adsortiva devido ao fato de sua área superficial ser muito pequena se comparada à área superficial dos microporos. Entretanto, o macroporo contribui para a difusão intramolecular das moléculas de adsorvato. Desta forma, os macroporos podem ser denominados poros de transporte (YANG, 2003).

Segundo Yang (2003), em processos de adsorção envolvendo fase líquida (como a dessulfurização do óleo diesel) é desejável que o carvão ativado apresente estrutura mesoporosa (tamanho de poros iguais ou superiores a 3 nm). A mesoporosidade é necessária para evitar a rápida saturação do carvão ativado, além de facilitar a transferência das moléculas de adsorvatos (YANG, 2003; RUTHVEN, 1984; DO, 2008).

Os microporos possuem elevada força dispersiva que atua nas moléculas de adsorvato promovendo a adsorção destas moléculas no interior do carvão ativado. Ainda, são os microporos que conferem ao carvão ativado eficiência na capacidade adsortiva de determinadas moléculas de adsorvatos (DO, 2008).

2.9 ESTUDO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O estudo de determinação do tempo de equilíbrio de adsorção está associado à cinética de adsorção de um processo sólido-líquido que depende da interação entre o adsorvente e o adsorvato e das condições operacionais do sistema (FERRAZ, 2007).

Quando o sólido adsorvente entra em contato com uma determinada solução, a concentração inicial de contaminante (fase fluida) diminui com o tempo até que se estabeleça o equilíbrio. Em contrapartida, a concentração de contaminante presente no adsorvente (fase sólida) aumenta até um estágio de saturação, podendo-se obter a capacidade máxima de adsorção do sólido adsorvente (NAVARRO, 2007; MAGDALENA, 2010). Desta forma, o tempo de equilíbrio cinético e a capacidade máxima de adsorção do sólido adsorvente poderão ser utilizados em ensaios de coluna de leito fixo a fim de prever modelos matemáticos do comportamento adsortivo e analisar as varáveis que influenciam o processo (FERRAZ, 2007).

A cinética de adsorção (ou o tempo de equilíbrio de adsorção) pode ser influenciada pela temperatura do sistema, pela concentração inicial do adsorvato na solução, pela velocidade de rotação ou agitação, pelas características estruturais, texturais e superficiais do sólido adsorvente e pelas características físico-químicas da solução (MAGDALENA, 2010).

2.10 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

2.10.1 Isotermas de Adsorção

Os dados de equilíbrio são representados por diagramas denominados isotermas que correlacionam a variação da concentração da fase adsorvida na superfície do adsorvente (fase sólida) em equilíbrio com a concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura (NAVARRO, 2007). As isotermas de adsorção permitem avaliar a capacidade adsortiva de diferentes tipos de adsorventes e fornecem uma análise quantitativa do sistema estudado (MAGDALENA, 2010). De acordo com Giles e colaboradores (1960), os modelos apresentados na FIGURA 9 representam as isotermas mais comuns em sistemas adsortivos sólido-líquido.

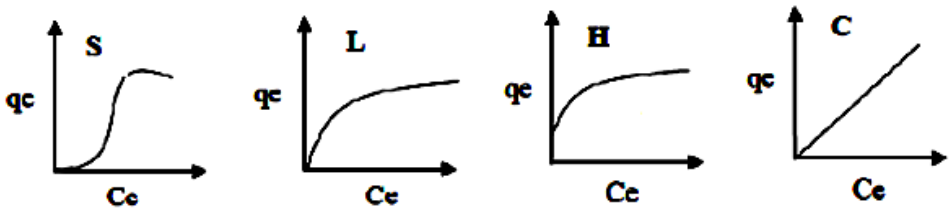


FIGURA 9 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO.
FONTE: (GILES *et al.*, 1960).

As isotermas da figura acima foram nomeadas de acordo com a inclinação inicial. A isoterma do tipo S é denominada “esférica” e indica uma orientação vertical das moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente. O tipo S define um sistema em que a capacidade adsortiva aumenta, à medida que a concentração na fase líquida aumenta (MAGDALENA, 2010; GILES *et al.*, 1960).

A isoterma do tipo L é denominada “Langmuir”, sendo o modelo mais comum em sistemas líquido-sólido. Neste caso, à medida que a concentração da fase líquida aumenta, a fase sólida tende a atingir o equilíbrio em decorrência da diminuição de sítios ativos na superfície do catalisador (MAGDALENA, 2010; GILES *et al.*, 1960).

A isoterma do tipo H é denominada “alta afinidade” e ocorre em sistemas favoráveis à troca iônica. O tipo H indica que o adsorvente apresenta alta afinidade pelas moléculas de adsorvato (MAGDALENA, 2010; GILES *et al.*, 1960).

A isoterma do tipo C é denominada “partição constante”, em que o aumento da concentração de adsorvato é proporcional ao aumento da concentração de moléculas adsorvidas (MAGDALENA, 2010; GILES *et al.*, 1960).

O estudo do equilíbrio é fundamental para avaliar se o processo de adsorção é favorável (ou não) à remoção dos compostos contaminantes de uma determinada fase fluida. O diagrama da FIGURA 10 apresenta os tipos de isotermas de adsorção em: irreversível, extremamente favorável, favorável, linear e não-favorável.

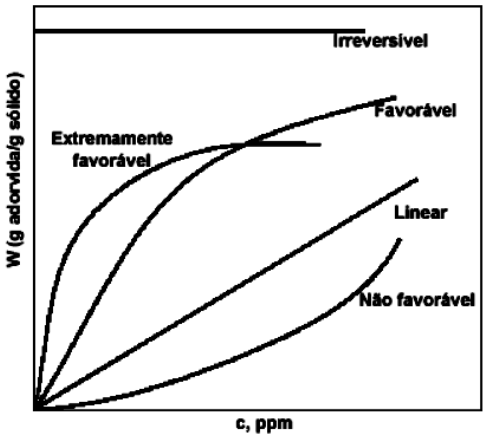


FIGURA 10 – CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.
FONTE: (MCCABE *et al.*, 1993).

As isotermas de formato convexo são favoráveis à remoção de contaminantes da fase fluida em função da alta capacidade de adsorção do sólido adsorvente. Este tipo de isoterma é comum em adsorventes microporosos (MAGDALENA, 2010; GILES *et al.*, 1960).

2.10.2 Modelos de Isotermas de Adsorção

Os modelos de isotermas surgiram com o intuito de obter melhor representatividade do equilíbrio do processo de adsorção. As isotermas são representadas através de muitas equações matemáticas. Algumas equações baseiam-se na relação simplificada de adsorção e dessorção física; outros modelos

equacionais são puramente empíricos e destinam-se a correlacionar os dados experimentais envolvendo poucos parâmetros empíricos (SUZUKI, 1990).

As isotermas mais utilizadas para predizer sistemas de adsorção monocomponente são: a isoterma de Langmuir e a isoterma de Freundlich (NAVARRO, 2007; MAGDALENA, 2010; MUZIC *et al.*, 2010; WEN *et al.*, 2010). Os sistemas monocomponente avaliam a adsorção e a interação de apenas um contaminante com a superfície do sólido adsorvente.

Segundo Do (2008), com a avaliação do equilíbrio de adsorção em sistemas monocomponentes é possível obter informações a respeito do comportamento cinético e de equilíbrio de adsorção em sistemas multicomponentes.

A isoterma de Langmuir (1918) é considerada o modelo teórico mais simples que descreve a adsorção na monocamada de uma superfície ideal de adsorvente. O modelo considera que: a superfície do adsorvente seja homogênea, com energia de adsorção constante ao longo de todos os sítios; a adsorção ocorre em pontos específicos da superfície do adsorvente, ou seja, a superfície apresenta um número finito de sítios; cada sítio pode adsorver apenas uma molécula de adsorvato; não existem interações entre as moléculas adsorvidas de sítios vizinhos. A equação (1) representa a relação entre a fase sólida e a fase líquida no equilíbrio, sendo denominada equação de Langmuir.

$$q_e = q_{mon.} * \frac{K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \tag{1}$$

onde:

C_e (mg L^{-1}) = concentração de equilíbrio da fase líquida;

q_e (mg g^{-1}) = a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de adsorvente;

$q_{mon..}$ (mg g^{-1}) = constante referente à máxima capacidade adsortiva na monocamada do adsorvente;

K_L (L mg^{-1}) = constante de Langmuir, relacionada com as forças de interação entre o adsorvato e o adsorvente.

Linearizando a equação (1), tem-se:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{mon.} * K_L} + \frac{C_e}{q_{mon.}} \tag{2}$$

Os valores de $q_{mon.}$ e K_L representam os coeficientes angular e linear, respectivamente, calculados através da intersecção linear do termo C_e/q_e e o termo C_e . O fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L) pode ser utilizado para expressar algumas características da isoterma de Langmuir relacionadas à adequação do processo de adsorção (equação (3)). Este fator é uma constante adimensional dependente da concentração inicial de adsorvato na fase líquida (C_0 , mg kg^{-1}) e da constante de Langmuir (K_L).

$$R_L = \frac{1}{1+K_L * C_0} \begin{cases} 0 < R_L < 1 = favorável \\ R_L > 1 = desfavorável \\ R_L = 1 = linear \\ R_L = 0 = irreversível \end{cases} \quad (3)$$

A isoterma de Freundlich (1932) é uma das mais antigas equações empíricas utilizadas para descrever o equilíbrio de processos adsortivos envolvendo líquidos. Mais precisamente, o modelo proposto por Freundlich é bastante aplicável a sistemas de adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado, como a dessulfurização adsortiva do óleo diesel (DO, 2008; MUZIC *et al.*, 2010).

Segundo Mccabe e colaboradores (1993), a equação de Freundlich apresenta boa representatividade para sistemas adsortivos sólido-líquido e considera que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas. Além disso, este modelo considera que a capacidade adsortiva tende ao infinito à medida que a concentração da fase líquida aumenta (SUZUKI, 1990). Por esta razão, a isoterma de Freundlich ajusta-se bem em faixas estreitas de concentrações. A equação (4) representa o modelo de isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_F * (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

onde:

n = constante empírica referente à intensidade de adsorção

K_F ((mg g^{-1}).(L mg^{-1})$^{1/n}$) = constante de equilíbrio de Freundlich

Linearizando a equação (4), tem-se:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} * \ln(C_e) \quad (5)$$

Os valores de n e K_L representam os coeficientes angular e linear, respectivamente, calculados através da intersecção linear do termo $\ln(q_e)$ e o termo $\ln(C_e)$. Para que o modelo de Freundlich seja favorável, o coeficiente de intensidade deve estar compreendido entre 1 < n < 10.

2.11 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA

Tendo em vista a dificuldade de remoção de alguns compostos sulfurados do óleo diesel nas unidades convencionais de Hidrodessulfurização e consequentemente, a dificuldade na obtenção de combustíveis com baixos teores de enxofre, este trabalho propôs-se a avaliar a remoção dos compostos sulfurados do óleo diesel através da técnica de Dessulfurização por Adsorção em Carvão Ativado. Com o intuito de promover a melhoria da qualidade do ar nos grandes centros urbanos, esta técnica foi escolhida por apresentar-se bastante promissora na remoção dos compostos sulfurados, além de apresentar facilidade de operação (temperatura e pressão ambientes), baixo consumo energético, disponibilidade e baixo custo da matéria-prima precursora do carvão ativado.

Algumas técnicas de caracterização física das amostras de carvão foram utilizadas como ponto de partida para o desenvolvimento deste trabalho, assim como alguns conceitos para a avaliação do comportamento adsortivo destas amostras. Ressalta-se que os adsorventes a serem estudados possuem características próprias, ainda não observadas na literatura.

Desta forma, o presente trabalho torna-se promissor no desenvolvimento de um processo que possa ser utilizado industrialmente e assim, contribuir para o avanço científico da adsorção como um processo importante na indústria petroquímica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O capítulo 3 tem por objetivo descrever a metodologia e os equipamentos utilizados na realização da etapa experimental e analítica deste trabalho.

O presente trabalho está inserido em um projeto de pesquisa cujo tema principal é a **Dessulfurização Adsortiva do Óleo Diesel em Carvão Ativado**. Este projeto de pesquisa apresenta resumidamente, três principais fases de execução. A primeira fase foi concluída em fevereiro de 2011 e consistiu na caracterização química, física e estrutural de amostras de carvão ativado comercial, com e sem modificação superficial; e no desenvolvimento de uma técnica de impregnação destes carvões com cloreto de cobre (PEREIRA, 2011). Os resultados de caracterização das amostras de carvão ativado foram utilizados nas etapas seguintes do projeto de pesquisa.

A segunda fase do projeto, tema do presente trabalho, compreende o estudo cinético e de equilíbrio de adsorção em batelada, através da utilização de amostras de óleo diesel comercial e sintético em carvão ativado. O levantamento das curvas cinéticas e de equilíbrio tem o objetivo de auxiliar na compreensão do fenômeno de adsorção e na identificação de mecanismos e/ou modelos capazes de prever este fenômeno. Ainda nesta fase, o procedimento experimental consiste em estudar a seletividade e a capacidade adsortiva das amostras de carvão ativado em relação aos compostos sulfurados, na presença do efeito inibidor dos compostos nitrogenados.

Por fim, a terceira fase do projeto de pesquisa compreenderá o estudo da dessulfurização por adsorção do óleo diesel em uma coluna de leito fixo e a avaliação da capacidade de regeneração das amostras de carvão ativado.

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, sob a orientação do Professor Doutor Carlos Itsuo Yamamoto e coorientação do Professor Doutor Marcos Rogério Mafra.

3.1 ADSORVATOS, ADSORVENTES E SOLVENTES

3.1.1 Adsorvatos

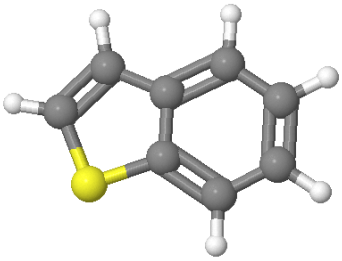
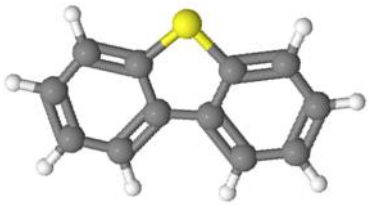
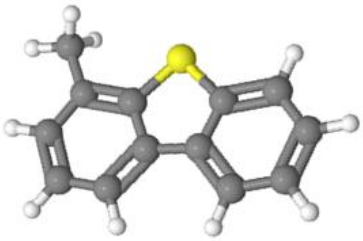
Segundo Yang (2003), a composição dos combustíveis depende das características do óleo cru e das condições de refino do petróleo. Através da utilização de metodologias analíticas (espectroscopia por fluorescência de raios X e/ou cromatografia gasosa equipada com detectores seletivos ao enxofre), os principais grupos de compostos sulfurados refratários identificados no óleo diesel foram os benzotiofenos e dibenzotiofenos e seus derivados alquilados (STANISLAUS *et al.*, 2010; YANG, 2003; KIM *et al.*, 2006; SONG e MA, 2003).

Ma e colaboradores (1994), observaram que dentre os grupos sulfurados refratários identificados, os dibenzotiofenos alquilados, como 4-metildibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno, encontravam-se em maior concentração nas frações de óleo diesel analisadas. Por serem pouco reativos aos processos de hidrodessulfurização convencionais, os derivados alquilados (ou metilados) do dibenzotiofeno tornaram-se foco de estudo de muitos grupos de pesquisa (BANDOSZ, 2006).

Os compostos sulfurados refratários escolhidos para representar as substâncias a serem removidas (adsorvatos) das soluções de óleo diesel sintético são apresentados na TABELA 7. Estes compostos foram adquiridos da marca Sigma-Aldrich/Fluka, apresentando um nível de pureza de 95 a 99%.

Os compostos sulfurados da TABELA 7 foram utilizados para o estudo da seletividade de uma amostra de carvão ativado selecionada. O dibenzotiofeno (DBT) foi utilizado como principal adsorvato nas soluções sintéticas de óleo diesel para o estudo cinético e de equilíbrio de adsorção em batelada. Já o benzotiofeno (BT) foi selecionado para o estudo comparativo de adsorção.

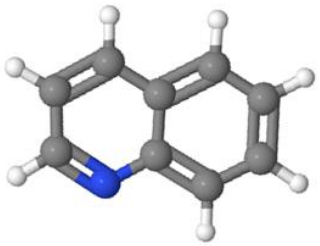
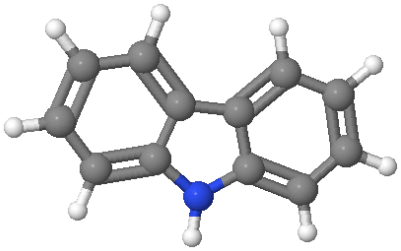
TABELA 7 – ESTRUTURA MOLECULAR E PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BENZOTIOFENO, DIBENZOTIOFENO, 4-METILDIBENZOTIOFENO E 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO.

ESTRUTURA MOLECULAR	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
 Benzotiofeno (C_8H_6S)	Massa Molar: 134,20 g mol^{-1} Ponto de Ebulição: 221 a 222 ºC Ponto de Fusão: 30 a 33 ºC Densidade relativa (água=1): 1,149 Solubilidade em água (25 ºC): 0,13 g L^{-1} $ºC^{-1}$ Pressão de vapor, kPa a 20 ºC: 1,33 kPa Ponto de fulgor: 91 ºC Temperatura de ignição: 510 ºC
 Dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$)	Massa Molar: 184,26 g mol^{-1} Ponto de Ebulição: 332 a 333 ºC Ponto de Fusão: 97 a 100 ºC Densidade relativa (água=1): 1,350 Solubilidade em água (25 ºC): 0,0015 g L^{-1} $ºC^{-1}$ Ponto de fulgor: 170 ºC Temperatura de ignição: > 450 ºC
 4-Metil-Dibenzotiofeno ($C_{13}H_{10}S$)	Massa Molar: 198,28 g mol^{-1} Ponto de Ebulição: 298 ºC Ponto de Fusão: 64 a 68 ºC Densidade relativa (água=1): 1,145
4,6-Dimetil-Dibenzotiofeno ($C_{14}H_{21}S$)	Massa Molar: 212,31 g mol^{-1} Ponto de Fusão: 153 a 157 ºC Densidade relativa (água=1): 1,120

FONTE: Adaptado de MERCK CHEMICALS, 2011; SIGMA ALDRICH, 2011; CHEMICAL COMPOUNDS DATABASE, 2011.

Segundo alguns pesquisadores como Almarri (2009), Wen (2010), Stanislaus (2010) e seus respectivos colaboradores, os compostos nitrogenados presentes no óleo diesel atuam como agentes inibidores na remoção dos compostos sulfurados. Por este motivo, os compostos nitrogenados (TABELA 8) foram utilizados para o estudo da seletividade de uma amostra de carvão ativado.

TABELA 8 – ESTRUTURA MOLECULAR E PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA QUINOLINA E DO CARBAZOL.

ESTRUTURA MOLECULAR	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
 Quinolina (C_9H_7N)	Massa Molar: 129,16 g mol^{-1} Ponto de Ebulição: 237 ºC Ponto de Fusão: -17 A -13 ºC Densidade relativa (água=1): 1,093 Solubilidade em água (20 ºC): 6 g L^{-1} $ºC^{-1}$ Pressão de vapor, kPa a 20 ºC: 0,09 kPa Ponto de fulgor: 107 ºC Temperatura de ignição: 480 ºC
 Carbazol ($C_{12}H_9N$)	Massa Molar: 167,21 g mol^{-1} Ponto de Ebulição: 355 ºC Ponto de Fusão: 243 a 246 ºC Densidade relativa (água=1): 1,301 Solubilidade em água (20 ºC): 0,1 g L^{-1} $ºC^{-1}$ Ponto de fulgor: 220 ºC

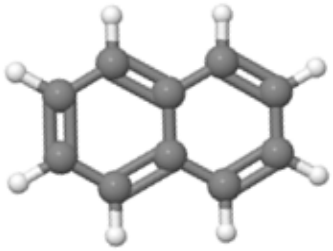
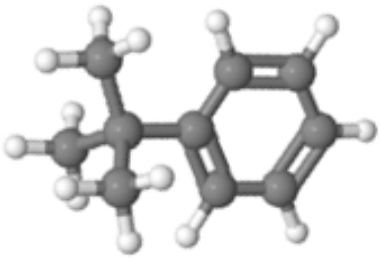
FONTE: Adaptado de MERCK CHEMICALS, 2011; SIGMA ALDRICH, 2011; CHEMICAL COMPOUNDS DATABASE, 2011.

A quinolina foi selecionada para representar o grupo dos compostos nitrogenados básicos e o carbazol foi selecionado para representar o grupo dos compostos nitrogenados não-básicos. Apesar dos compostos nitrogenados básicos encontrarem-se em concentrações inferiores nas frações de óleo diesel, eles possuem um efeito inibidor mais expressivo que o grupo dos compostos não-básicos (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Os compostos nitrogenados também foram adquiridos da marca Sigma-Aldrich/Fluka, apresentando um nível de pureza de 95 a 98%.

Os compostos aromáticos (TABELA 9) também foram utilizados no estudo de seletividade. Apesar de apresentarem um efeito inibidor menos expressivo que os compostos nitrogenados, a presença dos compostos aromáticos dificulta a remoção dos compostos sulfurados (STANISLAUS *et al.*, 2010). Os compostos aromáticos foram adquiridos da marca Sigma-Aldrich, apresentando um nível de pureza de 97 a 99%.

TABELA 9 – ESTRUTURA MOLECULAR E PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO NAFTALENO E DO TERT-BUTILBENZENO.

ESTRUTURA MOLECULAR	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
 Naftaleno ($C_{10}H_8$)	Massa Molar: 128,17 g mol^{-1} Ponto de Ebulição: 218 ºC Ponto de Fusão: 78 A 82 ºC Densidade relativa (água=1): 1,15 Solubilidade em água (25 ºC): 0,03 g L^{-1} $ºC^{-1}$ Pressão de vapor, kPa a 20 ºC: 0,08 kPa Ponto de fulgor: 80 ºC Temperatura de ignição: 540 ºC
 Tert-butilbenzeno ($C_{10}H_{14}$)	Massa Molar: 134,22 g mol^{-1} Ponto de Ebulição: 64 ºC (27 kPa) Ponto de Fusão: - 58 ºC Densidade relativa (água=1): 0,87 Solubilidade em água (25 ºC): 29,5 mg L^{-1} $ºC^{-1}$ Pressão de vapor, kPa a 13 ºC: 1,13 kPa Ponto de fulgor: 44 ºC Temperatura de ignição: 445 ºC

FONTE: Adaptado de MERCK CHEMICALS, 2011; SIGMA ALDRICH, 2011; CHEMICAL COMPOUNDS DATABASE, 2011.

3.1.2 Adsorventes

As amostras de carvão ativado utilizadas na etapa experimental deste trabalho foram fornecidas por empresas paranaenses de catalisadores que atuam como parceiras no desenvolvimento do projeto. A Fábrica Brasileira de Catalisadores Ltda (FBC), localizada na cidade de Contenda, Região Metropolitana de Curitiba forneceu seis amostras de carvão, sendo três delas provenientes da casca do coco de babaçu e três provenientes do pinho. As Indústrias Químicas Carbomafra S.A., localizada na região industrial de Curitiba forneceram duas amostras de carvão provenientes da casca do coco de babaçu, sendo que uma delas foi impregnada com cobre. Todas as amostras foram ativadas fisicamente com vapor d`água mediante a altas temperaturas. Esta etapa de ativação foi realizada pelos próprios fabricantes e é fundamental para a definição da distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado (YANG, 2003).

A TABELA 10 apresenta informações a respeito da matéria-prima precursora, aparência e os respectivos fornecedores de cada amostra de carvão

ativado. As amostras foram renomeadas para facilitar a identificação e o manuseio nas etapas experimentais.

TABELA 10 - AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

NOMENCLATURA ADOTADA	FORNECEDOR	APARÊNCIA	MATÉRIA-PRIMA PRECURSORA
CAC1	FBC	Granulado	Casca de Coco
CAC2	FBC	Granulado	Casca de Coco
CAC3	FBC	Granulado	Casca de Coco
CAP4	FBC	Granulado	Pinho
CAP5	FBC	Granulado	Pinho
CAPP6	FBC	Pulverizado	Pinho
CAC7	CARBOMAFRA	Granulado	Casca de Coco
CACI8	CARBOMAFRA	Granulado impregnado com cobre	Casca de Coco

FONTE: FBC E CARBOMAFRA.

A TABELA 11 apresenta algumas características e propriedades cedidas pelos fornecedores como: granulometria, número de iodo, teor de melaço, teor de cinzas, teor de dureza e densidade aparente.

TABELA 11 – CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO CEDIDAS PELOS FORNECEDORES.

AMOSTRA	FAIXA GRANULOMÉTRICA (mm)	ÍNDICE DE IODO (mgI_2)	TEOR DE MELAÇO (%)	TEOR DE CINZAS (%)	TEOR DE DUREZA (%)	DENSIDADE APARENTE ($g\ cm^{-3}$)
CAC1	1,68x0,420	809	15	10,8	94	0,50
CAC2	1,68x0,420	919	25	11,3	93	0,47
CAC3	1,68x0,841	1005	55	17,9	88	0,43
CAP4	0,841x0,297	754	55	6,8	92	0,41
CAP5	1,68x0,707	801	75	7,6	91	0,37
CAPP6	0,037	1003	90	8,9	-	0,41
CAC7	1,68x0,420	850	-	10,0	90	0,50
CACI8	1,68x0,420	-	-	-	-	0,53-0,63

FONTE: FBC E CARBOMAFRA.

O pH (~ 10) das amostras de carvão ativado é considerado básico ou alcalino e o teor de umidade das amostras varia de 3,5 a 6,0%. O número de iodo é determinado pelo método ASTM D4607-4, sendo considerada uma propriedade correlacionada à área superficial de poros superiores a 10 Å ou 1 nm (microporos). O número de iodo é aproximadamente igual ao volume total de poros do adsorvente (YANG, 2003). O teor de melaço é uma propriedade correlacionada à área superficial de poros superiores a 29 Å ou aproximadamente, 3 nm (mesoporos). Este número é uma boa indicação da presença de mesoporos e/ou macroporos na superfície do adsorvente (YANG, 2003).

3.1.2.1 Caracterização das Amostras de Carvão Ativado

A caracterização está relacionada à determinação das propriedades estruturais e superficiais do carvão ativado tais como: área superficial, porosidade (ou volume de poros), estrutura da superfície, tamanho e forma do poro. Além disso, é possível determinar a composição interna dos poros a fim de avaliar a natureza das fases do adsorvente (amorfa ou cristalina); e a composição externa (ou da superfície) possibilitando a identificação dos sítios ativos (ERTL *et al.*, 2008; SILVA, 2008b). As técnicas utilizadas na etapa de caracterização das amostras de carvão ativado são citadas na TABELA 12. No entanto, esta etapa de caracterização não foi realizada neste presente trabalho, tendo sido, portanto concluída e realizada na primeira fase do projeto (como descrito anteriormente).

TABELA 12 – ALGUMAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE UM SÓLIDO ADSORVENTE.

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	PROPRIEDADES AVALIADAS
Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)	Natureza e estrutura cristalina dos adsorventes. Mais precisamente, análise da microestrutura.
Fluorescência de Raios X (FRX)	Composição química.
Difração de Raios X (DRX)	Natureza e estrutura cristalina dos adsorventes.
Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	Estrutura e composição química superficial. Permite a identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente.
Método B.E.T (Método Brunauer-Emmett-Teller)	Área específica superficial, tamanho e volume dos poros.

FONTE: Adaptado de (SILVA, 2008)

Para este presente trabalho foram considerados apenas os resultados de caracterização de maior relevância, estando estes relacionados às características texturais das amostras de carvão ativado. As informações apresentadas na TABELA 13 referem-se às características texturais das amostras de carvão ativado.

TABELA 13 – CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO.

AMOSTRA	ÁREA BET ($m^2\ g^{-1}$)	ÁREA DE MICROPOROS ($m^2\ g^{-1}$)	VOLUME DE MICROPOROS ($cm^3\ g^{-1}$)	DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS (nm)
CAC1	665,1	618,6	0,3157	2,23
CAC2	727,8	665,0	0,3397	2,23
CAC3	783,9	698,4	0,3550	2,31
CAP4	557,4	499,2	0,2565	2,33
CAP5	650,7	565,4	0,2877	2,44
CAPP6	782,2	588,9	0,3000	2,87
CAC7	694,7	651,7	0,3060	2,20
CACI8	649,9	619,0	0,3132	2,17

FONTE: (PEREIRA, 2011).

Ao comparar estas características com as encontradas na literatura (TABELA 6 do item 2.7.1) observa-se que as amostras possuem características microporosas, quanto ao volume dos poros (0,15 a 0,50 $cm^3\ g^{-1}$) e área superficial (100 a 1000 $m^2\ g^{-1}$); e mesoporosas, quanto ao diâmetro dos poros (20 a 500 Å).

A comprovação da mesoporosidade é alcançada através dos resultados de testes realizados como a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e o método de B.J.H (Barret, Joyner e Halenda – 1951). Dentre as amostras de carvão ativado, a CAC3 apresentou maior área superficial BET, maior área de microporos e maior volume de microporos.

3.1.3 Solventes

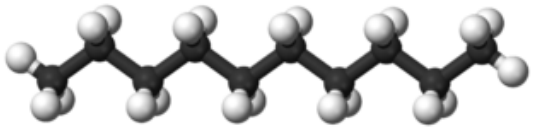
O óleo diesel sintético é uma solução modelo menos complexa, composta pelos principais contaminantes sulfurados, nitrogenados e aromáticos do óleo diesel comercial, sendo utilizado em procedimentos experimentais para simular o comportamento de uma solução real.

O solvente escolhido para representar o grupo dos parafínicos e a base da solução do óleo diesel sintético foi o n-decano anidro (marca Sigma-Aldrich, com pureza > 99%).

A TABELA 14 apresenta a estrutura molecular e as principais propriedades físico-químicas deste solvente.

Segundo alguns estudos de dessulfurização adsortiva realizados com óleo diesel sintético, como Kim (2006) e Zhou (2006) e seus respectivos colaboradores, a base solvente da solução modelo é composta por aproximadamente 44% de parafínicos (ou alcanos).

TABELA 14 – ESTRUTURA MOLECULAR E PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO N-DECANO.

ESTRUTURA MOLECULAR	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
 n-Decano ($C_{10}H_{22}$ / $CH_3(CH_2)_8CH_3$)	Massa Molar: 142,28 g mol^{-1} Ponto de Ebulição: 174 ºC Ponto de Fusão: -30 ºC Densidade relativa a 25 ºC (água=1): 0,73 Solubilidade em água a 25 ºC: 0,00005 g L^{-1} $ºC^{-1}$ Pressão de vapor, kPa a 16,5 ºC: 1,3 kPa Ponto de fulgor: 54 ºC Temperatura de ignição: 210 ºC

FONTE: Adaptado de MERCK CHEMICALS, 2012; SIGMA ALDRICH, 2012; CHEMICAL COMPOUNDS DATABASE, 2012.

A amostra de óleo diesel comercial utilizada neste trabalho foi cedida pela Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR – PETROBRAS). Esta amostra foi coletada após a unidade de HDS, na campanha de óleo diesel metropolitano S500 (500 ppm (m/m) de enxofre total) e caracterizada no LACAUTets, segundo as normas da ASTM (do inglês American Society for Testing and Materials), CEN (do francês Comitté Européen de Normalisation) e ABNT/NBR (Associação Brasileira de Normas Técnicas); e com base na Resolução da ANP vigente nº 65 de 2011.

Os aditivos necessários para compor o combustível e o teor de biodiesel exigido pela legislação não foram adicionados na amostra de óleo diesel comercial utilizada na etapa experimental.

A TABELA 15 apresenta as principais propriedades físico-químicas da amostra de óleo diesel S500.

TABELA 15 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA AMOSTRA DE ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500.

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR LIMITE (RESOLUÇÃO ANP Nº 65 DE 2011)	RESULTADO	MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO ADOTADO
		S500	S500	S500
Índice de Cetano	-	45 mín.	42,2	ASTM: D4737
Número de Cetano	-	42 mín.	51,1	ASTM: D6890
Teor de Biodiesel	% vol.	-	0,0	EN: 14078
Cor ASMT	-	3,0 máx.	L 1,5	ASTM: D1500
Massa específica a 20 °C	$kg\ m^{-3}$	820 a 865	829,7	ASTM: D4052
Enxofre Total	$mg\ kg^{-1}$	500 máx.	430	ASTM: D4294
Ponto de Fulgor	°C	38,0 mín.	42,5	ASTM: D93
Viscosidade a 40 °C	$mm^2\ s^{-1}$	2,0 a 5,0	2,5859	NBR: 10441
Destilação – Ponto inicial de ebulição	°C	Anotar	133,2	ASTM: D86
Destilação – 10% recuperado	°C	Anotar	170,2	ASTM: D86
Destilação – 50% recuperado	°C	245,0 a 310,0	250,3	ASTM: D86
Destilação – 85% recuperado	°C	360,0 máx.	331,3	ASTM: D86
Destilação – 90% recuperado	°C	Anotar	350,7	ASTM: D86
Destilação – Ponto final de ebulição	°C	Anotar	389,0	ASTM: D86

FONTE: LACAUT/UFPR.

3.2 EQUIPAMENTOS

3.2.1 Analisador de Enxofre e Nitrogênio

O analisador de traços de enxofre e nitrogênio (FIGURA 11) da marca **ELEMENTAR**, modelo **TRACE SN CUBE** foi utilizado na análise quantitativa das amostras de óleo diesel sintético e comercial, para determinação da concentração de enxofre e nitrogênio totais, antes e após a adsorção em carvão ativado.

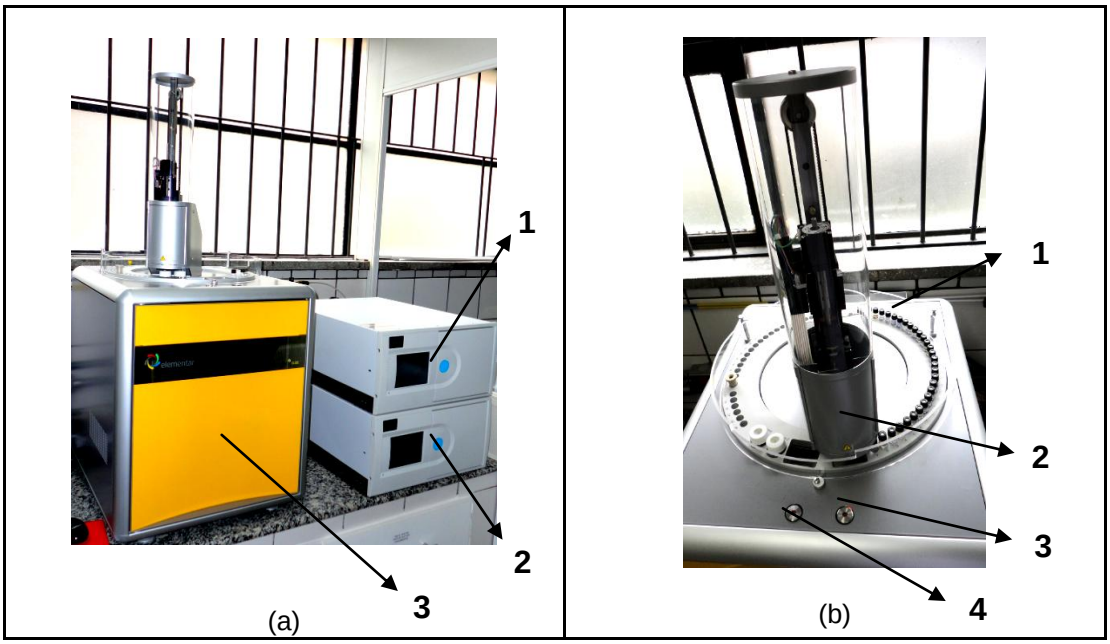


FIGURA 11 – ANALISADOR TRACE SN CUBE DA MARCA ELEMENTAR

(a) Equipamento Trace SN Cube (1- Detector de enxofre; 2- Detector de nitrogênio; 3- Forno. (b) Visão superior do equipamento (1- Porta amostras tipo carrossel para 50 amostras líquidas contidas em vials de 2 mL; 2- Unidade de amostragem líquida automática; 3- Injetor manual e tubo de combustão do enxofre; 4- Injetor manual e tubo de combustão do nitrogênio.
FONTE: LACAUT/UFPR

A análise dos compostos sulfurados e nitrogenados é feita mediante a injeção das amostras líquidas em tubos catalíticos de combustão na presença de gases como ar sintético (para o enxofre) e mistura de argônio e oxigênio (para o nitrogênio) e altas temperaturas (1150 °C). Os detectores de enxofre e nitrogênio e suas respectivas câmaras de combustão estão acoplados a um mesmo analisador, o que permite manter as mesmas condições de operação para ambos os sistemas. Ainda, a combustão das amostras líquidas é completa.

O equipamento possui um limite de detecção de até 10 partes por bilhão (ppb) para o enxofre e 30 partes por bilhão (ppb) para o nitrogênio. O detector de enxofre opera por Fluorescência UV e o detector de nitrogênio opera por Quimiluminescência. O volume de injeção máximo é de 80 µL para o enxofre e de 40 µL para o nitrogênio. O tempo de análise é de aproximadamente 6 minutos por amostrada injetada.

O sistema de instrumentação e operação é controlado por um computador Windows® com alta capacidade de armazenamento de dados e software de funções estatísticas para interpretação dos resultados.

O analisador Trace SN Cube está padronizado pelo CEN (do francês Comitté Européen de Normalisation) e opera em conformidade com os métodos: ASTM D 6920, ASTM D 4629, **ASTM D5453**, ASTM D6667, DIN ISO 51444, ASTM D6069, DIN ISO 20846.

3.2.2 Cromatógrafo gasoso

O cromatógrafo gasoso (FIGURA 12) da marca **VARIAN**, modelo **450 GC** equipado com o detector de ionização de chama (DIC) apresenta sensibilidade para o enxofre, nitrogênio e aromáticos. Este equipamento foi utilizado para detectar qualitativamente os compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos de uma amostra sintética de óleo diesel, antes e depois da adsorção em carvão ativado.

FIGURA 12 – CROMATÓGRAFO GASOSO DA MARCA VARIAN MODELO 450 GC.
FONTE: LACAUT/UFPR

A coluna utilizada foi uma coluna capilar apolar de 0,32 mm de diâmetro interno e 30 m de comprimento. A temperatura do injetor foi de 200 ºC com "*split*" na razão 1:20. O gás de arraste utilizado foi o gás Hélio apresentando um fluxo de 2 mL/min. A temperatura do detector DIC foi de 300 ºC, sendo que a programação de temperatura do forno é iniciada em 180 ºC, permanecendo por 3 minutos, apresentando uma elevação de temperatura a 300 ºC na razão de 10 ºC por minuto, permanecendo por 7 minutos. O tempo total de corrida foi de 22 minutos.

3.2.3 Incubadora Tipo Shaker

A câmara Incubadora Tipo Shaker (FIGURA 13) da marca **MARCONI**, modelo **MA 410** é um equipamento de bancada aplicável a testes que necessitem de agitação orbital constante e temperatura controlada. Por este motivo, este equipamento foi utilizado na realização de todos os experimentos de adsorção.

O equipamento possui um controlador de temperatura microprocessado PID com sensibilidade de 0,1 ºC e opera em uma faixa que varia de +7 a 70 ºC. A velocidade de agitação varia de 30 a 240 rotações por minuto (rpm). A plataforma e garras são fabricadas em aço inox AISI304, com lugar para 20 erlenmeyers de até 250 mL.

FIGURA 13 – INCUBADORA TIPO SHAKER DA MARCA MARCONI, MODELO MA 410.
FONTE: LACAUT/UFPR.

3.2.4 Balança Analítica

A balança analítica calibrada (FIGURA 14) da marca **PRECISA**, modelo **XB220A** foi utilizada para a pesagem de todas as amostras de carvão ativado e no preparo das soluções, através da pesagem de reagentes e adsorvatos. O limite de operação do equipamento varia de 0,01 a 200 g, apresentando um nível de precisão de ± 0,0001 g.

FIGURA 14 – BALANÇA ANALÍTICA DA MARCA PRECISA, MODELO XB220A.
FONTE: LACAUT/UFPR

3.2.5 Estufa de Aquecimento

A estufa de aquecimento (FIGURA 15) da marca **MARCONI**, modelo **MA-035/1** foi utilizada para o condicionamento das amostras de carvão ativado e para secagem de vidraria.

FIGURA 15 – ESTUFA DE AQUECIMENTO DA MARCA MARCONI, MODELO MA 035/1.
FONTE: LACAUT/UFPR.

É um equipamento que possui um sistema de circulação/renovação de ar através de ventoinhas. Ainda, possui um controlador de temperatura microprocessado, com indicação digital e precisão de ±1,0 ºC. A faixa de operação de temperatura varia de + 7 até 200 ºC.

3.3 PROCEDIMENTOS PADRÕES A TODOS OS EXPERIMENTOS

Antes de iniciar os procedimentos experimentais propriamente ditos, todas as amostras de carvão ativado foram submetidas a um processo de secagem em estufa de aquecimento, por 12 horas a uma temperatura de 130 °C. O objetivo desta etapa é remover a umidade presente nos poros dos carvões, contribuindo com a melhoria do desempenho no processo adsortivo. As amostras secas foram mantidas em um dessecador de vidro, por um período aproximado de 2 horas para que pudessem ser resfriadas e então, colocadas em contato com a solução de óleo diesel.

Simultaneamente, as soluções de óleo diesel (sejam elas sintéticas ou comerciais) eram ambientadas na Incubadora tipo Shaker, por aproximadamente 1 hora a uma temperatura de operação (40 ou 70 °C), sem agitação. Um pequeno volume desta solução ambientada foi coletado, adicionado em um vial de vidro de 2 mL e armazenado em geladeira para posterior leitura no analisador TRACE SN CUBE. Esta amostra padrão (ou também denominada “branco”) refere-se à concentração inicial de enxofre e/ou nitrogênio totais presentes no óleo diesel. Esta etapa tem o intuito de possibilitar a comparação dos dados obtidos antes e depois da adsorção em carvão ativado.

Com as amostras de carvão secas e resfriadas inicia-se o processo de pesagem (2,0 g de carvão ativado) em um erlenmeyer de vidro de 75 mL (FIGURA 16-a), com o auxílio de uma balança analítica calibrada. A solução de óleo diesel (20 mL de solução), previamente ambientada é colocada em contato com a amostra de carvão através da utilização de uma pipeta volumétrica de vidro de 20 mL. No momento em que se termina de adicionar os 20 mL de solução no erlenmeyer, fecha-se o recipiente e inicia-se a contagem do tempo de contato. A mistura é rapidamente levada para a Incubadora tipo Shaker, previamente estabilizada na temperatura de operação (40 ou 70 °C), sob agitação constante de 150 rpm.

O procedimento descrito é conhecido como método do banho finito ou método de imersão em volume finito. Este método consiste em colocar uma massa conhecida de adsorvente em contato com uma solução, de massa e composição conhecidas, contendo os componentes a serem adsorvidos (adsorvatos), em um recipiente fechado com agitação e temperatura constantes. A concentração de adsorvato diminui com o tempo até atingir o equilíbrio, ou seja, até que o adsorvente esteja saturado, sendo possível a obtenção da capacidade adsortiva final de adsorvato na fase sólida. Admitindo que a adsorção na superfície do adsorvente é influenciada apenas pelos compostos a serem removidos, a capacidade adsortiva de adsorvato na fase sólida pode ser obtida por um simples balanço de massa entre a condição inicial e final. A precisão do método do banho finito depende da qualidade do método analítico. Desta forma, utilizou-se um equipamento de traços com alta sensibilidade e capacidade de detecção ao enxofre e nitrogênio (descrito no item 3.2.3).

As amostragens foram realizadas com o auxílio de uma seringa de vidro (FIGURA 16-b) e porta filtro descartável da marca Millipore (FIGURA 16-c). O volume amostrado foi depositado em frasco de vidro de 2 mL (FIGURA 16-d), identificado e armazenado em geladeira para posterior leitura no analisador TRACE SN CUBE.

A FIGURA 16 apresenta as vidrarias e consumíveis utilizados no estudo de adsorção.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 16 – VIDRARIAS E CONSUMÍVEIS UTILIZADOS NO ESTUDO DE ADSORÇÃO

(a) Erlenmeyer de vidro de 75 mL fabricado para o projeto de adsorção comporta um volume máximo de 50 mL. (b) Seringa de vidro de 3 mL utilizada para amostragem. (c) Membrana filtrante descartável da marca Millipore. (d) Frasco de vidro de 2 mL.
FONTE: LACAUT/UFPR

Com o intuito de observar a influência da temperatura na adsorção dos compostos sulfurados e/ou nitrogenados foram adotadas duas faixas de temperatura, de 40 °C e 70 °C, em todos os experimentos realizados neste trabalho. A temperatura de 40 °C foi escolhida por ser uma temperatura relativamente próxima da temperatura ambiente e possibilitar a comparação com os resultados encontrados na literatura, visto que a maioria dos pesquisadores utilizaram faixas de temperatura próximas a 40 °C. Já a temperatura de 70 °C foi escolhida para permitir a avaliação do comportamento do sistema adsortivo perante a variação de temperatura e fornecer dados de equilíbrio e cinéticos que possam futuramente, ser utilizados no estudo em coluna de adsorção de leito fixo.

A agitação (150 rpm), o volume de solução (20 mL) e a massa de adsorvente (2,0 g) foram mantidos constantes em todos os experimentos, com exceção dos testes relacionados ao estudo do equilíbrio de adsorção com óleo diesel S500, em que houve variação da massa de adsorvente.

Para auxiliar na discussão dos resultados, a carga de óleo diesel comercial S500 foi denominada sistema multicomponente e a solução sintética de óleo diesel foi denominada sistema monocomponente. Os procedimentos experimentais realizados serão descritos com detalhes nos itens a seguir.

3.4 ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500

Os ensaios preliminares com óleo diesel S500 foram baseados no método do banho finito (descrito no item 3.3) e realizados com o intuito de se conhecer o desempenho e o comportamento das oito amostras de carvão ativado comercial (CAC1, CAC2, CAC3, CAP4, CAP5, CAPP6, CAC7 e CACI8), perante um sistema real multicomponente.

Após a secagem dos adsorventes e ambientação da carga real de óleo diesel, uma batelada foi realizada para cada amostra de carvão ativado nas proporções de 2,0 g de carvão para 20 mL de óleo diesel comercial S500, nas temperaturas de 40 e 70 °C, durante 120 horas, sob agitação constante. O tempo de contato de 120 horas foi estabelecido com o objetivo de se obter a máxima capacidade adsortiva dos carvões em relação aos compostos sulfurados e

nitrogenados. As amostras líquidas depositadas em frascos de 2 mL foram analisadas no equipamento TRACE SN CUBE.

A máxima capacidade adsortiva de adsorvato na fase sólida foi determinada por balanço de massa para experimentos monocomponente, conforme mostram as equações (7) e (8). Os adsorvatos considerados neste estudo foram o enxofre e nitrogênio totais, presentes na carga real de óleo diesel.

$$q_S = \frac{\rho_{SOLUÇÃO} * V_{SOLUÇÃO}}{m_{CA}} * \left(C_{0,S} - C_{f,S}\right) \tag{7}$$

$$q_N = \frac{\rho_{SOLUÇÃO} * V_{SOLUÇÃO}}{m_{CA}} * \left(C_{0,N} - C_{f,N}\right) \tag{8}$$

onde, q_S (mg S g^{-1} CA) e q_N (mg N g^{-1} CA) correspondem à concentração de enxofre e nitrogênio totais na fase sólida, respectivamente. As concentrações inicial e final de enxofre e nitrogênio totais na fase líquida são representadas por $C_{0,S}$ (ppm S), $C_{f,S}$ (ppm S), $C_{0,N}$ (ppm N) e $C_{f,N}$ (ppm N), respectivamente. A massa específica da amostra real de óleo diesel considerada foi de $\rho_{REAL} = 0{,}83$ (g mL^{-1}), o volume da solução de $V_{SOLUÇÃO} = 20$ (mL) e a massa de adsorvente $m_{CA} = 2{,}0$ (g).

A amostra de carvão que apresentou maior capacidade adsortiva dos compostos sulfurados neste ensaio preliminar em batelada foi selecionada para uma avaliação mais aprofundada. Para esta amostra foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção em batelada com óleo diesel comercial e sintético; e estudos de seletividade.

3.5 ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500

3.5.1 Estudo Cinético

O estudo cinético em batelada foi realizado com o intuito de obter o tempo de equilíbrio de adsorção dos adsorvatos (contaminantes do óleo diesel comercial) nos carvões ativados. Para isto é adotado o método de imersão em volume finito (banho finito) descrito no item 3.3.

O procedimento experimental para a cinética de adsorção manteve os padrões descritos no item 3.3, apresentando variação apenas no tempo de contato. As amostragens cinéticas ocorreram a 30 s, 1 min., 5 min., 15 min., 30 min., 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 16 h, 24 h e 48 h. A concentração de adsorvato na fase sólida foi determinada por balanço de massa conforme mostram as equações (7) e (8).

3.5.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram utilizadas para o estudo do equilíbrio entre a carga real de óleo diesel S500 (fase líquida) e o adsorvente (fase sólida). O método experimental adotado também foi método de imersão em volume finito (banho finito) descrito no item 3.3.

Para evitar a modificação da composição da carga real de óleo diesel, o levantamento das curvas de equilíbrio (isotermas) foi realizado com base na variação da massa de adsorvente (SANTOS *et al.*, 2010; ANIA e BANDOSZ, 2005). Assim, foram consideradas as variações de 4 g, 3 g, 2 g, 1 g, 0,5 g, 0,25 g, 0,1 g, 0,05 g, 0,025 g e 0,01 g para um volume de solução de 20 mL, nas temperaturas de operação de 40 e 70 °C, sob agitação constante. As amostragens foram realizadas após um tempo de contato de 48 horas e a concentração de adsorvato na fase sólida foi determinada por balanço de massa conforme mostram as equações (7) e (8). O tempo de 48 horas foi obtido a partir dos resultados do estudo cinético de adsorção.

3.6 ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO

O estudo cinético e de equilíbrio de adsorção em batelada com óleo diesel sintético foram realizados com o intuito de investigar o comportamento da amostra de carvão ativado, selecionada nos ensaios preliminares citados no item 3.4, em contato com uma solução monocomponente. Neste estudo, a solução monocomponente representa uma solução modelo em que existe apenas um composto sulfurado a ser adsorvido na superfície do carvão ativado. A base solvente da solução ideal é representada pelo n-decano do grupo dos parafínicos e os compostos sulfurados são representados pelo dibenzotiofeno (DBT). Para efeito comparativo foram também realizados testes de adsorção com solução sintética composta por n-decano e benzotiofeno (BT).

O estudo do sistema monocomponente permite ainda avaliar a capacidade adsortiva do carvão ativado em relação ao enxofre, sem considerar a influência inibitória dos compostos nitrogenados e/ou aromáticos presentes no óleo diesel comercial S500.

Os procedimentos padrões descritos no item 3.3 foram obedecidos. Contudo, foi necessário o preparo das soluções de óleo diesel sintético para a realização destes experimentos.

3.6.1 Preparo das Soluções de Diesel Sintético

Para o estudo cinético foi preparada uma solução sintética de óleo diesel contendo n-decano anidro puro (Sigma Aldrich, 99%) contaminado artificialmente com 2873 ppm (m/m) de dibenzotiofeno (Sigma Aldrich, 99%). O mesmo procedimento foi seguido para o preparo das soluções sintéticas com benzotiofeno (BT). Assim, a solução sintética de óleo diesel continha n-decano anidro puro (Sigma Aldrich, 99%) contaminada artificialmente com 2097 ppm (m/m) de benzotiofeno (Sigma Aldrich, 99%). Ambas as soluções (com DBT e com BT, respectivamente) apresentavam uma concentração inicial na fase líquida equivalente a 500 ppm (m/m) de enxofre.

Para o estudo do equilíbrio de adsorção foram preparadas oito soluções de óleo diesel sintético contendo diferentes concentrações iniciais de enxofre (10, 30, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm (m/m)). A TABELA 16 apresenta a relação da concentração inicial de enxofre e a concentração inicial de DBT.

TABELA 16 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DAS SOLUÇÕES DE ÓLEO DIESEL SINTÉTICO PARA O ESTUDO DO EQUILÍBRIO COM DBT.

SOLUÇÃO	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE (ppm)	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE DBT (ppm)
1	10	57
2	30	172
3	50	287
4	100	575
5	200	1149
6	300	1724
7	400	2299
8	500	2873

A TABELA 17 apresenta a relação da concentração inicial de enxofre e a concentração inicial de BT para o levantamento das isotermas de adsorção.

TABELA 17 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DAS SOLUÇÕES DE ÓLEO DIESEL SINTÉTICO PARA O ESTUDO DO EQUILÍBRIO COM BT.

SOLUÇÃO	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE (ppm)	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE BT (ppm)
1	10	42
2	30	126
3	50	210
4	100	419
5	200	839
6	300	1258
7	400	1678
8	500	2097

Todas as soluções de carga sintética apresentavam uma massa específica equivalente a $\rho_{SINTÉTICO} = 0{,}72$ de (g mL^{-1}).

3.6.2 Estudo Cinético

O estudo cinético em batelada com óleo diesel sintético também tem por objetivo a obtenção do tempo de equilíbrio de adsorção do adsorvato (no caso, o enxofre presente no DBT ou BT) no carvão ativado selecionado para o estudo.

O procedimento experimental foi baseado no item 3.3, sendo mantidas as proporções de 2,0 g de carvão para 20 mL da solução de óleo diesel sintético, sob agitação constante. A amostragem cinética ocorreu nos seguintes tempos de contato: 30 s, 1 min., 5 min., 15 min., 30 min., 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h e 48 h.

Como os ensaios cinéticos com BT foram realizados apenas para efeito comparativo adotou-se a temperatura de operação de 40 °C e os tempos de contato: 30 min., 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h e 48 h.

Todas as alíquotas foram analisadas no equipamento TRACE SN CUBE. A concentração de adsorvato na fase sólida foi determinada por balanço de massa para um sistema monocomponente conforme mostra a equação (7).

3.6.3 Isotermas de Adsorção

O levantamento das isotermas de equilíbrio de adsorção para a solução sintética com DBT seguiu os procedimentos padrões descritos no item 3.3, havendo variação da concentração inicial de enxofre na fase líquida conforme mostra a TABELA 16.

O levantamento das isotermas de adsorção com solução sintética com BT foi realizado apenas na temperatura de operação de 40 °C, sendo que a variação da concentração inicial de enxofre na fase líquida é apresentada na TABELA 17.

As amostragens foram realizadas após um tempo de contato de 48 horas e a concentração de adsorvato na fase sólida foi determinada por balanço de massa para um sistema monocomponente conforme mostra a equação (7). O tempo de 48 horas foi obtido a partir dos resultados do estudo cinético de adsorção.

3.7 ESTUDO DA SELETIVIDADE

3.7.1 Estudo da Seletividade para Mistura Binária

O estudo da seletividade para mistura binária foi realizado com o intuito de analisar separadamente o comportamento adsortivo dos principais contaminantes sulfurados (BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT) e nitrogenados (quinolina e carbazol) do óleo diesel no carvão ativado selecionado para o estudo. Para isso foram preparados seis sistemas distintos mantendo-se a mesma concentração inicial de composto e utilizando n-Decano como base solvente da solução.

O procedimento experimental foi realizado através de bateladas de 48 horas de contato, nas condições de 2,0 g de carvão ativado para 20 mL de solução, nas temperaturas de 40 e 70 °C e agitação constante. Para determinação da capacidade adsortiva de enxofre e nitrogênio totais foram utilizadas as equações (7) e (8).

A TABELA 18 apresenta as características das soluções de cada sistema monocomponente. As soluções deste estudo apresentavam uma massa específica equivalente a $\rho_{SINTÉTICO} = 0{,}72$ de (g mL^{-1}).

TABELA 18 – SOLUÇÕES SINTÉTICAS DO ESTUDO DE SELETIVIDADE PARA MISTURA BINÁRIA.

SISTEMA	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COMPOSTO (ppm)	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ELEMENTO (ppm)
BT	2000	478 ppm de S
DBT	2000	348 ppm de S
4-MDBT	2000	323 ppm de S
4,6-DMDBT	2000	302 ppm de S
QUINOLINA	2000	217 ppm de N
CARBAZOL	2000	168 ppm de N

3.7.2 Estudo da Seletividade para Mistura Ternária

O estudo da seletividade para misturas ternárias pretendeu analisar o efeito inibitório e competitivo dos compostos nitrogenados (quinolina e carbazol) e aromáticos (naftaleno e tert-butilbenzeno) em relação aos sulfurados (representados pelo DBT) de forma qualitativa, ou seja, sem quantificar a capacidade adsortiva de adsorvato após a adsorção em carvão ativado. Assim, foram preparados quatro sistemas distintos mantendo-se a mesma concentração inicial de enxofre, nitrogênio e aromático na solução sintética, equivalente a 500 ppm (m/m).

O procedimento experimental foi realizado da mesma forma como descrito no estudo da seletividade para mistura binária. As amostras coletadas foram analisadas no Cromatógrafo Gasoso da marca VARIAN modelo 450 GC com detector DIC. As características das soluções são apresentadas na TABELA 19.

TABELA 19 – SOLUÇÕES DO ESTUDO DE SELETIVIDADE PARA MISTURA TERNÁRIA.

SISTEMA	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE (ppm)	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE NITROGÊNIO (ppm)	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE AROMÁTICO (ppm)
DBT + QUINOLINA	500	500	-
DBT + CARBAZOL	500	500	-
DBT + NAFTALENO	500	-	500
DBT + TERT-BUTILBENZENO	500	-	500

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios preliminares de adsorção em batelada, assim como os resultados cinéticos e de equilíbrio de adsorção em batelada realizados com óleo diesel comercial. Em seguida serão apresentados e analisados os resultados obtidos através do estudo cinético e de equilíbrio de adsorção com óleo diesel sintético, bem como a análise dos resultados do estudo de seletividade em misturas binárias e ternárias, respectivamente.

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500

4.1.1 Ensaios Preliminares em Batelada

Os primeiros testes de adsorção em batelada com óleo diesel comercial foram realizados com o intuito de fornecer informações preliminares sobre o desempenho dos adsorventes em relação à capacidade adsortiva de enxofre para um sistema de carga real, ou seja, em solução de óleo diesel comercial. A adsorção dos compostos nitrogenados em carga real foi realizada simultaneamente, a fim de se avaliar a influência destes compostos na adsorção dos compostos sulfurados e assim, possibilitar a escolha de um adsorvente a ser utilizado nos estudos cinéticos, de equilíbrio e de seletividade em batelada.

Os ensaios foram conduzidos na Incubadora tipo Shaker para as oito amostras comerciais de carvão ativado. Os dados experimentais dos ensaios preliminares em batelada foram obtidos através da utilização do método descrito no item 3.4. Cada experimento realizado considerou a proporção de 2,0 g de carvão ativado para 20 mL de óleo diesel comercial, em agitação constante de 150 rpm. Dentre todos os parâmetros experimentais, a temperatura foi o único parâmetro variável nos experimentos, sendo adotados dois limites, 40 e 70 °C. Todos os experimentos foram submetidos a um tempo de contato de 120 h com o intuito de se obter a máxima capacidade adsortiva dos adsorventes no equilíbrio.

O volume amostrado das condições iniciais e finais foi analisado no equipamento TRACE SN CUBE para determinação da concentração inicial e final de enxofre e nitrogênio totais na fase líquida ($C_{0,S}$, $C_{f,S}$, $C_{0,N}$ e $C_{f,N}$ em ppm, respectivamente). A TABELA 20 apresenta as concentrações iniciais de enxofre e nitrogênio totais das amostras de óleo diesel comercial, utilizadas nos experimentos preliminares em batelada a 40 e 70 °C. Nota-se que os valores das concentrações iniciais da TABELA 20 foram aqueles fornecidos pelo equipamento TRACE SN CUBE. Ainda, vale ressaltar que as soluções “branco” referentes às concentrações iniciais de enxofre e nitrogênio totais foram previamente ambientadas nas temperaturas de operação de 40 e 70 °C.

TABELA 20 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO TOTAIS NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO PRELIMINAR DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500.

PARÂMETRO	T = 40 °C	T = 70 °C
Concentração Inicial de Enxofre (ppm)	$C_{0,S,40°C}$ = 417,89	$C_{0,S,70°C}$ = 416,40
Concentração Inicial de Nitrogênio (ppm)	$C_{0,N,40°C}$ = 296,80	$C_{0,N,70°C}$ = 294,53

A concentração inicial de enxofre total na fase líquida ($C_{0,S}$ em ppm) também foi determinada pelo método ASTM 4294, conforme caracterização realizada no LACAUTets (TABELA 14), apresentando 430 ppm (m/m) de enxofre. O método ASTM 4294 é baseado na determinação de enxofre por Fluorescência de Raios X e foi aplicado apenas para atender as exigências de caracterização do óleo diesel, segundo a Resolução da ANP n° 65 de 2011. No entanto, devido à baixa sensibilidade a concentrações inferiores a 500 ppm (m/m) de enxofre, este método não foi utilizado para determinar a concentração final de enxofre nas soluções após os ensaios de adsorção em carvão ativado. Por esta razão, o método de determinação do equipamento TRACE SN CUBE, baseado na Fluorescência de Raios UV foi considerado base de cálculo para a capacidade adsortiva de enxofre na fase sólida.

É possível observar na TABELA 18 uma leve variação entre as concentrações iniciais de enxofre nas duas faixas de temperatura (40 e 70 °C). O mesmo ocorre para as concentrações iniciais de nitrogênio. Esta variação pode ter

origem devido à sensibilidade do equipamento TRACE SN CUBE em relação às condições ambientais (como, temperatura e umidade) do dia de leitura. Problemas relacionados à heterogeneidade da amostra de óleo diesel comercial é outro fator que pode ter propiciado esta variação. Ainda, como a variação das concentrações iniciais entre as temperaturas 40 e 70 °C não foi expressiva, considerou-se desprezível a influência da volatilidade em relação ao aumento de temperatura. Por estas razões, os resultados apresentados na TABELA 18 foram considerados aceitáveis, sendo o desvio entre as concentrações iniciais, tanto de enxofre quanto de nitrogênio, inferior a 1,0%. Para todos os ensaios realizados na etapa experimental deste trabalho, esta variação foi observada e as hipóteses apresentadas acima foram mantidas.

A capacidade adsortiva final de enxofre e nitrogênio totais na fase sólida foi determinada pelas equações (7) e (8), apresentadas no item 3.4, respectivamente. Os resultados obtidos no estudo preliminar de adsorção em batelada são apresentados na FIGURA 17 e FIGURA 18.

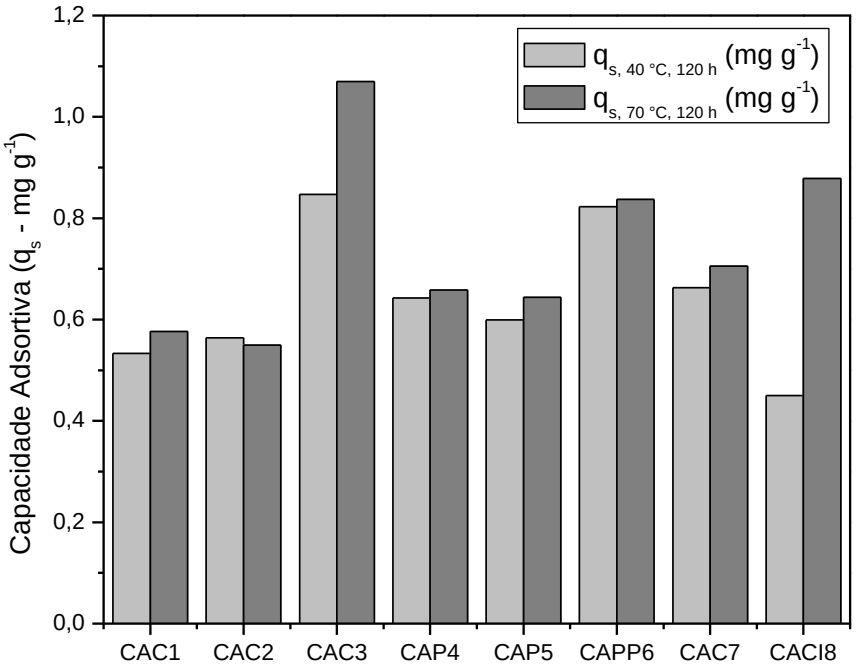


FIGURA 17 – CAPACIDADE ADSORTIVA DO ENXOFRE TOTAL APÓS 120 H DE CONTATO, NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA AS OITO AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500.

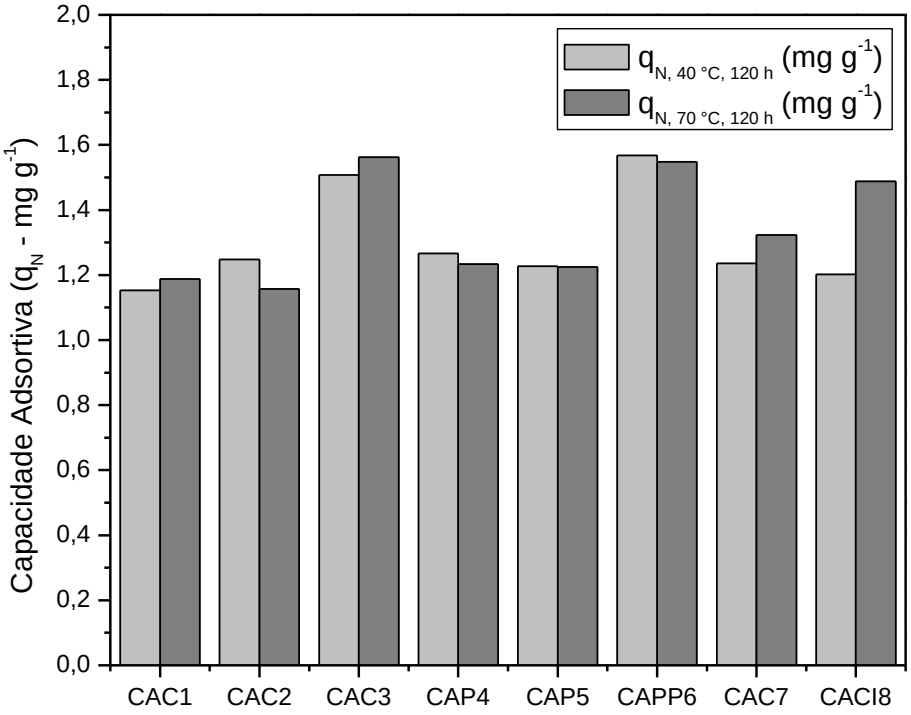


FIGURA 18 – CAPACIDADE ADSORTIVA DO NITROGÊNIO TOTAL APÓS 120 H DE CONTATO, NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C PARA AS OITO AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL S500.

Ao observar a FIGURA 17 e a FIGURA 18 respectivamente, percebe-se uma variação no comportamento adsortivo das oito amostras de carvão ativado analisadas no processo em batelada com óleo diesel comercial. Segundo Al-Ghouti e colaboradores (2010), os resultados relacionados à capacidade adsortiva podem ser explicados em decorrência das características superficiais das amostras de carvão ativado, como área superficial, volume de poros e pela composição química da superfície, através da presença de alguns grupos funcionais.

Nos estudos de Zhou e colaboradores (2006) também pode ser observado uma grande variação no comportamento adsortivo de diferentes amostras de carvão ativado. Os autores vão de acordo à colocação de Al-Ghouti e colaboradores (2010) e explicam que o desempenho adsortivo de uma amostra de carvão ativado está intimamente relacionado com as propriedades físico-químicas dos adsorventes, que por sua vez, relacionam-se com a matéria-prima que originou este adsorvente, com o processo de preparação e condições de ativação.

Os estudos de Bu e colaboradores (2011) com carvão ativado comercial mostraram que quanto maior a área superficial e maior o volume de poros, maior a capacidade adsortiva do adsorvente. Ainda, de acordo com Dubinin e colaboradores

(1966), os microporos representam a maior fração da área superficial e do volume total de poros, sendo geralmente, os principais responsáveis pela determinação da capacidade adsortiva do carvão ativado. Já os mesoporos e macroporos são fundamentais para a determinação da cinética de adsorção, principalmente quando se trata da adsorção de moléculas de adsorvato com diâmetro superior ao diâmetro dos microporos.

Levando em consideração as observações de Al-Ghouti *et al.* (2010), Bu *et al.* (2011) e Dubinin *et al.* (1966), os resultados de caracterização das amostras de carvão ativado (descritos no item 3.1.3) possibilitaram a conclusão preliminar de que a amostra CAC3 é aquela com maior capacidade adsortiva de enxofre e/ou nitrogênio total, por apresentar maior área superficial (783,9 $m^2\ g^{-1}$), maior volume de microporos (0,36 $cm^3\ g^{-1}$) e principalmente, maior área de microporos (698,4 $m^2\ g^{-1}$).

Ao analisar a FIGURA 17 foi possível confirmar que dentre as amostras de carvão ativado submetidas ao estudo preliminar de adsorção em batelada, a amostra CAC3 apresentou maior capacidade adsortiva de enxofre para as duas faixas de temperatura (40 e 70 °C). No entanto, ao analisar a FIGURA 18, a amostra CAC3 apresentou maior capacidade adsortiva de nitrogênio total apenas na faixa de temperatura de 70 °C. As TABELA 21 e TABELA 22 apresentam as capacidades adsortivas de enxofre e nitrogênio totais nas temperaturas de 40 e 70 °C, respectivamente e a quantidade removida de enxofre (em % - m/m) em relação à concentração inicial (TABELA 20).

TABELA 21 - RESULTADOS DO ESTUDO PRELIMINAR EM BATELADA REFERENTE À CAPACIDADE ADSORTIVA DE ENXOFRE TOTAL DA AMOSTRA DE ÓLEO DIESEL COMERCIAL A 40 E 70 °C.

ADSORVENTE	$q_{S,40°C}$ (mg S g^{-1} CA)	% REMOÇÃO DE ENXOFRE, 40 °C	$q_{S,70°C}$ (mg S g^{-1} CA)	% REMOÇÃO DE ENXOFRE, 70 °C
CAC1	0,53	15,38	0,58	16,67
CAC2	0,56	16,27	0,55	15,90
CAC3	0,85	24,42	1,07	30,96
CAP4	0,64	18,52	0,66	19,04
CAP5	0,60	17,28	0,64	18,64
CAPP6	0,82	23,73	0,84	24,24
CAC7	0,66	19,11	0,70	20,41
CACI8	0,45	12,98	0,88	25,43

TABELA 22 - RESULTADOS DO ESTUDO PRELIMINAR EM BATELADA REFERENTE À CAPACIDADE ADSORTIVA DE NITROGÊNIO TOTAL DA AMOSTRA DE ÓLEO DIESEL COMERCIAL A 40 E 70 °C.

ADSORVENTE	$q_{N,40°C}$ (mg N g^{-1} CA)	% REMOÇÃO DE NITROGÊNIO, 40 °C	$q_{N,70°C}$ (mg N g^{-1} CA)	% REMOÇÃO DE NITROGÊNIO, 70 °C
CAC1	1,15	46,81	1,19	48,60
CAC2	1,25	50,67	1,16	47,34
CAC3	1,51	61,21	1,56	63,91
CAP4	1,27	51,42	1,23	50,45
CAP5	1,23	49,81	1,23	50,12
CAPP6	1,57	63,63	1,55	63,34
CAC7	1,24	50,19	1,32	54,12
CACI8	1,20	48,79	1,49	60,85

Ao comparar a adsorção de enxofre e nitrogênio totais nas amostras de carvão ativado para as duas faixas de temperatura, percebe-se que a capacidade de adsorção de nitrogênio é superior à capacidade de adsorção de enxofre nos experimentos realizados a 40 e 70 °C, para todas as amostras de carvão. Isto ocorre, muito provavelmente, em função da competição entre os compostos sulfurados e nitrogenados pelos mesmos sítios ativos do carvão ativado.

O favorecimento da adsorção dos compostos nitrogenados em relação aos sulfurados pode ser explicado devido à afinidade eletrônica do nitrogênio presente no anel piridínico dos compostos nitrogenados básicos do óleo diesel (como por exemplo, a quinolina) com a superfície do adsorvente (ver item 2.4).

Turaga e colaboradores (2003a; 2003b) apontam que o efeito inibitório dos compostos nitrogenados é ainda mais expressivo quando a carga real de óleo diesel apresenta baixas concentrações de compostos sulfurados e/ou quando as proporções entre as concentrações iniciais de sulfurados e nitrogenados são pequenas. De acordo com Almarri e colaboradores (2009), alguns grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado apresentam maior afinidade aos compostos nitrogenados, favorecendo sua adsorção.

O tamanho das moléculas dos compostos nitrogenados e sulfurados é outro fator que pode influenciar o processo de adsorção. No entanto, a influência desta característica não é tão expressiva quanto à porosidade do adsorvente. Segundo Bu

e colaboradores (2011), a adsorção de partículas grandes nos microporos é limitada, sendo melhor conduzida nos mesoporos e macroporos.

Observa-se na TABELA 21 que ao elevar a temperatura de 40 para 70 °C, a capacidade adsortiva de enxofre total apresentou um aumento para todas as amostras, com exceção da amostra CAC2 que teve sua capacidade levemente diminuída. Ainda, nota-se que a amostra CACI8 praticamente duplicou sua capacidade adsortiva de enxofre total com o aumento de temperatura. Vale ressaltar que a presença de Cobre (metal de transição) na superfície do carvão comercial CACI8 pode ter contribuído com o ganho significativo na remoção de enxofre. Este fato pode ser explicado por um fenômeno de superfície denominado "complexação-π" (WANG *et al.*, 2006; YANG, 2003; SEREDYCH e BANDOSZ, 2010).

Em relação à adsorção dos compostos nitrogenados, o aumento de temperatura não foi favorável para as amostras CAC2, CAP4, CAP5 e CAPP6, fazendo com que a capacidade adsortiva destas amostras fosse levemente diminuída. Em contrapartida, as amostras CAC1, CAC3, CAC7 e CACI8 aumentaram sua capacidade adsortiva de nitrogênio na temperatura de operação de 70 °C, sendo que o efeito mais pronunciado foi observado na amostra CACI8, conforme mostram os resultados da TABELA 22.

Mesmo a amostra CACI8 tendo sido a mais favorecida com o aumento de temperatura, a amostra CAC3 foi àquela que apresentou maior capacidade adsortiva em relação aos compostos sulfurados e nitrogenados a 70 °C.

Os resultados relacionados à variação de temperatura podem ser explicados, muito provavelmente, devido à provável ocorrência de adsorção química entre as moléculas de enxofre e alguns grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado. Além disso, o aumento de temperatura pode ter possibilitado a ativação de alguns sítios que permaneciam inativos a 40 °C, favorecendo a adsorção dos compostos sulfurados. É importante ressaltar que esta conclusão é apenas uma hipótese, sendo necessários estudos mais aprofundados para confirmá-la.

Em decorrência dos resultados experimentais preliminares de adsorção em batelada descritos acima, a amostra CAC3 foi àquela selecionada para o estudo cinético e de equilíbrio de adsorção em batelada, assim como para os estudos de seletividade. Como a temperatura foi um fator que influenciou a adsorção dos compostos sulfurados, todos os ensaios foram conduzidos a 40 e 70 °C.

Um levantamento do desvio padrão e média amostral dos resultados relacionados às concentrações finais de enxofre e nitrogênio totais foram realizados para avaliar a repetitividade do método utilizado pelo equipamento TRACE SN CUBE. Obteve-se um coeficiente de variação de aproximadamente, 0,5% em relação ao enxofre e 4% em relação ao nitrogênio, para ambas as faixas de temperatura. Este dado permite concluir que o método utilizado para avaliar a seletividade da amostra CAC3 apresenta boa repetitividade dos resultados, principalmente em relação ao enxofre. Esta conclusão já era esperada visto que o equipamento TRACE SN CUBE apresenta uma sensibilidade ao enxofre na ordem de partes por bilhão (ppb).

Os resultados obtidos no teste de repetitividade com óleo diesel comercial foram propagados aos ensaios relacionados ao estudo cinético e de equilíbrio de adsorção em batelada, apresentados nos itens a seguir.

4.1.2 Estudo Cinético de Adsorção em Batelada

Os dados experimentais do estudo cinético de adsorção em batelada foram obtidos através do procedimento descrito no item 3.5.1 , cujo princípio básico é baseado no método do banho finito descrito no item 3.3. As condições iniciais dos experimentos cinéticos foram as mesmas adotadas nos ensaios preliminares de adsorção em batelada. Desta forma, foram utilizados 2,0 g da amostra CAC3 em 20 mL de solução de óleo diesel comercial, sob agitação constante de 150 rpm e temperaturas de 40 e 70 °C. As concentrações iniciais de enxofre e nitrogênio totais, dos experimentos realizados a 40 e 70 °C foram determinadas no equipamento TRACE SN CUBE e são apresentadas na TABELA 23.

Da mesma forma como realizado nos ensaios preliminares, as soluções “branco” referentes às concentrações iniciais de enxofre e nitrogênio totais (TABELA 23) foram previamente ambientadas nas temperaturas de operação de 40 e 70 °C.

TABELA 23 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO TOTAIS NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL.

PARÂMETRO	T = 40 °C	T = 70 °C
Concentração Inicial de Enxofre (ppm)	$C_{0,S,40°C}$ = 414,15	$C_{0,S,70°C}$ = 433,99
Concentração Inicial de Nitrogênio (ppm)	$C_{0,N,40°C}$ = 198,10	$C_{0,N,70°C}$ = 194,86

As curvas cinéticas levantadas para o enxofre e o nitrogênio, apresentadas na FIGURA 19 e FIGURA 20, respectivamente foram obtidas através da variação da concentração destes adsorvatos na fase líquida em relação ao tempo de contato. O tempo de contato foi variado de 30 segundos a 48 horas. Através das concentrações finais de enxofre e nitrogênio na fase líquida ($C_{f,S}$ e $C_{f,N}$ em ppm, respectivamente) é possível obter a capacidade adsortiva da amostra CAC3 em relação ao enxofre e nitrogênio totais (q_S e q_N em mg g^{-1}, respectivamente), conforme mostram a FIGURA 21 e FIGURA 22, respectivamente. Para a determinação da capacidade adsortiva dos compostos sulfurados e nitrogenados totais foram utilizadas as equações (7) e (8).

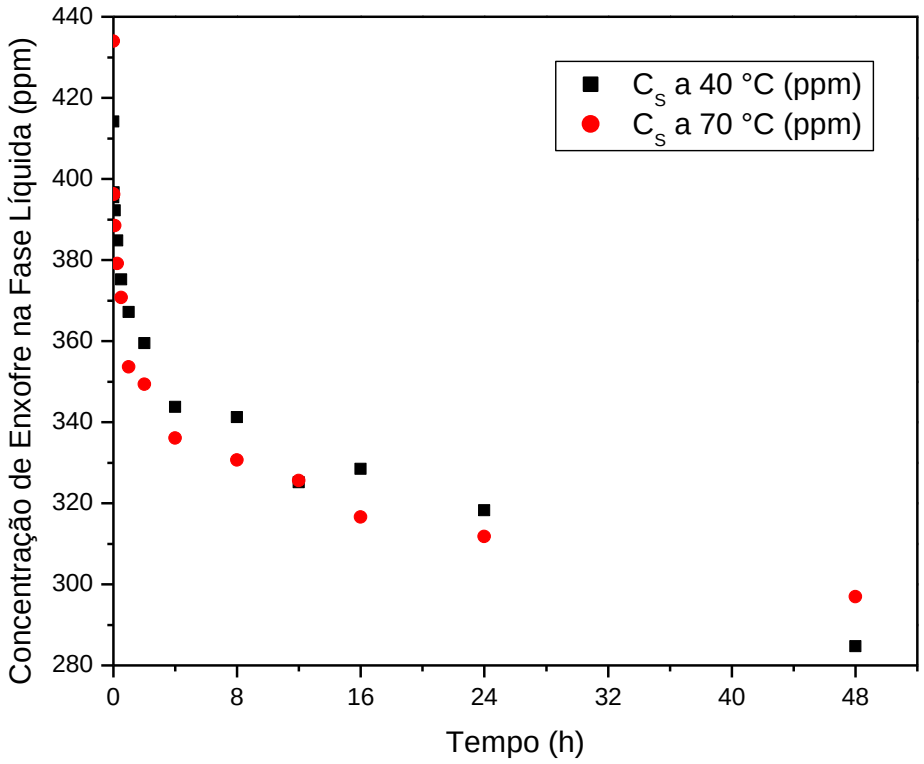


FIGURA 19 – CURVA CINÉTICA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE NA FASE LÍQUIDA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE CONTATO PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL.

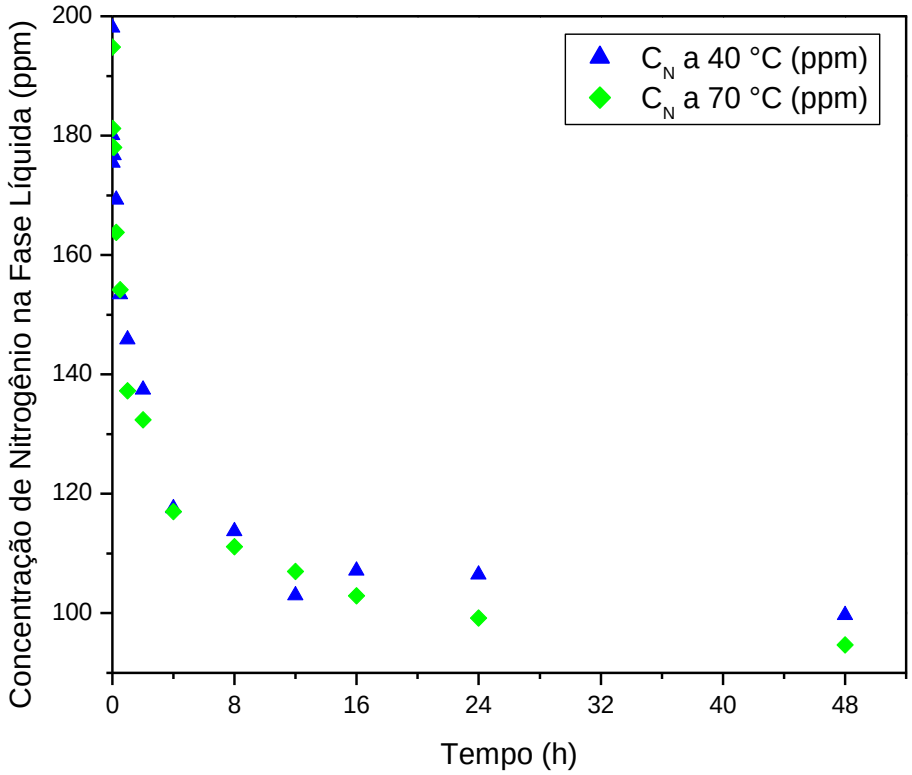


FIGURA 20 – CURVA CINÉTICA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO NA FASE LÍQUIDA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE CONTATO PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL.

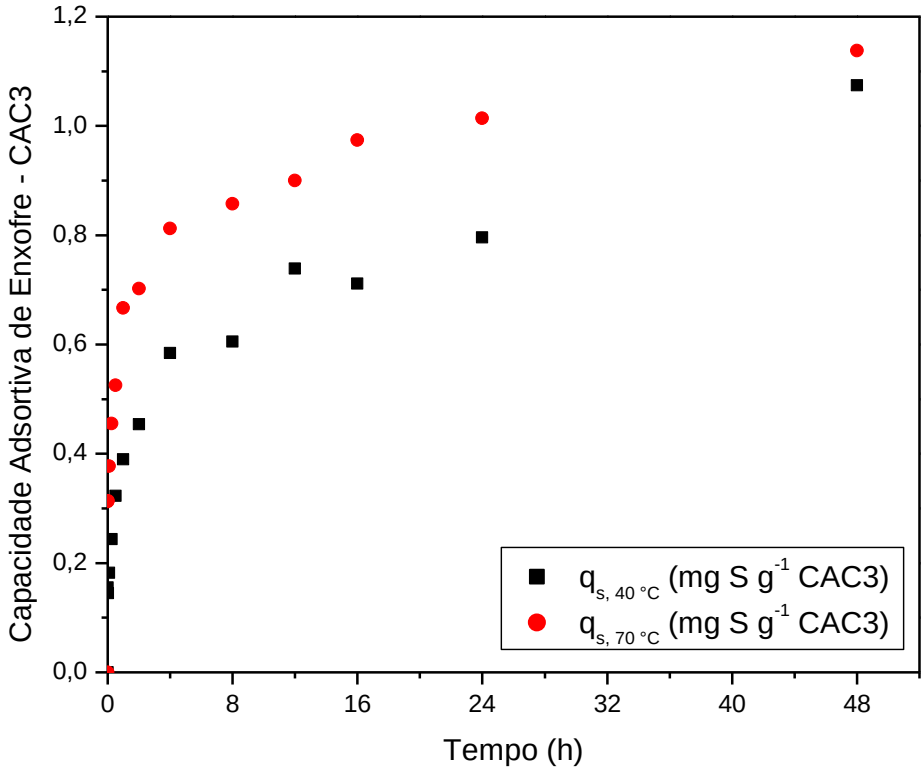


FIGURA 21 – CURVA CINÉTICA DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA AMOSTRA CAC3 EM RELAÇÃO AO ENXOFRE PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL.

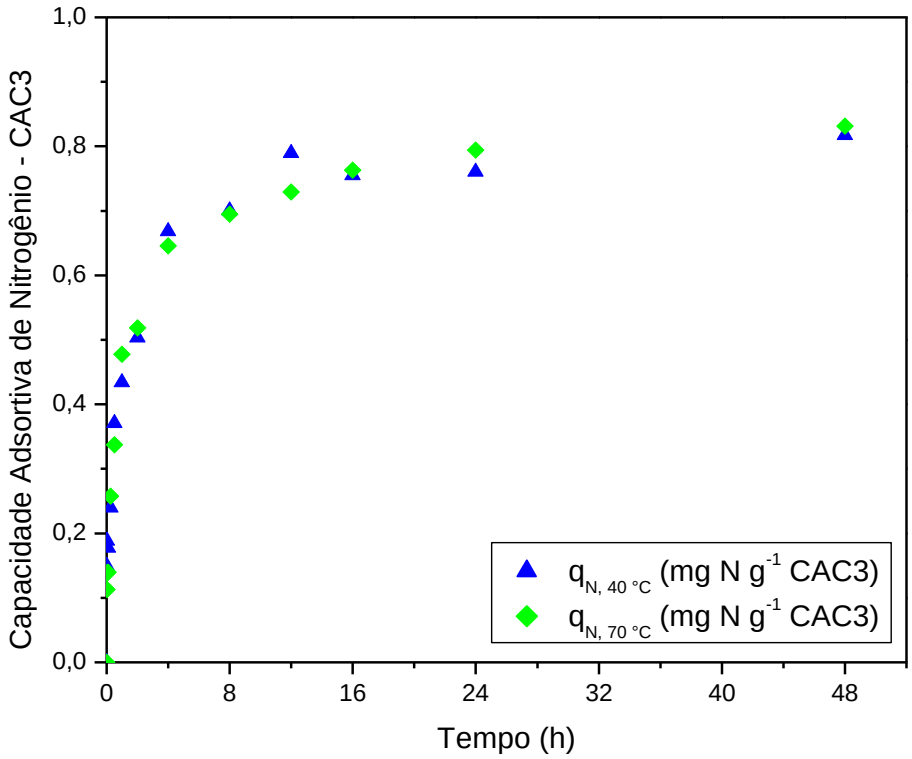


FIGURA 22 – CURVA CINÉTICA DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA AMOSTRA CAC3 EM RELAÇÃO AO NITROGÊNIO PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C UTILIZANDO ÓLEO DIESEL COMERCIAL.

As curvas cinéticas da FIGURA 19 e da FIGURA 20 possibilitam a análise do efeito do tempo de contato na remoção de enxofre e nitrogênio totais, respectivamente. Assim, ao final de 48 horas ocorreu uma remoção de enxofre total de aproximadamente, 30% e de nitrogênio total de aproximadamente, 50%, para ambas as faixas de temperatura (40 e 70 °C). Estes resultados são semelhantes àqueles obtidos no estudo preliminar de adsorção em batelada de 120 horas.

As curvas cinéticas da FIGURA 21 e da FIGURA 22 permitem a avaliação do efeito da temperatura e do tempo na capacidade adsortiva da amostra CAC3. Com isso, é possível observar que, ao final de 48 horas de contato, o aumento de temperatura não influenciou a adsorção dos compostos nitrogenados, apresentando um aumento na capacidade adsortiva de nitrogênio total a 70 °C de aproximadamente 1,2% em relação à capacidade adsortiva de nitrogênio total a 40 °C (TABELA 24). Tendo em vista que o coeficiente de variação para o nitrogênio é de aproximadamente 4%, o aumento na capacidade adsortiva de nitrogênio total de 1,2% torna-se desprezível.

No entanto, a adsorção dos compostos sulfurados é ligeiramente favorecida pelo aumento de temperatura, apresentando um aumento na capacidade adsortiva

de enxofre total a 70 °C de aproximadamente, 6,5% em relação à capacidade adsortiva de enxofre total a 40 °C (TABELA 24).

Ao analisar atentamente os resultados obtidos no estudo do tempo de equilíbrio (TABELA 24) é possível perceber que o aumento de temperatura permitiu o aumento da quantidade removida de enxofre (% m) desde o primeiro momento em que o carvão ativado entrou em contato com a de carga real. Observa-se na TABELA 24 que no tempo de contato de 0,0083 (equivalente a 30 segundos), a capacidade adsortiva de enxofre total praticamente duplicou a 70 °C em relação àquela a 40 °C. Já para os compostos nitrogenados pode-se considerar que não houve influência da temperatura.

A TABELA 24 apresenta as capacidades adsortivas de enxofre e nitrogênio totais nas temperaturas de 40 e 70 °C obtidos no estudo cinético.

TABELA 24 - RESULTADOS DO ESTUDO CINÉTICO EM BATELADA REFERENTE À ADSORÇÃO DO ENXOFRE E NITROGÊNIO TOTAIS DA AMOSTRA DE ÓLEO DIESEL COMERCIAL A 40 E 70 °C.

ADSORVENTE: CAC3				
TEMPO DE CONTATO (h)	$q_{S,40°C}$ (mg S g^{-1} CA)	$q_{N,40°C}$ (mg N g^{-1} CA)	$q_{S,70°C}$ (mg S g^{-1} CA)	$q_{N,70°C}$ (mg N g^{-1} CA)
0,0083	0,16	0,15	0,31	0,14
0,0167	0,14	0,19	0,31	0,11
0,0833	0,18	0,18	0,38	0,14
0,25	0,24	0,24	0,46	0,26
0,5	0,32	0,37	0,53	0,34
1	0,39	0,43	0,67	0,48
2	0,45	0,50	0,70	0,52
4	0,58	0,67	0,81	0,65
8	0,61	0,70	0,86	0,69
12	0,74	0,79	0,90	0,73
16	0,71	0,76	0,97	0,76
24	0,80	0,76	1,01	0,79
48	1,07	0,82	1,14	0,83

Em comparação a outros estudos referentes à adsorção seletiva dos compostos sulfurados, Wen e colaboradores (2010) observaram que o aumento de temperatura (de 25 para 55 °C) também favoreceu a remoção dos compostos sulfurados em função da ocorrência de adsorção química. Este fenômeno está intimamente relacionado às propriedades químicas da superfície do adsorvente utilizado, principalmente em decorrência da presença de grupos funcionais superficiais com afinidade aos compostos sulfurados do óleo diesel.

Outra hipótese levantada é que o aumento da temperatura pode também influenciar a viscosidade do óleo diesel e a difusividade do sistema, que por sua vez, influenciam a adsorção dos compostos sulfurados. A viscosidade está intimamente relacionada ao escoamento do combustível (ou fluido), sendo inversamente proporcional à temperatura. Com isso, o aumento da temperatura faz com que a viscosidade diminua (MATTOS *et al.*, 2010).

Em um sistema adsortivo, o fato de a viscosidade diminuir com a temperatura faz com que a adsorção dos compostos sulfurados seja favorecida por convecção, propiciando uma redução na camada limite da superfície externa do adsorvente. Este efeito convectivo pode também ser pronunciado na presença de agitação, ou seja, em um sistema de transferência de massa com agitação e aumento da temperatura, a convecção externa é favorecida, pois há uma menor resistência no transporte das moléculas de adsorvato.

Em sistemas binários líquidos, é possível considerar os efeitos da temperatura e viscosidade na difusividade através de diversas equações empíricas (9), como por exemplo, a de Wilke-Chang (BIRD *et al.*, 2007, p. 530).

$$D_{AB} = 7{,}4x10^{-8}\frac{\sqrt{\Psi_B M_B}T}{\mu\tilde{V}_A^{0,6}} \qquad (9)$$

onde:

D_{AB} = Difusividade de A em B;
μ = viscosidade da solução;
$\tilde{V}_A$ = volume molar do soluto A no ponto de ebulição normal;
Ψ_B = parâmetro de associação do solvente B;
T = Temperatura;
M_B = massa molecular da solução.

Percebe-se pela equação (9) que um aumento de temperatura e redução da viscosidade (que também é influenciada pela temperatura) faz com que a difusividade de um soluto em solução aumente. Este efeito favorece a difusividade interna e consequentemente, a transferência de massa dos adsorvatos para a região dos microporos, local onde justamente, a difusão intraparticular é dominante. No caso de sistemas multicomponentes existem efeitos de interação intermolecular, mas é possível que a dependência da difusividade com a temperatura e viscosidade mantenham o padrão observado em sistemas binários, o que pode justificar o comportamento obtido experimentalmente.

No entanto é necessário observar os efeitos do aumento da temperatura no processo adsortivo como um todo, analisando não apenas, os efeitos de transferência de massa, como também, as características dos adsorventes e adsorvatos envolvidos.

Em um processo adsortivo, a estabilidade pode ser definida como o momento em que ocorre a saturação da superfície do carvão ativado, ou ainda, o momento em que a capacidade de adsorção do enxofre e/ou do nitrogênio começa a apresentar valores constantes. Ao comparar a variação da concentração de enxofre e a variação da concentração de nitrogênio em relação ao tempo de contato (FIGURA 19 e FIGURA 20, respectivamente), pode-se dizer que a estabilidade foi atingida apenas para o nitrogênio. Este fato pode ser comprovado pela análise da FIGURA 21 e da FIGURA 22 que possibilitam a obtenção do tempo de equilíbrio de adsorção do enxofre e do nitrogênio e pelos resultados da TABELA 24.

A capacidade adsortiva da amostra CAC3 em relação ao nitrogênio permaneceu praticamente constante, a partir de 16 horas de contato, para as duas faixas de temperatura. Entretanto, é possível observar que o processo de adsorção do enxofre a 40 °C não demonstra estabilidade até o tempo de contato de 48 horas. Já no processo de adsorção de enxofre a 70 °C percebe-se um início de estabilidade a partir de 16 horas. Com isso, observa-se que a amostra de carvão CAC3 aparenta atingir o equilíbrio mais rapidamente a 70 °C.

O efeito inibitório ocasionado pelos compostos nitrogenados pode ser uma das razões destes compostos atingirem sua estabilidade antes dos compostos sulfurados e apresentarem um fator de remoção superior (aproximadamente, 50%). Esta inibição faz com que os compostos nitrogenados sejam preferencialmente adsorvidos nos poros do carvão ativado. Assim, estando os poros do carvão ativado

praticamente saturados por moléculas de nitrogênio, a adsorção de moléculas de enxofre é dificultada. Entretanto, não é apenas o nitrogênio que compete pelos mesmos sítios do carvão ativado, a presença de compostos aromáticos também faz com que a adsorção de enxofre seja limitada (KIM *et al.*, 2006).

4.1.3 Isotermas de Adsorção em Batelada

O levantamento das isotermas de adsorção em batelada com óleo diesel comercial foi realizado de acordo com o procedimento descrito no item 3.5.2 . O tempo de saturação adotado nos experimentos do estudo do equilíbrio foi de 48 horas, tanto para o enxofre quanto para o nitrogênio. A concentração inicial de enxofre e nitrogênio totais na fase líquida foi mantida constante, conforme indica a TABELA 25, havendo apenas variação da massa de adsorvente (de 4,0 g a 0,01 g) para a estruturação da isoterma de equilíbrio (SANTOS *et al.*, 2010; ANIA e BANDOSZ, 2005). As soluções “branco” referentes às concentrações iniciais de enxofre e nitrogênio totais (TABELA 25) foram previamente ambientadas nas temperaturas de operação de 40 e 70 °C e posteriormente analisadas no equipamento TRACE SN CUBE.

TABELA 25 – CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO TOTAIS NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO EQULÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL COMERCIAL.

PARÂMETRO	T = 40 °C	T = 70 °C
Concentração Inicial de Enxofre (ppm)	$C_{0,S,40°C}$ = 415,46	$C_{0,S,70°C}$ = 413,74
Concentração Inicial de Nitrogênio (ppm)	$C_{0,N,40°C}$ = 297,34	$C_{0,N,70°C}$ = 297,51

Os dados experimentais de equilíbrio para a adsorção de enxofre e nitrogênio totais são apresentados nas isotermas da FIGURA 23 e FIGURA 24, respectivamente.

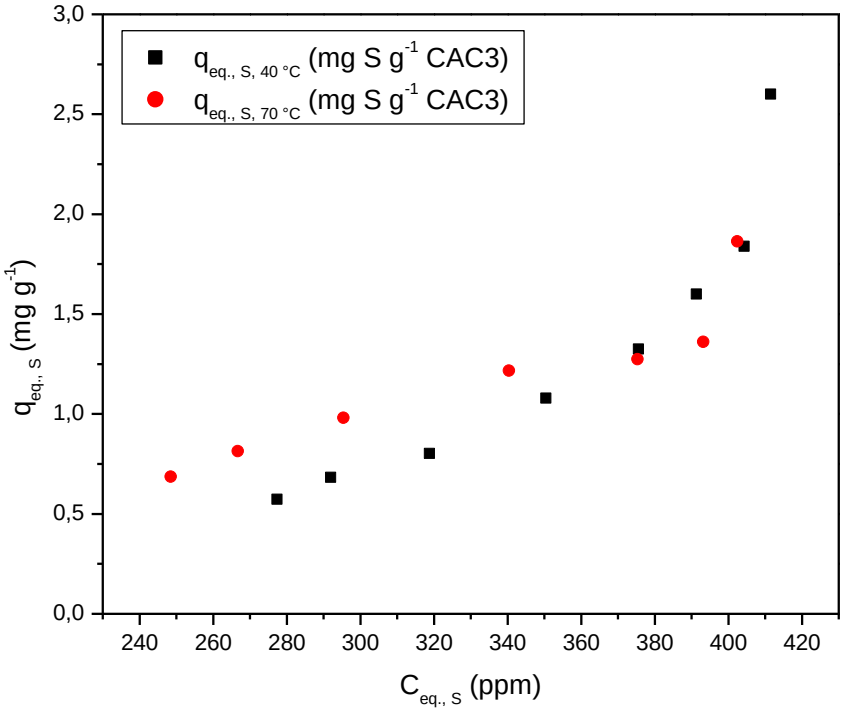


FIGURA 23 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE TOTAL PRESENTE EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS.

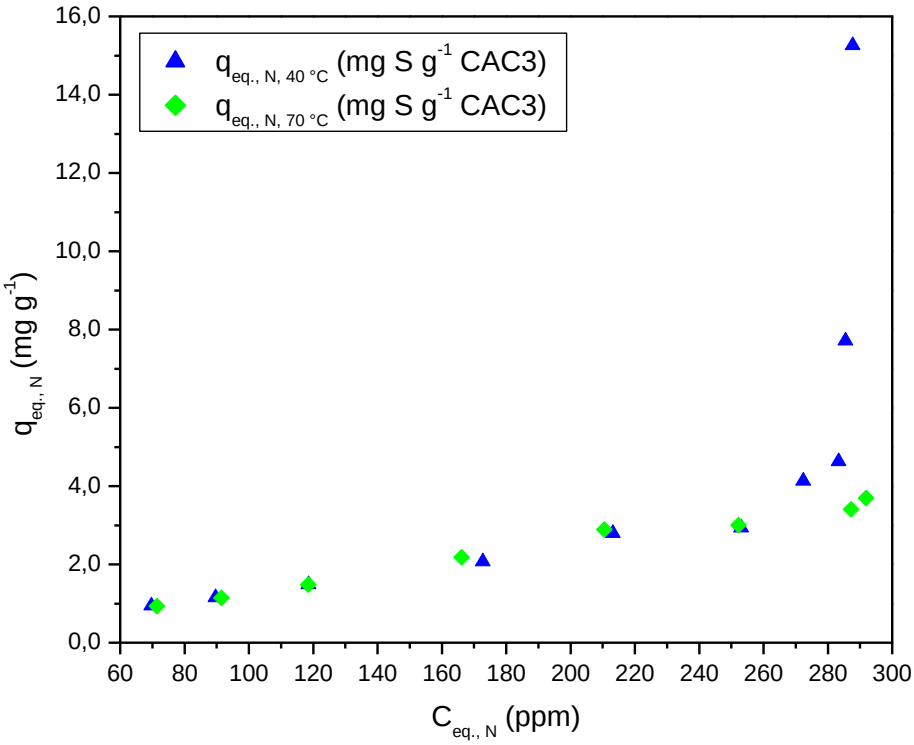


FIGURA 24 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL PRESENTE EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS.

De acordo com a classificação de McCabe e colaboradores (1993), pode-se dizer que o formato das isotermas de adsorção de enxofre e nitrogênio totais, para as duas faixas de temperatura tende à concavidade, indicando um comportamento não favorável para estas condições de operação. O não favorecimento das isotermas pode estar relacionado à complexidade da composição de carga real de óleo diesel, pois a concorrência pelos mesmos sítios ativos do carvão ativado não ocorre apenas entre os compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel, mas também entre aromáticos e a própria fração de hidrocarbonetos (AL-GHOUTI *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2006).

Percebe-se que as isotermas de adsorção a 40 °C apresentaram um desfavorecimento mais acentuado do que àquelas a 70 °C. Este fato leva à conclusão de que o aumento de temperatura foi um fator que atenuou a concavidade da isoterma de adsorção, fazendo com que as curvas apresentadas, tanto para o enxofre quanto para o nitrogênio tendessem a um formato linear.

Bu e colaboradores (2011) elaboraram um estudo comparativo entre a adsorção de alguns compostos sulfurados (como o DBT e o 4,6-DMDBT) e alguns compostos aromáticos policíclicos. Foi observado que uma grande fração de compostos aromáticos é encontrada no óleo diesel comercial cuja presença é extremamente maléfica na adsorção dos compostos sulfurados. Já Almarri e colaboradores (2009) realizaram um estudo comparativo semelhante, porém utilizando compostos nitrogenados ao invés de aromáticos. O efeito inibitório dos compostos nitrogenados também foi observado, dificultando a remoção dos compostos sulfurados presentes nas cargas reais de óleo diesel.

Os estudos de Soscun e colaboradores (2001) mostram que apesar das moléculas de alguns compostos sulfurados, como as do dibenzotiofeno apresentarem uma disponibilidade eletrônica favorável à adsorção em função da presença de um par de elétrons livre do elemento enxofre, as moléculas de compostos aromáticos como fenantreno e/ou antraceno apresentam uma maior contribuição eletrônica à superfície do carvão ativado em função do par de elétrons livres (elétrons π) estar deslocalizado no anel aromático. Por esta razão, o favorecimento ou não na adsorção de um determinado adsorvato está intimamente relacionado às interações entre a superfície físico-química do adsorvente e a estrutura eletrônica do adsorvato.

Geralmente o tipo de isoterma obtido na FIGURA 23 e na FIGURA 24 respectivamente ocorre quando o sólido adsorvente apresenta uma baixa capacidade adsortiva de adsorvato ou baixa interação entre o adsorvente e o adsorvato; e quando o tempo de transferência de massa é muito longo. No entanto, isotermas com este formato são utilizadas para auxiliar a compreensão de processos de regeneração dos adsorventes (MCCABE *et al.*, 1993).

Bu e colaboradores (2011) concordam com os estudos de Soscun e colaboradores (2001) e reafirmam que a interação entre o adsorvente e os diversos adsorvatos presentes na carga real de óleo diesel é favorecida pela similaridade no comportamento químico entre a superfície deste adsorvente e o adsorvato. Isto significa que quanto maior a contribuição eletrônica do adsorvato à superfície do carvão ativado, maior a força de interação entre adsorvente e adsorvato e consequentemente, mais facilmente o adsorvato será adsorvido.

Os diagramas do estudo de equilíbrio (FIGURA 23 e FIGURA 24) mostram que o aumento da temperatura favoreceu o aumento da capacidade adsortiva de adsorvato por massa de adsorvente, indicando que o processo de adsorção tende a ser endotérmico para esta faixa de concentração inicial (TABELA 25). Os estudos de Al-Ghouti e colaboradores (2010) mostram que quando a adsorção de compostos sulfurados do óleo diesel ocorre em uma faixa de concentração inicial de enxofre baixa (entre 500 e 2400 ppm (m/m)), a temperatura tem grande influência no processo adsortivo, podendo caracterizar um processo endotérmico. Além disso, como descrito anteriormente (item 4.1.2), o aumento da capacidade adsortiva relacionada ao aumento da temperatura pode indicar a ocorrência de adsorção química entre os adsorvatos da solução de óleo diesel comercial e a superfície da amostra de carvão CAC3.

Em decorrência dos resultados de equilíbrio de adsorção apresentados acima, novos ensaios foram realizados como uma tentativa de obter um melhor comportamento dos dados de equilíbrio com carga real. Para isto, repetiu-se o procedimento experimental descrito no item 3.5.2 , adotando-se faixas maiores de massa de adsorvente. As novas curvas de equilíbrio de adsorção foram compostas por pontos com início em 0,25 g até 6,0 g de massa da amostra CAC3. Os novos dados experimentais de equilíbrio para a adsorção de enxofre e nitrogênio totais são apresentados nas isotermas da FIGURA 25 e FIGURA 26, respectivamente.

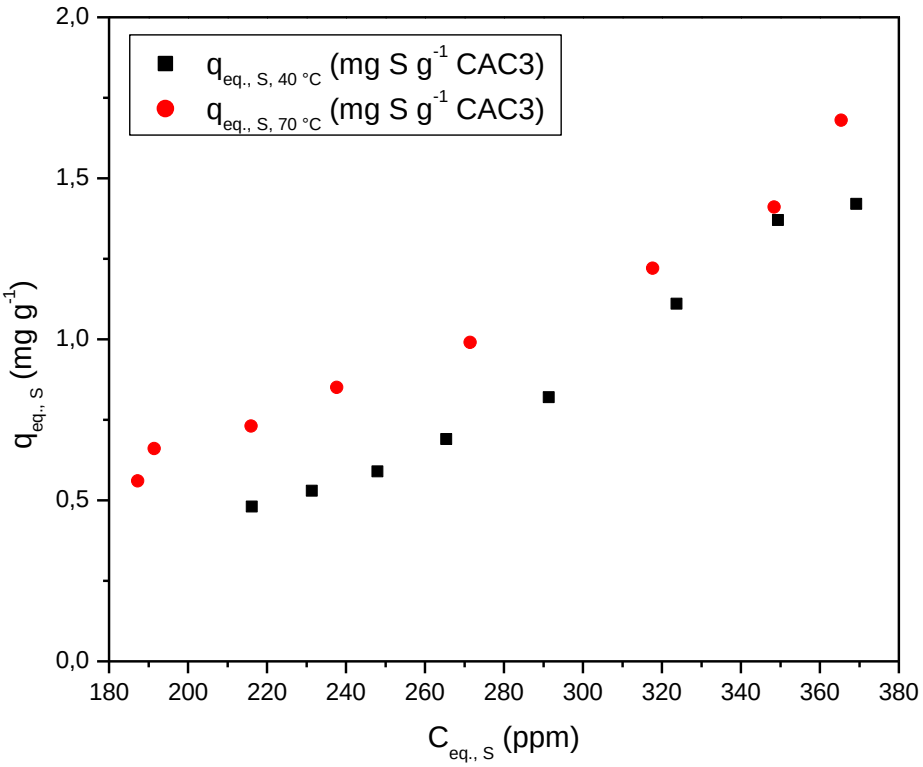


FIGURA 25 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE TOTAL PRESENTE EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL PARA FAIXAS MAIORES DE MASSA DE ADSORVENTE, TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS.

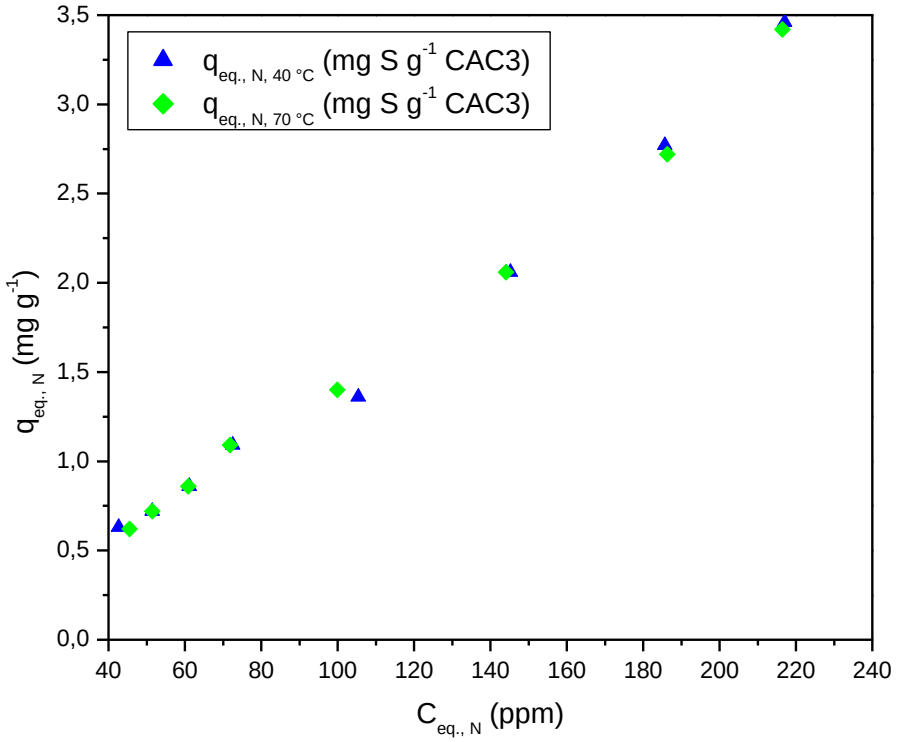


FIGURA 26 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL PRESENTE EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL PARA FAIXAS MAIORES DE MASSA DE ADSORVENTE, TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS.

É possível observar nos diagramas apresentados nas FIGURA 25 e FIGURA 26, respectivamente, que o aumento da quantidade de adsorvente (em massa) permitiu a obtenção de isotermas com formatos mais lineares, indicando um comportamento mais favorável ao processo adsortivo, quando comparado àquele obtido anteriormente. Nota-se ainda que a melhoria do comportamento adsortivo foi mais expressivo para os ensaios realizados a 40 °C, tanto para a adsorção de sulfurados quanto de nitrogenados, pois de uma situação bastante desfavorável (FIGURA 23 e FIGURA 24, respectivamente), obteve-se uma condição linear com tendências mais favoráveis (FIGURA 25 e FIGURA 26, respectivamente).

Ao comparar as novas isotermas de adsorção de enxofre e nitrogênio totais, observa-se que as curvas de equilíbrio de adsorção de enxofre total (FIGURA 25) apresentam uma leve tendência à convexidade, indicando uma condição mais favorável à remoção de adsorvatos em solução, para as duas faixas de temperatura. As curvas de equilíbrio de adsorção de nitrogênio total (FIGURA 26) apresentam um formato mais linear.

Como o ponto equivalente a 2,0 g de adsorvente foi utilizado nos demais experimentos realizados com óleo diesel comercial (como por exemplo, o estudo cinético de adsorção em batelada), este ponto foi adotado como um ponto de referência a fim de possibilitar a comparação dos dados experimentais. Além disso, denominou-se sistema 1 aquele cuja faixa de massa de adsorvente inicia em 0,01 a 4,0 g, totalizando 10 pontos na isoterma de adsorção; e sistema 2 aquele cuja faixa de massa de adsorvente inicia em 0,25 a 6,0 g, totalizando 08 pontos na isoterma de adsorção.

O diagrama da FIGURA 27 apresenta esquematicamente a comparação entre os dois sistemas referentes ao estudo do equilíbrio de adsorção para carga real. Nota-se que ocorreu apenas a variação da massa de adsorvente, mantendo-se constante a concentração inicial de enxofre e nitrogênio totais, volume de solução, agitação e temperatura de operação de 40 e 70 °C.

Ressalta-se que o aumento de pontos com massa de adsorvente superior ao ponto de referência de 2,0 g não foi tão expressivo. A diferença entre os dois sistemas consiste basicamente na presença ou ausência de pontos com massa de adsorvente muito pequena, conforme observado no esquema da FIGURA 27.

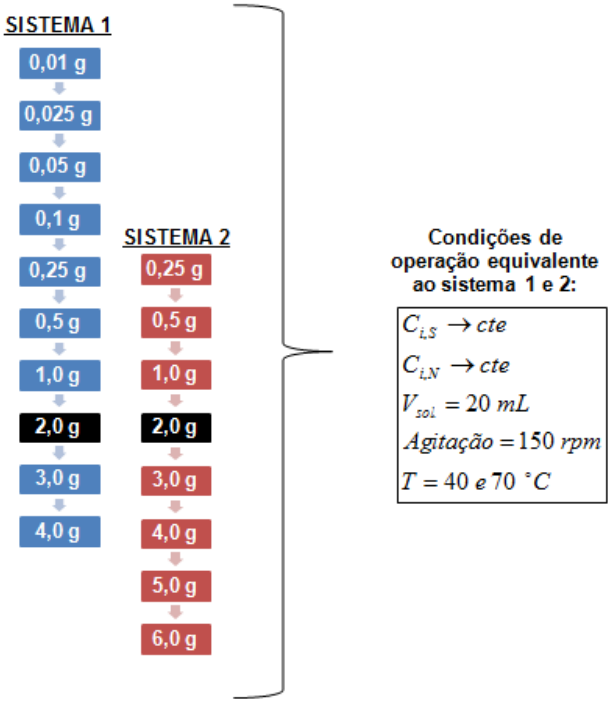


FIGURA 27 – COMPARAÇÃO ENTRE O SISTEMA 1 E 2 REFERENTES AO ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO TOTAIS PRESENTES EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL.

Ao analisar o equilíbrio de adsorção de sistemas que apresentam variação de massa de adsorvente (mantendo-se constante a concentração inicial de adsorvato, volume de solução, agitação e temperatura), observa-se que quando a massa de adsorvente utilizada é muito pequena, a capacidade adsortiva relativa do adsorvente tende a ser elevada. Isto ocorre, pois a capacidade adsortiva é inversamente proporcional à massa de adsorvente utilizada (equação 7 e 8). No entanto, a capacidade de remoção de adsorvato (sendo um número absoluto em porcentagem mássica) acaba sendo muito pequena ou até mesmo inexistente. Por esta razão, como o levantamento das isotermas de adsorção deste estudo foi realizado com base na variação de massa, optou-se por analisar a quantidade removida de enxofre e nitrogênio totais em valores absolutos (% m/m) ao invés de analisar a capacidade adsortiva da amostra CAC3. Assim, é possível determinar qual condição é mais favorável à remoção dos adsorvatos presentes no óleo diesel comercial.

A TABELA 26 e a TABELA 27 respectivamente apresentam comparativamente, a capacidade de remoção de enxofre e nitrogênio totais (em porcentagem mássica), respectivamente, da amostra CAC3 em relação à faixa de

massa de adsorvente utilizada nos dois sistemas do estudo de equilíbrio de adsorção em carga real.

TABELA 26 – COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DA AMOSTRA CAC3 EM RELAÇÃO AO ENXOFRE TOTAL DOS SISTEMAS 1 E 2 REFERENTES AO ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C.

MASSA DE ADSORVENTE (g)	% REMOÇÃO DE ENXOFRE, 40 °C SISTEMA 1	% REMOÇÃO DE ENXOFRE, 70 °C SISTEMA 1	% REMOÇÃO DE ENXOFRE, 40 °C SISTEMA 2	% REMOÇÃO DE ENXOFRE, 70 °C SISTEMA 2
6,0	-	-	44,66	52,10
5,0	-	-	40,77	51,03
4,0	33,24	39,94	36,51	44,76
3,0	29,73	35,54	32,06	39,21
2,0	23,26	28,59	25,42	30,57
1,0	15,66	17,72	17,14	18,74
0,5	9,60	9,27	10,56	10,88
0,25	5,80	4,96	5,48	6,53
0,1	2,68	2,73	-	-
0,05	1,01	0,74	-	-
0,025	0,96	0,05	-	-
0,01	0,38	0,04	-	-

Os resultados apresentados na TABELA 26 mostram que o aumento da temperatura, de 40 para 70 °C favorece a adsorção de sulfurados na faixa de massa de adsorvente de 1,0 a 6,0 g, para ambos os sistemas. Observa-se, ainda que em faixas de massa de adsorvente pequenas (entre 0,1 a 0,5 g), a temperatura não influencia a adsorção de sulfurados, sendo a remoção de enxofre total praticamente a mesma para as duas temperaturas. No entanto, em faixas muito pequenas de massa de adsorvente (entre 0,01 a 0,05 g), nota-se que o aumento de temperatura foi um fator que desfavoreceu a adsorção dos compostos sulfurados.

Com relação à remoção dos compostos nitrogenados (TABELA 27), percebe-se que o aumento de temperatura começa a desfavorecer a adsorção nas faixas muito pequenas de massa de adsorvente (entre 0,01 a 0,1 g). Nota-se ainda que o aumento de temperatura não influencia a adsorção de nitrogenados, quando

utilizadas massas de adsorvente acima de 2,0 g. Este comportamento foi observado no estudo cinético (TABELA 24).

TABELA 27 – COMPARAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DA AMOSTRA CAC3 EM RELAÇÃO AO NITROGÊNIO TOTAL DOS SISTEMAS 1 E 2 REFERENTES AO ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM CARGA REAL DE ÓLEO DIESEL NAS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C.

MASSA DE ADSORVENTE (g)	% REMOÇÃO DE NITROGÊNIO, 40 °C SISTEMA 1	% REMOÇÃO DE NITROGÊNIO, 70 °C SISTEMA 1	% REMOÇÃO DE NITROGÊNIO, 40 °C SISTEMA 2	% REMOÇÃO DE NITROGÊNIO, 70 °C SISTEMA 2
6,0	-	-	84,15	83,02
5,0	-	-	80,90	80,80
4,0	76,55	76,00	77,30	77,28
3,0	69,83	69,26	73,07	73,20
2,0	60,12	60,20	60,85	62,74
1,0	41,92	44,15	46,07	46,27
0,5	28,32	29,25	31,04	30,52
0,25	14,88	15,22	19,39	19,29
0,1	8,41	3,73	-	-
0,05	4,71	3,48	-	-
0,025	3,97	1,89	-	-
0,01	3,21	0,22	-	-

Com base no ponto de referência de massa de adsorvente (2,0 g), observa-se que o aumento da quantidade de massa de adsorvente em 50% (de 2,0 g para 4,0 g), aumenta a quantidade de enxofre total removida em aproximadamente, 43% e a quantidade de nitrogênio total removida em aproximadamente, 26%. Nas faixas de massa de adsorvente de 6,0 g, nota-se um aumento na remoção de enxofre total de aproximadamente, 73% e de nitrogênio total de aproximadamente, 35%, em relação ao ponto de referência de 2,0 g.

O aumento de massa de adsorvente, associado ao aumento de temperatura pode ter propiciado o aumento da disponibilidade de sítios ativos presentes na superfície da amostra CAC3. Como consequência, uma maior quantidade de compostos sulfurados e nitrogenados pôde ser adsorvida, favorecendo o processo adsortivo para as novas condições de operação adotadas. No entanto, ao

transportar estes dados para processos contínuos de adsorção (como em colunas de adsorção de leito fixo), é importante analisar o custo de operação em relação ao aumento da quantidade de adsorvente utilizado no processo; analisar o quanto o aumento de massa de adsorvente contribui para a redução do tempo de contato e redução da concentração de sulfurados e/ou nitrogenados presentes no óleo diesel.

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO

Os experimentos de adsorção em batelada com óleo diesel sintético foram realizados com o intuito de possibilitar uma melhor investigação do desempenho adsortivo da amostra de carvão ativado CAC3 na presença apenas do enxofre, como composto a ser adsorvido. O dibenzotiofeno (DBT) foi o composto selecionado para representar toda fração de compostos sulfurados do óleo diesel. Já o n-decano foi escolhido para representar a base solvente da solução sintética, sendo também o representante do grupo dos parafínicos.

A utilização de uma carga sintética de óleo diesel permitiu ainda, uma avaliação isolada da afinidade da amostra CAC3 com o DBT. Além disso, foram realizados testes de adsorção com o benzotiofeno (BT) apenas para efeitos comparativos. O principal objetivo desta comparação é observar a seletividade da amostra CAC3 em relação a diferentes compostos sulfurados. Por esta razão, para os experimentos realizados com solução sintética na presença de BT, não foi adotada a temperatura de operação de 70 °C e a amostragem cinética foi iniciada em 30 minutos.

Da mesma forma como foi realizado para o óleo diesel comercial, um levantamento do desvio padrão e média amostral dos resultados relacionados às concentrações finais de enxofre total foram realizados para avaliar a repetitividade do método utilizado pelo equipamento TRACE SN CUBE. Obteve-se um coeficiente de variação de aproximadamente, 0,8% em relação ao enxofre, tanto na forma de DBT quanto na forma de BT. Este dado permite concluir que o método utilizado para avaliar a seletividade da amostra CAC3 apresenta boa repetitividade dos resultados.

Os resultados obtidos no teste de repetitividade com óleo diesel sintético foram propagados aos ensaios relacionados ao estudo cinético e de equilíbrio de

adsorção em batelada, assim como nos ensaios do estudo de seletividade para misturas binárias, apresentados nos itens a seguir.

4.2.1 Estudo Cinético de Adsorção em Batelada

O estudo cinético em batelada com óleo diesel sintético foi baseado no procedimento descrito no item 3.6.2 . Para a solução sintética com DBT, as condições iniciais mantiveram-se as mesmas que as realizadas com óleo diesel comercial, sendo utilizados 2,0 g da amostra CAC3 em 20 mL de solução, sob agitação constante de 150 rpm e temperaturas de 40 e 70 °C.

As soluções de óleo diesel sintético foram preparadas com base no procedimento descrito no item 3.6.1 , sendo previamente ambientadas nas temperaturas de operação de 40 e 70 °C e posteriormente analisadas no equipamento TRACE SN CUBE, conforme mostra a TABELA 28.

TABELA 28 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE TOTAL NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO (DBT).

PARÂMETRO	T = 40 °C	T = 70 °C
Concentração Inicial de Enxofre a partir do DBT (ppm)	$C_{0,S-DBT,40°C}$ = 578,57	$C_{0,S-DBT,70°C}$ = 585,37

A determinação do tempo de equilíbrio, para a solução contendo DBT foi realizado através do levantamento de curvas cinéticas a 40 e 70 °C, conforme mostra a FIGURA 28. Da mesma forma como foram realizados os experimentos com óleo diesel comercial, o tempo de contato foi variado de 30 segundos a 48 horas. A partir dos dados experimentais das curvas representadas pela FIGURA 28 foi possível obter a capacidade adsortiva da amostra CAC3 em relação ao enxofre para as duas temperaturas de 40 e 70 °C, conforme mostra a FIGURA 29. Para a determinação da capacidade adsortiva de enxofre foi utilizada a equação (7).

Ao ampliar a FIGURA 29, pode-se perceber que a capacidade adsortiva de enxofre começa a permanecer praticamente constante a partir de 8 horas de contato para os ensaios realizados a 40 °C e a partir de 4 horas de contato para os ensaios realizados a 70 °C.

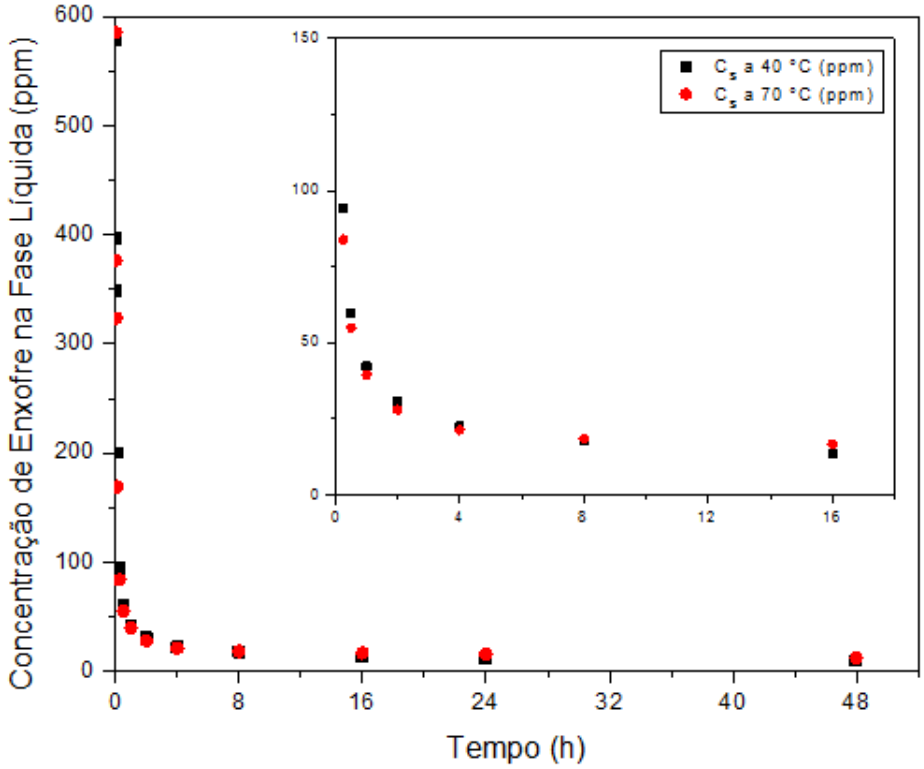


FIGURA 28 – CURVA CINÉTICA DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE NA FASE LÍQUIDA EM RELAÇÃO AO TEMPO DE CONTATO A 40 E 70 °C UTILIZANDO ÓLEO DIESEL SINTÉTICO.

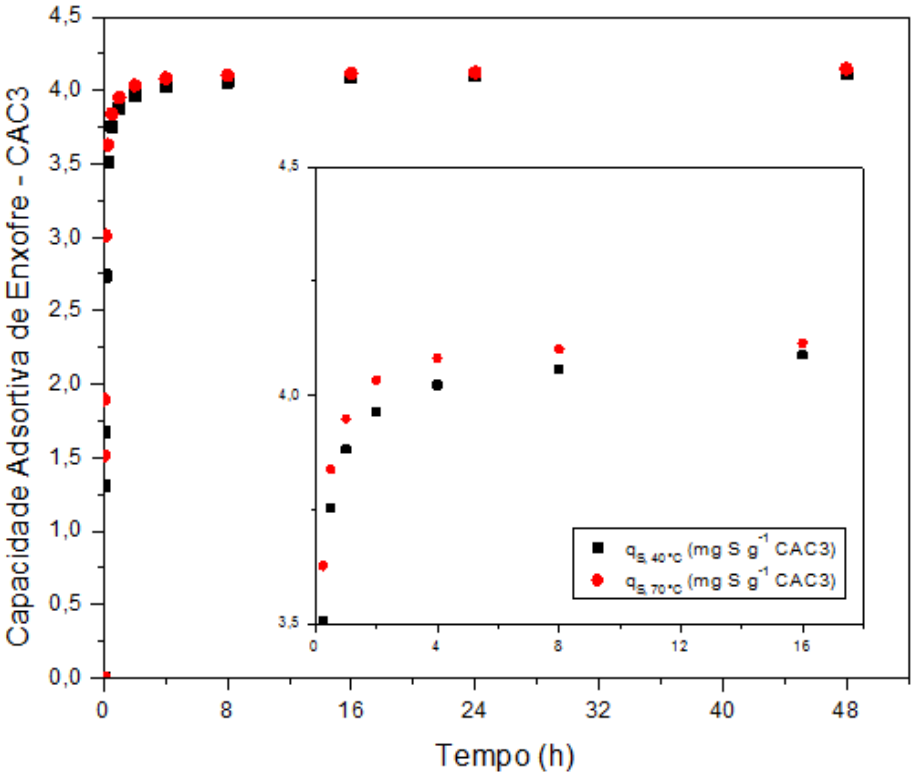


FIGURA 29 – CURVA CINÉTICA DA CAPACIDADE ADSORTIVA DA AMOSTRA CAC3 EM SOLUÇÃO SINTÉTICA COM DBT A 40 E 70 °C.

Em decorrência da ausência de outros compostos concorrentes pelos mesmos sítios ativos do carvão ativado, tais como os nitrogenados e/ou aromáticos, o enxofre presente na solução sintética pode ser removido com mais facilidade. Com isso, diferentemente dos resultados obtidos com óleo diesel comercial (item 4.1.2) que apresentaram aproximadamente, 30% de remoção de enxofre, o contato da solução sintética com a amostra CAC3, ao final de 48 horas apresentou uma remoção de enxofre de aproximadamente, 98%, representando uma concentração final na fase líquida na ordem de 10 ppm (m/m) de enxofre.

A FIGURA 30 apresenta o efeito do tempo de contato na remoção do DBT para as duas faixas de temperatura. Com isso, percebe-se que aos 5 minutos de contato com a solução sintética de óleo diesel, a amostra de carvão ativado CAC3 apresenta um fator de remoção de enxofre total de aproximadamente, 70% para a temperatura de 70 °C e 65% para a temperatura de 40 °C. Já aos 30 minutos de contato, a concentração de enxofre na fase liquida é reduzida em aproximadamente, 50 ppm (m/m), representando um fator de remoção de 90%, para ambas as duas faixas de temperatura.

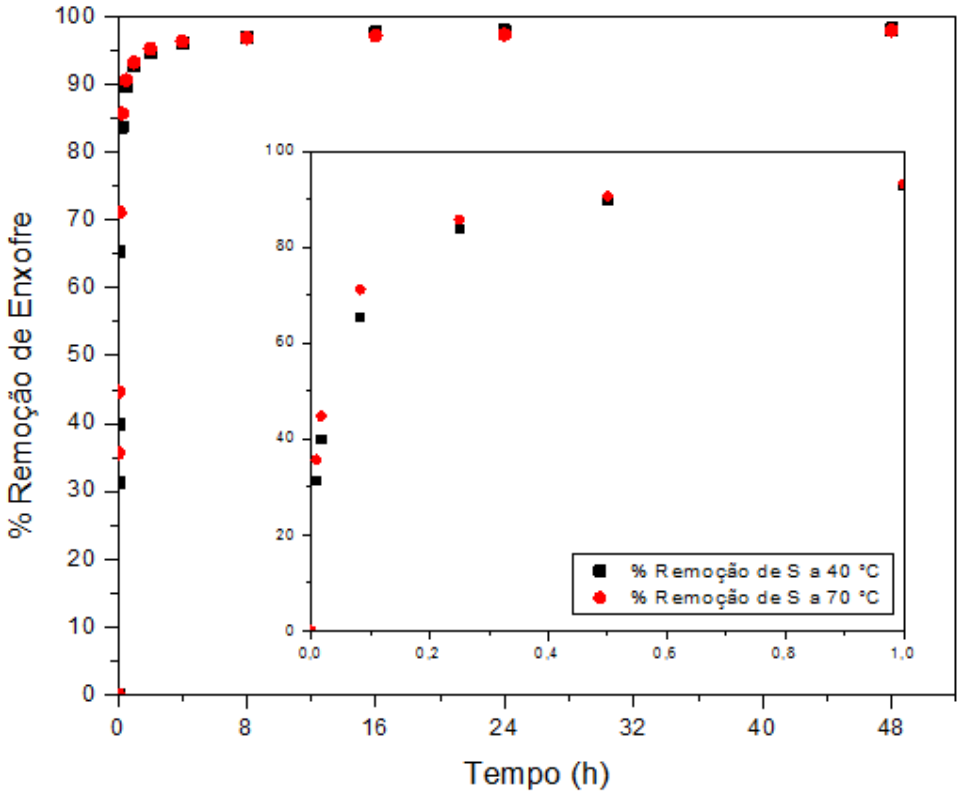


FIGURA 30 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA REMOÇÃO DO ENXOFRE TOTAL DA SOLUÇÃO DE DBT PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C.

Para determinação do tempo de equilíbrio de adsorção, Kumagai e colaboradores (2010) também utilizaram uma solução sintética de óleo diesel, contendo DBT, em contato com carvão ativado proveniente da casca de coco. Neste estudo, o equilíbrio foi atingido somente em 48 horas. Já nos estudos de Ania e Bandosz (2005) realizados com solução de DBT em contato com diferentes amostras de carvão ativado provenientes de madeira, derivados de petróleo e alguns polímeros, o tempo de equilíbrio foi atingido em aproximadamente, 72 horas.

As diferenças encontradas em relação ao tempo de equilíbrio podem ser explicadas em função das características porosas de cada amostra de carvão ativado, mais precisamente em relação ao volume de mesoporos, além de outras diferenças operacionais. Segundo Ania e Bandosz (2005), a mesoporosidade dos carvões ativados é um fator extremamente importante na determinação do tempo de equilíbrio e consequentemente, da cinética de adsorção, ou seja, quanto maior o volume de mesoporos do adsorvente, mais rápido o equilíbrio deve ser atingido. Ainda, segundo Bu e colaboradores (2011), a adsorção de moléculas grandes como as de DBT depende da presença de mesoporos para ocorrer.

Levando em consideração a mesoporosidade dos carvões ativados pode-se concluir que a amostra CAC3 deve possuir muito provavelmente, um volume de mesoporos superior ao das amostras utilizadas nos estudos de Kumagai *et al.* (2010) ($V_{MESO} = 0{,}06\, cm^2\, g^{-1}$) e de Ania e Bandosz (2005) ($V_{MESO} = 0{,}051\, a\, 0{,}765\, cm^2\, g^{-1}$), apresentando com isso, uma tendência a atingir o equilíbrio mais rápido.

A TABELA 29 apresenta as capacidades adsortivas de enxofre total, nas temperaturas de 40 e 70 °C, obtidas no estudo cinético em batelada com solução sintética. Os valores apresentados mostram que o aumento de temperatura não influenciou significativamente o aumento da capacidade adsortiva de enxofre.

Nos primeiros 30 segundos de contato com a solução sintética a 70 °C, a amostra CAC3 apresentou uma capacidade adsortiva de enxofre 15% maior que àquela obtida a 40 °C. No entanto, ao final de 48 horas de contato, esta diferença pode ser considerada desprezível, sendo a diferença entre a capacidade adsortiva de enxofre total a 40 e 70 °C inferior a 1,0%. Assim, a influência da temperatura no processo adsortivo para remoção de enxofre em solução sintética não foi tão pronunciado quanto aquele observado em a solução comercial de óleo diesel.

TABELA 29 – RESULTADOS DO ESTUDO CINÉTICO EM BATELADA REFERENTE À ADSORÇÃO DO ENXOFRE TOTAL PRESENTE NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DE ÓLEO DIESEL A 40 E 70 °C.

TEMPO DE CONTATO (h)	$q_{S,40°C}$ (mg S g^{-1} CA)	% REMOÇÃO DE ENXOFRE, 40 °C	$q_{S,70°C}$ (mg S g^{-1} CA)	% REMOÇÃO DE ENXOFRE, 70 °C
0,0083	1,31	31,34	1,51	35,65
0,0167	1,69	39,84	1,89	44,70
0,0833	2,74	65,39	3,01	71,12
0,25	3,51	83,74	3,63	85,67
0,5	3,76	89,70	3,84	90,62
1	3,88	92,72	3,95	93,25
2	3,97	94,72	4,03	95,23
4	4,02	96,12	4,08	96,37
8	4,06	96,93	4,10	96,85
16	4,09	97,67	4,11	97,16
24	4,10	97,92	4,12	97,34
48	4,11	98,16	4,15	97,90

4.2.2 Isotermas de Adsorção em Batelada

O estudo do equilíbrio com solução sintética de óleo diesel foi realizado através do levantamento das isotermas de adsorção em batelada, de acordo com o procedimento descrito no item 3.6.3 . As soluções utilizadas no estudo do equilíbrio foram previamente ambientadas nas temperaturas de operação de 40 e 70 °C, apresentando concentrações iniciais que variavam de 10 a 500 ppm (m/m) de enxofre total, conforme mostra a TABELA 30.

O tempo de saturação adotado nos experimentos do estudo do equilíbrio foi de 48 horas. As demais condições iniciais como temperatura, volume de solução, massa de adsorvente e agitação foram as mesmas utilizadas no estudo cinético de adsorção.

As concentrações iniciais das soluções (TABELA 30), tanto a 40 °C quanto a 70 °C, praticamente não apresentam variação entre si. Por esta razão, considera-se que o aumento de temperatura não influenciou a perda de enxofre por volatilidade.

TABELA 30 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE TOTAL NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO (DBT).

SOLUÇÃO	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE A 40 °C (ppm)	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE A 70 °C (ppm)
1	9,89	9,87
2	31,34	31,31
3	52,24	50,98
4	105,79	105,65
5	192,12	191,31
6	308,70	304,98
7	394,51	393,70
8	522,24	523,47

As isotermas de adsorção correlacionam a concentração final de enxofre na fase líquida em equilíbrio com a capacidade adsortiva de enxofre na fase sólida, a uma determinada temperatura, conforme mostra a FIGURA 31. Para a determinação da capacidade adsortiva de enxofre foi utilizada a equação (7).

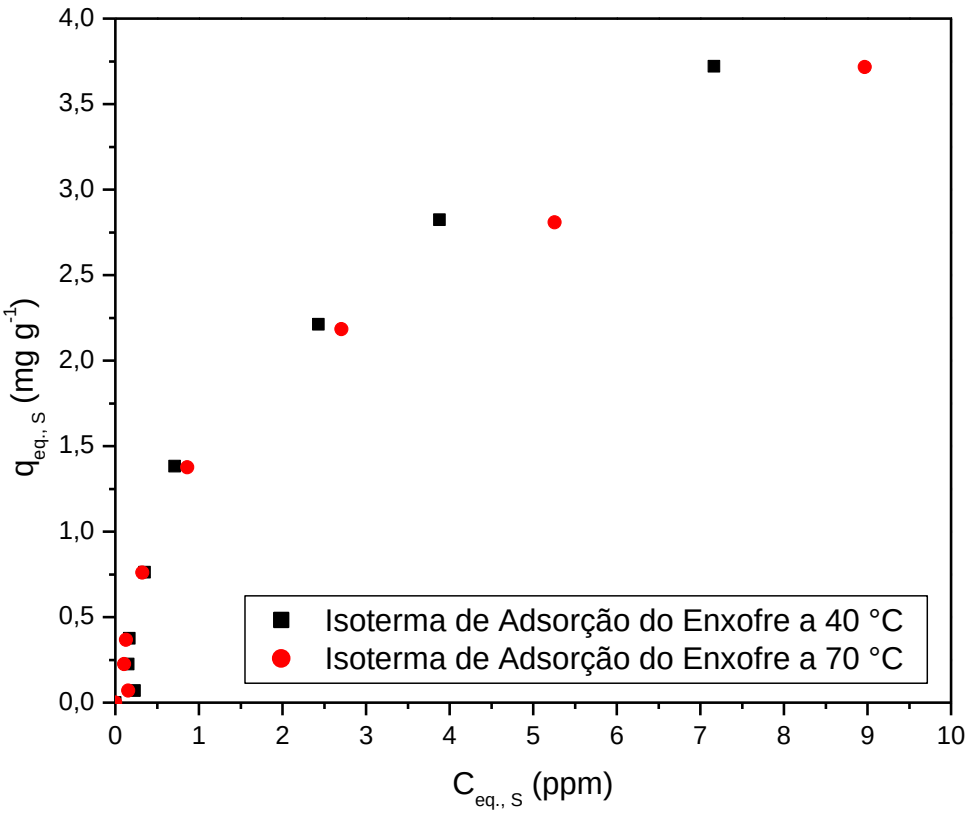


FIGURA 31 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE TOTAL PRESENTE EM SOLUÇÃO SINTÉTICA COM DBT PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS.

Segundo a classificação de Giles e colaboradores (1960), as isotermas de adsorção apresentadas na FIGURA 31 possuem um formato semelhante à isoterma classificada como tipo L ou isoterma de Langmuir, um modelo bastante comum em sistemas de adsorção sólido-líquido. De acordo com a classificação de McCabe e colaboradores (1993) as isotermas de adsorção da FIGURA 31 podem ser classificadas como favoráveis. Geralmente, este tipo de isoterma ocorre quando o adsorvente utilizado apresenta alta capacidade de remoção do contaminante presente em fase líquida. Segundo Ania e colaboradores (2007), o formato de isoterma do tipo L pode indicar também que a adsorção de DBT foi favorecida nos sítios ativos do carvão ativado por não haver competição com o solvente e/ou com outros compostos (no caso deste trabalho, n-decano).

Quando comparados os resultados de equilíbrio obtidos com carga real e carga sintética, percebe-se que o comportamento entre os dois sistemas adsortivos foi bastante distinto. Ao contrário do que ocorreu com o estudo do equilíbrio em solução comercial de óleo diesel (item 4.1.3), os dados experimentais apresentados nas curvas de equilíbrio da FIGURA 31 mostram que o aumento de temperatura não influencia a capacidade adsortiva de enxofre. O fato de a capacidade adsortiva não aumentar com a temperatura caracteriza um processo exotérmico. Este comportamento já era esperado visto que geralmente um processo de dessulfurização por adsorção é classificado como um processo de fisissorção (ou adsorção física).

Observa-se que a 40 °C as isotermas de adsorção de enxofre total para carga real de óleo diesel apresentaram um formato bastante desfavorável. Conforme descrito anteriormente no item 4.1.3 , uma hipótese para explicar este comportamento pode estar relaciona à complexidade da composição da carga real que devido à presença de inúmeros compostos concorrentes aos compostos sulfurados (como aromáticos, nitrogenados e algumas frações de hidrocarbonetos) ocorre uma competição pelos sítios ativos do adsorvente. Esta concorrência é uma característica que pode contribuir para a alteração do mecanismo de adsorção.

Constata-se que o aumento de temperatura para 70 °C pode ter favorecido a adsorção dos compostos sulfurados presentes na carga real, muito provavelmente em função da ocorrência de adsorção química na superfície da amostra CAC3. No entanto, alguns estudos mais específicos seriam necessários para afirmar tal ocorrência. Outra hipótese pode estar associada à diferença de difusividade relativa

existente entre os adsorvatos presentes no óleo diesel comercial e à diferença da energia de adsorção destes adsorvatos, fazendo com estes fatores associados ao aumento de temperatura favoreçam a remoção dos compostos sulfurados, entre outras causas.

A ocorrência de adsorção química não é observada nos estudos realizados com óleo diesel sintético, muito provavelmente, em função da ausência de compostos concorrentes, ou ainda, pela presença de um único composto sulfurado (no caso, o DBT) em solução. As capacidades adsortivas de enxofre, ao final de 48 horas em contato com a amostra CAC3, para as temperaturas de 40 e 70 °C são apresentadas na TABELA 31. Observa-se que a adsorção do DBT em n-decano ocorre semelhantemente para as duas temperaturas (TABELA 31).

TABELA 31 - RESULTADOS DO ESTUDO DE EQUILÍBRIO EM BATELADA REFERENTE À ADSORÇÃO DO ENXOFRE TOTAL PRESENTE NA SOLUÇÃO SINTÉTICA DE ÓLEO DIESEL A 40 E 70 °C.

SOLUÇÃO	$q_{S,40°C}$ (mg S g^{-1} CA)	$q_{S,70°C}$ (mg S g^{-1} CA)
1	0,07	0,07
2	0,23	0,23
3	0,38	0,37
4	0,76	0,76
5	1,38	1,38
6	2,21	2,18
7	2,82	2,81
8	3,72	3,72

4.2.2.1 Ajuste dos Dados de Equilíbrio de Adsorção

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção do DBT apresentados na TABELA 32 foram ajustados de acordo com os modelos linearizados das isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich (equações (2) e (5), respectivamente), para as temperaturas de 40 e 70 °C, conforme mostram a FIGURA 32 e FIGURA 33 respectivamente.

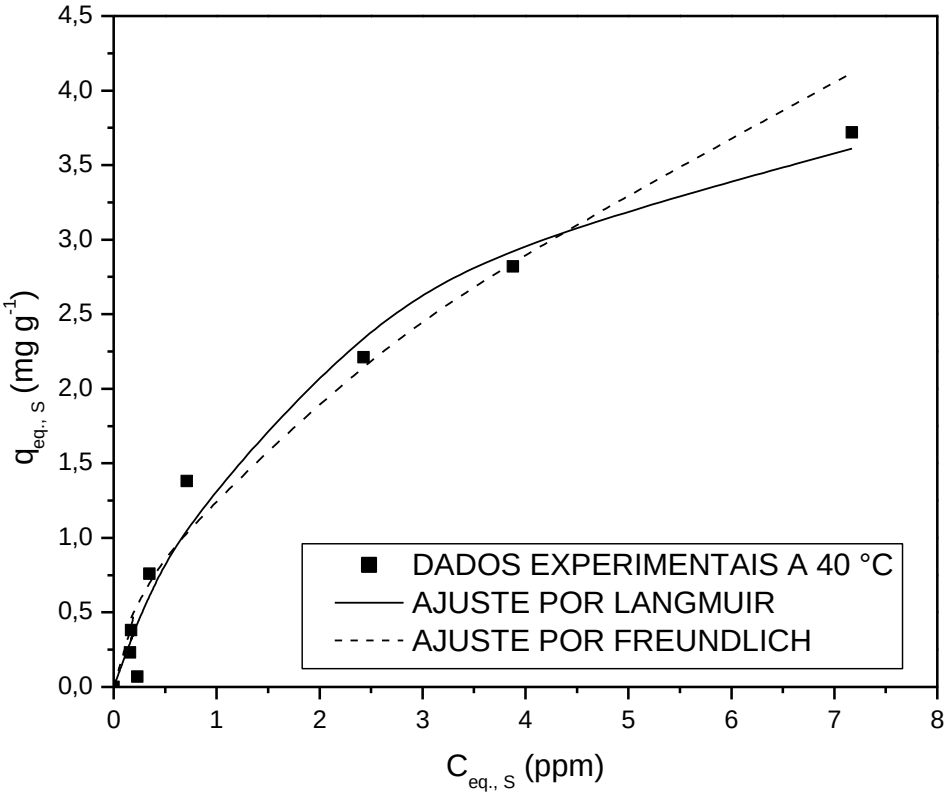


FIGURA 32 – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DO DBT PELOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A TEMPERATURA DE 40 °C.

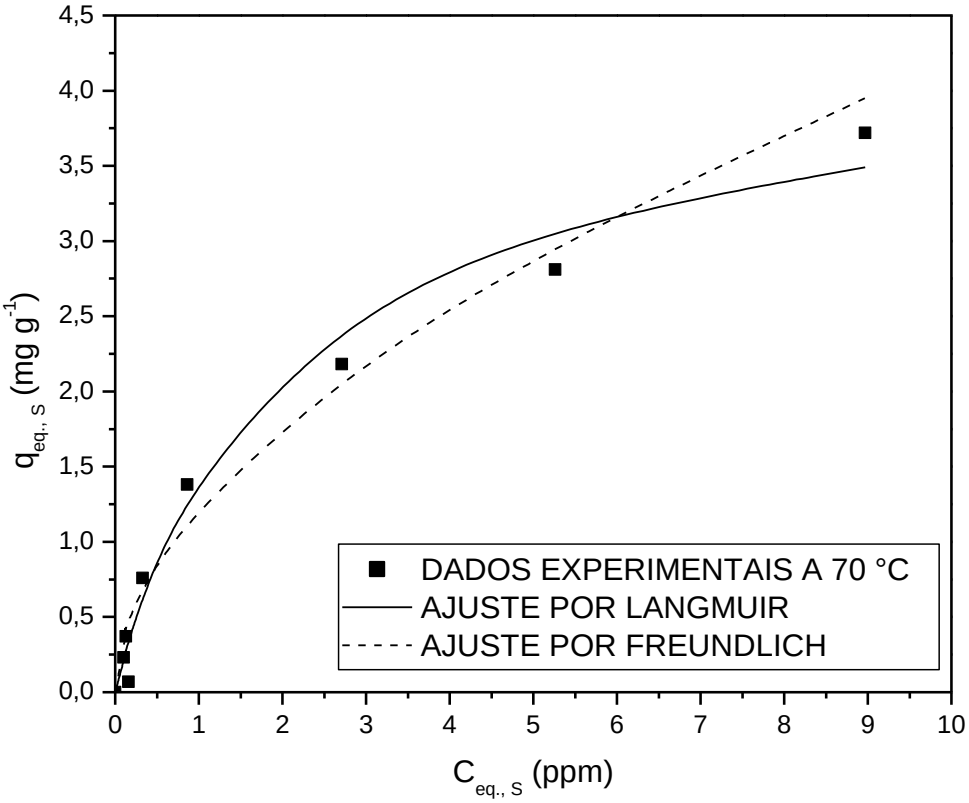


FIGURA 33 – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DO DBT PELOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A TEMPERATURA DE 70 °C.

Os parâmetros de equilíbrio dos modelos de Langmuir e Freundlich foram obtidos pelo método de regressão linear com o auxílio do programa computacional Origin® versão 6.1, sendo apresentados na TABELA 32.

TABELA 32 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA A ADSORÇÃO DE DBT NA AMOSTRA CAC3 A 40 E 70 °C.

DBT			
MODELOS DE ISOTERMAS	PARÂMETROS	T = 40 °C	T = 70 °C
Langmuir	K_L (L mg^{-1})	0,43	0,55
	$q_{máx.}$ (mg g^{-1})	4,78	4,20
	R^2	0,96	0,97
Freundlich	K_F ((mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$)	1,31	1,26
	n	1,72	1,91
	R^2	0,97	0,98

Analisando a adsorção de DBT nas duas faixas de temperatura, pode-se dizer que tanto o modelo de Langmuir quanto o modelo de Freundlich resultaram em um ajuste adequado, apresentando R^2 igual ou superior a 0,96. No entanto, os melhores ajustes foram obtidos com o modelo de isoterma de Freundlich.

Segundo Wen e colaboradores (2010), o modelo de isoterma de Freundlich é um modelo empírico que não prevê o estado de saturação no processo adsortivo. Por esta razão, como não se atingiu a saturação do adsorvente (conforme mostra a FIGURA 26), pode-se dizer que o modelo de Freundlich é o modelo de isoterma mais adequado para representar a faixa dos dados experimentais.

Os estudos de Wen *et al.* (2010) e Kumagai *et al.* (2010) realizados com solução de DBT em carvão ativado também encontraram melhor ajuste dos dados experimentais para o modelo de Freundlich. Segundo Jayne e colaboradores (2005), o modelo de isoterma de Freundlich pode ser aplicado em processos adsortivos não-ideais de superfícies heterogêneas e em processos de adsorção em multicamadas.

4.2.3 Estudo Comparativo entre a Adsorção de BT e DBT

O estudo comparativo entre a adsorção de Benzotiofeno (BT) e Dibenzotiofeno (DBT) foi realizado com o intuito de auxiliar a compreensão do comportamento adsortivo de diferentes compostos sulfurados em carvão ativado. A determinação do tempo de equilíbrio de adsorção do BT foi realizada com base no procedimento descrito no item 3.6.2 e o estudo do equilíbrio do BT foi realizado semelhantemente aquele adotado para o DBT (item 3.6.3).

A concentração inicial de enxofre total presente na solução de BT foi determinada no equipamento TRACE SN CUBE, sendo utilizada nos experimentos do estudo cinético de adsorção em batelada. O valor obtido foi $C_{0,S-BT,40°C}$ = 506,88 ppm (m/m) de enxofre total, para a temperatura de operação de 40 °C.

A FIGURA 34 apresenta a comparação entre o comportamento cinético de adsorção do BT e DBT. Para este estudo comparativo foi considerado que o tempo de contato variou de 30 minutos a 48 horas, a uma temperatura de 40 °C.

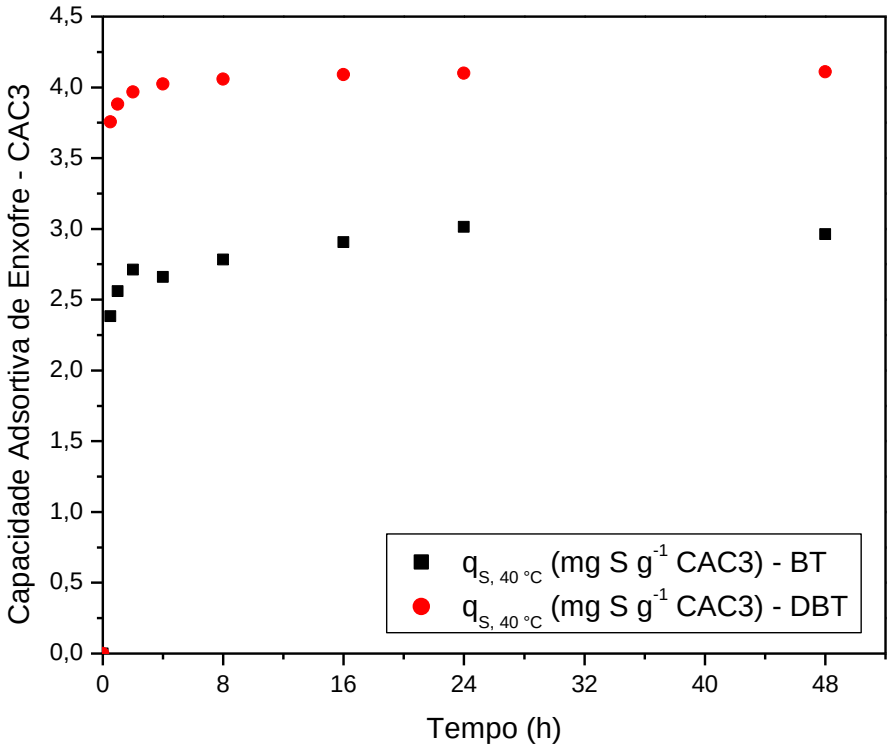


FIGURA 34 – COMPARAÇÃO ENTRE AS CURVAS CINÉTICAS DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ENXOFRE DA AMOSTRA CAC3 PARA SOLUÇÕES SINTÉTICAS COM BT E DBT, RESPECTIVAMENTE A 40 °C.

Os resultados cinéticos apresentados na FIGURA 34 mostram que a adsorção de enxofre da solução com DBT foi superior àquela da solução com BT. Diferentemente da solução com DBT que iniciou seu equilíbrio em 8 horas de contato, a solução com BT começa a apresentar estabilidade na adsorção de enxofre após 24 horas de contato. Em relação ao fator de remoção de enxofre a FIGURA 35 mostra que a concentração inicial de enxofre da solução com DBT é reduzida em aproximadamente 98% ao final de 48 horas, ao passo que, a concentração inicial de enxofre da solução com BT é reduzida em aproximadamente 80% ao final de 48 horas.

Xiao e colaboradores (2008) também realizaram um estudo comparativo entre a adsorção de BT e DBT em carvão ativado. Com o auxílio do programa Hyperchem 7.0, os autores obtiveram a dimensão média molecular do BT (com 6,92 Å) e do DBT (com 9,12 Å). Com esta informação, pode-se perceber que a molécula de DBT é aproximadamente, 32% maior que a molécula de BT. Ainda no estudo de Xiao *et al.* (2008) foi observado que a adsorção de DBT na amostra de carvão ativado foi superior à adsorção de BT por consequência justamente, das dimensões relativas das moléculas de BT e de DBT em relação às dimensões dos poros do carvão ativado.

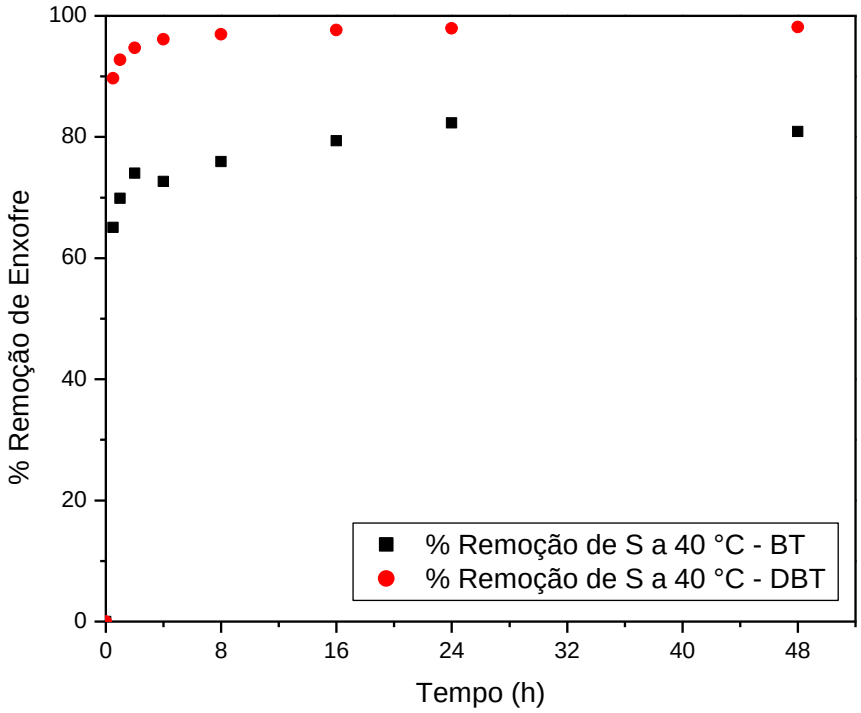


FIGURA 35 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NA REMOÇÃO DO ENXOFRE DA SOLUÇÃO DE BT E DBT PARA A TEMPERATURA DE 40 °C.

A interação das moléculas de adsorvato com um determinado adsorvente é consequência direta da presença de poros com tamanho relativamente pequenos. No entanto, quanto maior for o tamanho da molécula de adsorvato presente dentro do poro do adsorvente, maior a força de interação aplicada sobre ela. Desta forma, as moléculas maiores são preferencialmente adsorvidas em relação às menores (XIAO *et al.*, 2008). Por esta razão, o favorecimento da adsorção de DBT em relação ao BT na amostra CAC3 é explicado devido aos fatores geométricos dos adsorvatos e sua interação com os poros do adsorvente, ou seja, a amostra CAC3 apresentou maiores interações com a molécula de DBT por esta ocupar preferencialmente os poros do adsorvente em função do seu tamanho molecular ser superior ao tamanho da molécula de BT.

Segundo Kumagai *et al.* (2009), a adsorção do DBT com o carvão ativado também pode ser explicada em decorrência da interação entre os elétrons π do anel aromático da molécula de DBT e os elétrons π presentes na superfícies do carvão ativado na forma de grafite (grafeno). Bu *et al.* (2011) explicam que o enxofre presente na molécula de DBT possui um par de elétrons livres, atuando como doador para os grupos funcionais carboxílicos do carvão ativado formando um complexo de ligações π-π.

O levantamento das isotermas de adsorção foi realizado a partir das soluções sintéticas de BT cujas concentrações iniciais de enxofre na fase líquida variavam de 10 a 500 ppm (m/m) de enxofre, conforme apresentado na TABELA 33. O tempo de saturação adotado nos experimentos do estudo do equilíbrio foi de 48 horas. As demais condições iniciais como temperatura, volume de solução, massa de adsorvente e agitação foram as mesmas utilizadas no estudo cinético de adsorção.

A FIGURA 36 apresenta a isoterma de adsorção referente à solução de BT. Em comparação com a isoterma de adsorção da solução sintética de DBT (FIGURA 31), pode-se observar que o comportamento no equilíbrio do BT e do DBT é bastante distinto.

TABELA 33 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE TOTAL NA FASE LÍQUIDA A 40 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO (BT).

SOLUÇÃO	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE A 40 °C (ppm)
1	9,79
2	29,22
3	46,96
4	91,40
5	177,34
6	284,68
7	345,20
8	491,79

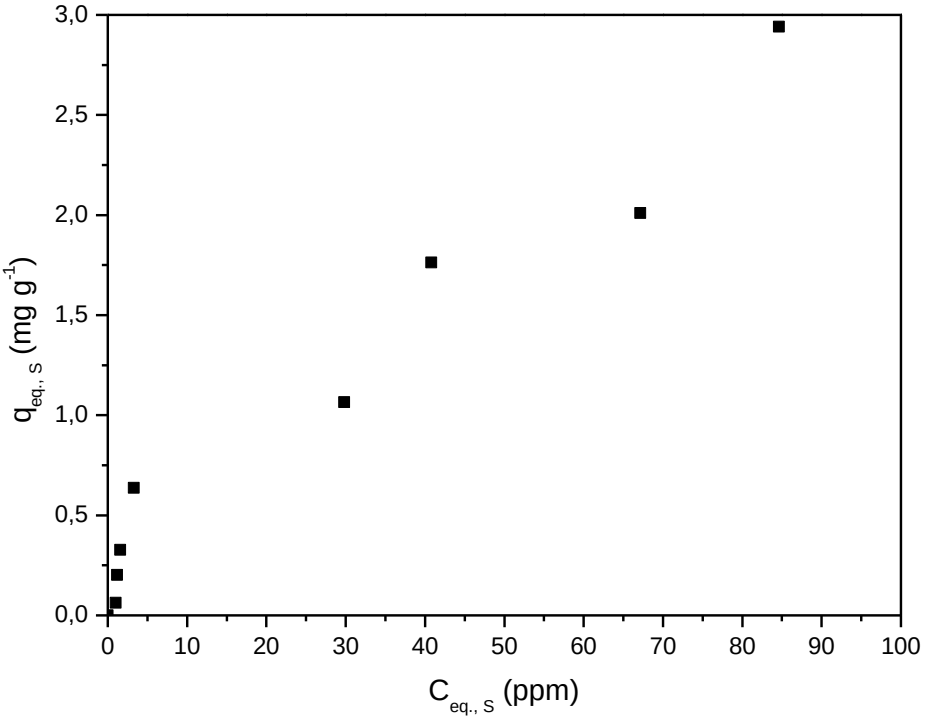


FIGURA 36 – ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE ENXOFRE TOTAL PRESENTE EM SOLUÇÃO SINTÉTICA COM BT PARA A TEMPERATURA DE 40 °C E TEMPO DE CONTATO DE 48 HORAS.

Como comentado anteriormente, a isoterma de adsorção relacionada ao DBT apresenta um formato do tipo L, sendo considerada favorável. Segundo a classificação de Giles e colaboradores (1960), o formato da isoterma de adsorção relacionada ao BT também apresenta uma tendência semelhante ao formato do tipo L, no entanto, ligeiramnete menos favorável do que àquela obtida com a solução de DBT.

Os dados experimentais de equilíbrio utilizados para o levantamento da isoterma de adsorção da FIGURA 36 foram ajustados de acordo com os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, conforme apresentado na FIGURA 37.

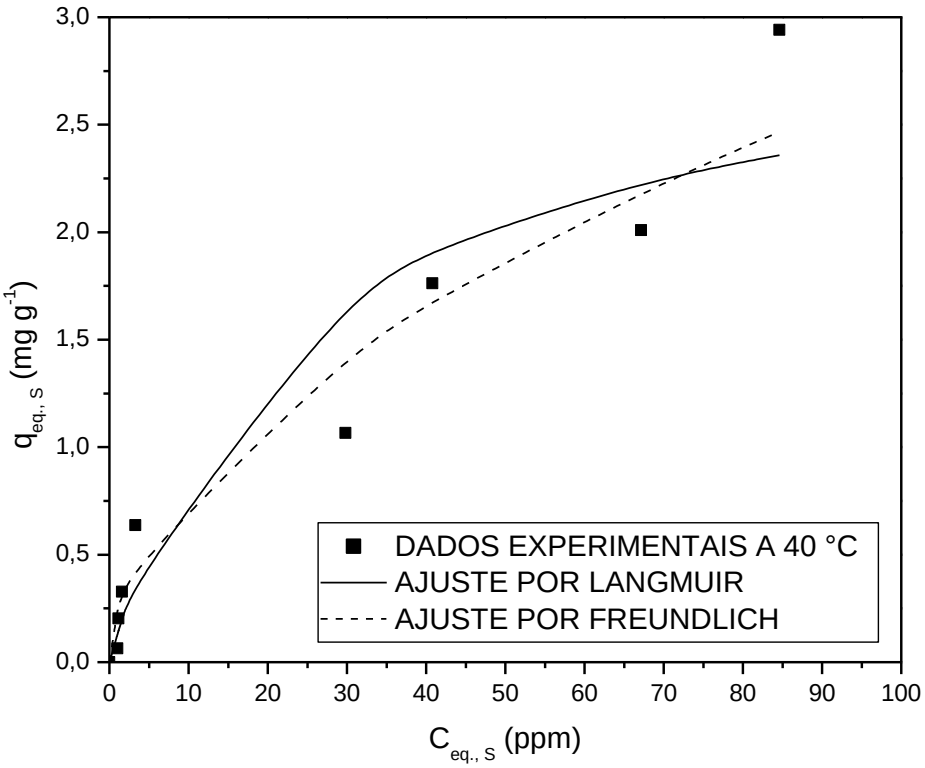


FIGURA 37 – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DO BT PELOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A TEMPERATURA DE 40 °C.

A TABELA 34 apresenta os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção apresentados na TABELA 34 mostram que o ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Langmuir não foi satisfatório, apresentando um fator de determinação (R^2) baixo quando comparado ao obtido com a solução de DBT (R^2 = 0,96). O modelo de Freundlich representa melhor o comportamento dos dados experimentais da solução de BT. No entanto, o fator de determinação é inferior àquele obtido com a solução de DBT (R^2 = 0,97).

TABELA 34 – PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA A ADSORÇÃO DE BT NA AMOSTRA CAC3 A 40 °C.

BT		
MODELOS DE ISOTERMAS	PARÂMETROS	T = 40 °C
Langmuir	K_L (L mg^{-1})	0,04
	$q_{máx.}$ (mg g^{-1})	2,98
	R^2	0,79
Freundlich	K_F ((mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$)	0,24
	n	1,91
	R^2	0,95

Uma comparação entre os parâmetros de equilíbrio (R_L) foi realizada para predizer se a adsorção do DBT e do BT foi favorável ou não. Este parâmetro está relacionado ao modelo de isoterma de Langmuir, sendo dependente da concentração inicial de enxofre na fase líquida ($C_{0,S}$, mg L^{-1}) e da constante de Langmuir (K_L, L mg^{-1}). Através da utilização da equação (3) foi possível obter o parâmetro de equilíbrio (R_L) da adsorção de enxofre em solução de BT (R_L = 0,043) e DBT (R_L = 0,0045), respectivamente.

Ambos os parâmetros de equilíbrio apresentaram-se no intervalo de $0 < R_L < 1$, indicando que o sistema de adsorção, tanto para o BT quanto para o DBT é favorável. No entanto, os valores encontrados foram muito baixos, podendo caracterizar uma tendência à irreversibilidade do processo adsortivo.

Os coeficientes de intensidade (n) foram utilizados para confirmar se a adsorção do DBT e do BT foi favorável ou não. Este parâmetro está relacionado ao modelo de isoterma de Freundlich e os valores obtidos podem ser observados na TABELA 32 e na TABELA 34, respectivamente. De acordo com os resultados apresentados ($n_{DBT\text{-}40\ °C}$ = 1,72 e $n_{BT\text{-}40\ °C}$ = 1,91), pode-se afirmar que a adsorção de BT e DBT na amostra CAC3 é favorável, sendo que o coeficiente de intensidade encontrou-se na faixa de $1 < n < 10$.

Ainda em relação ao coeficiente de intensidade (*n*) associado ao modelo de isoterma de Freundlich, a adsorção de BT deveria ser ligeiramente mais favorável do que a adsorção de DBT, por apresentar um valor de *n* ligeiramente superior ($n_{BT\text{-}40\ °C} > n_{DBT\text{-}40\ °C}$). No entanto, este fato não foi observado nas isotermas de adsorção dos dados experimentais que mostram um favorecimento na adsorção de enxofre da

solução de DBT. Além disso, é importante ressaltar que os coeficientes K_L e K_F foram maiores para o DBT, indicando uma maior afinidade do adsorvente por este composto.

4.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM ÓLEO DIESEL SINTÉTICO RELACIONADOS AO ESTUDO DE SELETIVIDADE

4.3.1 Estudo de Seletividade de Misturas Binárias

Os experimentos relacionados ao estudo de seletividade para misturas binárias foram realizados com o intuito de avaliar separadamente o comportamento adsortivo da amostra de carvão ativado selecionada (CAC3) na presença de diferentes adsorvatos sulfurados e nitrogenados. Para este estudo foram consideradas seis soluções binárias distintas, contendo mesma concentração inicial de composto (aproximadamente 2000 ppm (m/m) de composto sulfurado ou nitrogenado). O procedimento experimental foi realizado através de bateladas de 48 horas nas proporções de 2,0 g da amostra de carvão ativado CAC3 para 20 mL de solução, nas temperaturas de 40 e 70 °C e agitação constante.

O equipamento TRACE SN CUBE foi utilizado para determinar a concentração final de enxofre ou nitrogênio total presentes nas soluções binárias. A capacidade adsortiva de enxofre e nitrogênio totais foi calculada com base nas equações (7) e (8), respectivamente. Correlacionando individualmente a massa molecular do: BT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, QUINOLINA e CARBAZOL e a massa molecular de seu respectivo heteroátomo (ENXOFRE ou NITROGÊNIO) foi possível determinar a concentração final dos compostos sulfurados e nitrogenados na fase líquida em cada solução, respectivamente e consequentemente, determinar a capacidade adsortiva da amostra CAC3 em relação a cada um destes compostos.

As soluções foram preparadas de acordo com o procedimento descrito no item 3.7.1 , sendo previamente ambientadas nas temperaturas de 40 e 70 °C. As características de cada solução binária são apresentadas na TABELA 35.

TABELA 35 – CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ADSORVATO NA FASE LÍQUIDA A 40 E 70 °C PARA OS EXPERIMENTOS DO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS.

SISTEMA	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COMPOSTO 40 °C (ppm)	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE OU NITROGÊNIO 40 °C (ppm)	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE COMPOSTO 70 °C (ppm)	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ENXOFRE OU NITROGÊNIO 70 °C (ppm)
BT	1969,54	470,59 – S	1954,08	466,90 – S
DBT	1969,58	342,75 – S	1959,99	341,08 – S
4-MDBT	1935,49	313,00 – S	1925,52	311,39 – S
4,6-DMDBT	1911,01	288,62 – S	1920,49	290,05 – S
QUINOLINA	2435,40	264,11 – N	2493,26	270,38 – N
CARBAZOL	258,31	21,64 – N	471,92	39,53 – N

Ao observar as concentrações iniciais de adsorvato apresentadas na TABELA 35, percebe-se que o sistema CARBAZOL + n-Decano é bastante divergente dos demais. O fato da solução de carbazol ter apresentado uma concentração inicial baixa em comparação aos demais compostos é explicado devido à baixa solubilidade do carbazol em n-decano (RUELLE et al., 1994).

Os estudos de Ruelle e colaboradores (1994) foram realizados com o intuito de investigar a solubilidade do carbazol na presença de diferentes solventes. Os autores explicam que o carbazol apresenta baixa solubilidade em n-decano em virtude das alterações nas forças de coesão não-específicas entre as moléculas de soluto dentro da solução. Além disso, como os valores de solubilidade são extremamente baixos, o n-decano é considerado um solvente inerte, sendo que a miscibilidade do carbazol em n-decano é praticamente inexistente. Por esta razão, o sistema CARBAZOL + n-Decano foi descartado das discussões por falta de confiabilidade nos resultados.

Observa-se na literatura, que a maioria dos estudos relacionados à adsorção seletiva foi analisada a partir de técnicas de cromatografia gasosa associada a detectores FID (detector de ionização de chama) e/ou PFPD (detector fotométrico de chama pulsante) (WEN *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2006; ALMARRI *et al.*, 2009). Com isso, a análise da seletividade para misturas binárias e/ou misturas multicomponentes é comumente realizada em função da capacidade adsortiva de

um determinado composto sulfurado ou nitrogenado (em base mássica ou molar) por unidade de adsorvente. No entanto, a utilização da capacidade adsortiva como um parâmetro de comparação fornece uma seletividade relativa ou específica às condições de operação adotadas em um determinado estudo de adsorção. Com o intuito de obter dados absolutos, o presente trabalho inseriu um critério de comparação relacionando a seletividade da amostra CAC3 com a quantidade de adsorvato removida da solução sintética de óleo diesel (em porcentagem mássica).

A TABELA 36 apresenta a capacidade adsortiva de adsorvato na forma de composto: BT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT e QUINOLINA, respectivamente, para as duas faixas de temperatura (40 e 70 °C).

TABELA 36 – CAPACIDADE ADSORTIVA DE COMPOSTO SULFURADO OU NITROGENADO DA AMOSTRA CAC3 PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C DO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS BINÁRIAS.

SISTEMA	CAPACIDADE ADSORTIVA DE COMPOSTO, 40 °C ($mg\ g^{-1}$)	CAPACIDADE ADSORTIVA DE COMPOSTO, 70 °C ($mg\ g^{-1}$)
BT	12,36	11,82
DBT	14,09	13,97
4-MDBT	13,86	13,77
4,6-DMDBT	13,71	13,76
QUINOLINA	17,28	17,90

De acordo com os resultados apresentados na TABELA 36, considera-se que o aumento de temperatura não foi significativo a ponto de influenciar e/ou favorecer a adsorção dos compostos sulfurados. Observa-se, no entanto, que a adsorção de QUINOLINA a 70 °C foi ligeiramente favorecida, apresentando um aumento na capacidade adsortiva do composto nitrogenado de aproximadamente, 3,5% em relação àquela obtida a 40 °C. Já a adsorção de BT apresentou uma redução na capacidade adsortiva de aproximadamente 4,4% com o aumento da temperatura.

Ao comparar as capacidades adsortivas da amostra CAC3 em relação aos compostos BT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT e QUINOLINA, respectivamente é possível obter uma seletividade relativa às condições de operação utilizadas para

cada um dos cinco sistemas binários (TABELA 36). Nota-se que as capacidades adsortivas do DBT e seus derivados alquilados (4-MDBT e 4,6-DMDBT) foram bastante semelhantes entre si. Assim, a seletividade da amostra de carvão ativado CAC3 em relação à capacidade adsortiva de cada composto (em *mg* de adsorvato por unidade de adsorvente), nas temperaturas de 40 e 70 °C encontra-se na ordem decrescente: QUINOLINA > DBT ≈ 4-MDBT ≈ 4,6-DMDBT > BT, conforme mostra a FIGURA 38.

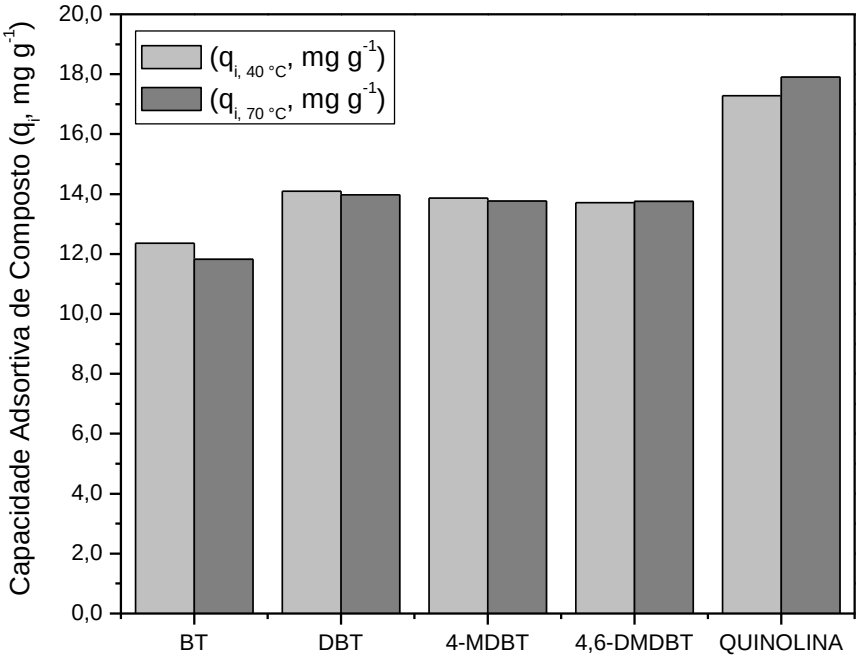


FIGURA 38 – SELETIVIDADE DA AMOSTRA CAC3 A 40 E 70 °C EM RELAÇÃO À CAPACIDADE ADSORTIVA DE COMPOSTO.

Como dito anteriormente, a seletividade da amostra CAC3 também foi analisada em função da quantidade de adsorvato removida da solução de óleo diesel sintético em números absolutos, ou seja, em porcentagem de remoção mássica. A TABELA 37 apresenta a quantidade efetiva de composto removida (em porcentagem mássica) pela amostra CAC3 em cada solução binária, representando assim, a seletividade absoluta do adsorvente.

Nota-se que a seletividade em relação à quantidade de composto removida para a temperatura de 40 °C encontra-se na ordem decrescente: 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > QUINOLINA > BT. Já para a temperatura de 70 °C, esta seletividade encontra-se na ordem decrescente: QUINOLINA > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT. Observa-se, portanto, que mesmo apresentando um leve favorecimento na

adsorção de QUINOLINA a 70 °C, a amostra CAC3 apresenta grande capacidade de remoção dos compostos sulfurados (> 98%), principalmente em relação àqueles de difícil remoção pelas unidades de HDS, como o 4-MDBT e o 4,6-DMDBT.

TABELA 37 – CAPACIDADE ADSORTIVA DE ADSORVATO DA AMOSTRA CAC3 PARA AS TEMPERATURAS DE 40 E 70 °C DO ESTUDO DE SELETIVIDADE PARA MISTURAS BINÁRIAS.

SISTEMA	% REMOÇAO DE COMPOSTO OU ELEMENTO A 40 °C	% REMOÇAO DE COMPOSTO OU ELEMENTO A 70 °C
BT + n-Decano	86,81	83,65
DBT + n-Decano	98,90	98,57
4-MDBT + n-Decano	99,03	98,93
4,6-DMDBT + n-Decano	99,25	99,11
QUINOLINA + n-Decano	98,12	99,31

Wen e colaboradores (2010) realizaram um estudo de adsorção seletiva em carvão ativado, semelhantemente ao estudo proposto neste trabalho, em que os compostos sulfurados e nitrogenados foram utilizados separadamente, em soluções de mesma concentração inicial de adsorvato. Os autores utilizaram como adsorvatos a quinolina (representante do grupo dos compostos nitrogenados básicos); a indolina e o carbazol (representantes do grupo dos compostos nitrogenados não-básicos); e o DBT e 4,6-DMDBT (representantes do grupo dos compostos sulfurados).

A seletividade da amostra de carvão relativa às condições de operação do estudo de Wen *et al.* (2010) foi apresentada em relação à capacidade adsortiva de cada composto (em *mmol* de adsorvato por unidade de adsorvente) na seguinte ordem: QUINOLINA > INDOLINA > CARBAZOL > DBT > 4,6-DMDBT. Os valores aproximados das capacidades adsortivas de cada um destes compostos são equivalentes a 1,05, 1,01, 0,86, 0,83 e 0,75 em $mmol\ g^{-1}$, respectivamente.

Com o intuito de comparar os resultados de Wen *et al.* (2010) com os obtidos no presente trabalho foi realizada uma transformação de unidades das capacidades adsortivas apresentadas na TABELA 36 de $mg\ g^{-1}$ para $mmol\ g^{-1}$. Assim, a capacidade adsortiva da QUINOLINA passou a equivaler aproximadamente, 0,14 $mmol\ g^{-1}$ e a capacidade adsortiva do DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT aproximadamente, 0,07 $mmol\ g^{-1}$.

Com base nos valores de capacidade adsortiva obtidos em *mmol* g^{-1} foi realizada uma comparação quantitativa dos resultados. Percebe-se, com isso, que as capacidades adsortivas de Wen *et al.* (2010) foram bastante superiores àquelas obtidas no presente trabalho. Um dos fatores que pode ter propiciado esta diferença significativa entre as capacidades adsortivas é o fato de que a amostra de carvão ativado utilizada por Wen *et al.* (2010) apresenta uma elevada área superficial (2330 m^2 g^{-1}), sendo aproximadamente três vezes maior do que a área superficial da amostra CAC3 (783,9 m^2 g^{-1}).

No entanto, ao comparar a seletividade das amostras de carvão de maneira qualitativa, ou seja, com base nas afinidades adsortivas em relação aos compostos sulfurados e nitrogenados utilizados, percebe-se que ambos os adsorventes (tanto o carvão ativado de Wen *et al.* (2010) quanto a amostra CAC3) apresentam a mesma tendência quanto à ordem de sua seletividade. Isto significa que ambas as amostras de carvão apresentam maior seletividade aos compostos nitrogenados, como por exemplo, a QUINOLINA, seguida dos compostos sulfurados, como o DBT e seus derivados metilados.

Kim e colaboradores (2006) também realizaram um estudo de adsorção seletiva muito semelhante ao estudo proposto. No entanto, foi analisada a influência de alguns compostos aromáticos como o naftaleno (NA), 1-Metilnaftaleno (1-MNA) e tert-butilbenzeno, além dos compostos sulfurados e nitrogenados. Todos os compostos apresentavam mesma concentração inicial (em *mmol* de adsorvato por unidade de adsorvente) e encontravam-se presentes em uma mesma solução sintética. A seletividade da amostra de carvão relativa às condições de operação do estudo de Kim *et al.* (2006) foi apresentada em relação à capacidade adsortiva de cada composto (em *mmol* de adsorvato por unidade de adsorvente) na seguinte ordem: INDOLINA > QUINOLINA > 4,6-DMDBT > DBT > 1-MNA > NA. Os valores aproximados das capacidades adsortivas da amostra de carvão utilizada, referente ao ponto de ruptura, para cada um destes compostos são equivalentes a 0,705, 0,536, 0,295, 0,202, 0,089 e 0,066 em *mmol* g^{-1}, respectivamente.

Semelhantemente à comparação quantitativa realizada com os estudos de Wen *et al.* (2010), as capacidades adsortivas de Kim *et al.* (2006) também apresentam-se superiores àquelas obtidas no presente trabalho. Pelo mesmo motivo, um dos fatores que pode ter propiciado esta diferença é o fato de que a amostra de carvão ativado utilizada por Kim *et al.* (2006) apresenta uma área

superficial (1843 m^2 g^{-1}) aproximadamente, duas vezes e meia maior do que a área superficial da amostra CAC3 (783,9 m^2 g^{-1}). Em contrapartida, ao comparar qualitativamente os resultados apresentados, nota-se, mais uma vez, que o comportamento adsortivo da amostra de carvão ativado de Kim *et al.* (2006) apresenta semelhanças quanto à sua seletividade, quando comparada à amostra de carvão ativado CAC3 e à amostra de Wen *et al.* (2010).

Ressalta-se, portanto, que mesmo apresentando características superficiais distintas (como por exemplo, a área superficial), as amostras de carvão ativado dos estudos de Wen *et al.* (2010), Kim *et al.* (2006) e o presente trabalho apresentaram uma tendência semelhante em adsorver preferencialmente, os compostos nitrogenados, seguido da adsorção dos compostos sulfurados refratários, como o DBT, 4-MDBT e o 4,6-DMDBT, e por fim, os compostos sulfurados de menor peso molecular, como o BT e os compostos aromáticos.

Zhou e colaboradores (2006) observaram esta mesma tendência ao analisarem a adsorção seletiva de oito amostras de carvão ativado com características superficiais bastante distintas. Com base na análise qualitativa, observou-se que todas as amostras de carvão utilizadas no estudo de Zhou *et al.* (2006) apresentaram uma seletividade na ordem decrescente: 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > 2-MNA > NA > BT. Nos estudos de Almarri e colaboradores (2009) também é possível perceber esta tendência cuja seletividade apresenta-se na ordem INDOLINA > QUINOLINA > DBT > 4,6-DMDBT > FLUORENO > 1-MNA > NA.

Analisando atentamente a adsorção dos compostos sulfurados como o DBT e o 4,6-DMDBT, percebe-se que para as duas faixas de temperatura (40 e 70 °C), a amostra CAC3 apresentou uma capacidade adsortiva de DBT e 4,6-DMDBT bastante similar. Isto leva à conclusão de que a amostra CAC3 não apresenta uma adsorção seletiva em relação a estes compostos. No entanto, é comum encontrar amostras de carvão ativado mais seletivas ao DBT do que ao 4,6-DMDBT. Segundo Jayne e colaboradores (2005), apesar das moléculas de DBT e de 4,6-DMDBT apresentarem aproximadamente, a mesma dimensão, os dois grupos metil ($-CH_3$) presentes na molécula 4,6-DMDBT ocasionam um efeito de impedimento estérico durante o processo adsortivo, fazendo com que o DBT seja preferencialmente adsorvido.

Os estudos de Bamufleh (2009) vão de acordo com as hipóteses de Jayne *et al.* (2005), pois ao submeter uma amostra de carvão ativado em contato com

soluções de DBT e 4,6-DMDBT, respectivamente, foi observado um favorecimento na adsorção de DBT. Os motivos destes resultados estão provavelmente, relacionados à dificuldade de adsorver o átomo de enxofre da molécula 4,6-DMDBT em função da inibição estérica dos grupos metil ($-CH_3$). Além disso, as moléculas de DBT foram preferencialmente acomodadas nos poros do carvão ativado por apresentarem dimensões ligeiramente menores que as moléculas de 4,6-DMDBT.

Entretanto, ao contrário do que foi observado por Jayne *et al.* (2005) e Bamufleh (2009), alguns estudos mostram que quando o DBT e o 4,6-DMDBT são colocados juntos em solução, a seletividade do carvão ativado tende a ser mais favorável ao 4,6-DMDBT. Zhou e colaboradores (2006) explicam que este favorecimento ocorre em função da presença dos grupos metil ($-CH_3$) ligado ao anel aromático do 4,6-DMDBT. Bu e colaboradores (2011) complementam dizendo que estes grupos metil ($-CH_3$) funcionam como doadores de elétron ao anel aromático, fazendo com que a densidade eletrônica do anel aromático aumente e consequentemente, a seletividade da adsorção do composto 4,6-DMDBT.

Além das hipóteses apresentadas por Zhou *et al.* (2006) e Bu *et al.* (2011), Almarri e colaboradores (2009) apresentam outra possibilidade para o favorecimento da adsorção do 4,6-DMDBT, quando este composto encontra-se em mesma solução que outros compostos sulfurados. Os autores suspeitam que os átomos de hidrogênio presentes nos grupos metil ($-CH_3$) formem pontes de hidrogênio entre o adsorvato e alguns grupos funcionais da superfície do carvão ativado.

Em relação ao fator de remoção dos compostos sulfurados, ao final de 48 horas de contato a amostra CAC3 apresentou uma redução de aproximadamente, 85% de BT e 99% de DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT, respectivamente. Com isso, o estudo de seletividade revela que a amostra CAC3 utilizada no presente trabalho apresenta boa seletividade aos compostos sulfurados refratários de difícil remoção em unidades de HDS, como o DBT e seus derivados metilados, indicando que este adsorvente é bastante promissor na obtenção de combustíveis com baixos teores de enxofre.

4.3.2 Estudo de Seletividade de Misturas Ternárias

O estudo de seletividade para misturas ternárias foi realizado com o intuito de avaliar qualitativamente a seletividade da amostra de carvão ativado selecionada (CAC3) em relação aos compostos sulfurados, quando em contato com compostos nitrogenados ou aromáticos. Esta avaliação qualitativa da seletividade envolve a análise das áreas geradas pelos cromatogramas. As soluções utilizadas foram preparadas de acordo com o procedimento descrito no item 3.7.2 cuja concentração inicial de enxofre, nitrogênio e aromático totais era equivalente a 500 ppm (m/m). As características das misturas ternárias são apresentadas na TABELA 19.

Da mesma forma de como foi observado no estudo de seletividade para misturas binárias, em decorrência da baixa solubilidade do carbazol, o sistema compreendido em n-Decano + DBT + CARBAZOL foi excluído das interpretações dos resultados. No entanto, os outros sistemas (n-Decano + DBT + QUINOLINA, n-Decano + DBT + NAFTALENO e n-Decano + DBT + TERT-BUTILBENZENO) puderam ser analisados no Cromatógrafo Gasoso para as duas faixas de temperatura de 40 e 70 °C, gerando os resultados apresentados na TABELA 38 e TABELA 39, respectivamente.

Um levantamento do desvio padrão e média amostral dos resultados relacionados às áreas obtidas nos cromatogramas foram realizados para avaliar a repetitividade do método utilizado pelo equipamento de cromatografia gasosa. Atingiu-se a um coeficiente de variação de aproximadamente, 3% em relação à área, para ambas as faixas de temperatura. Este dado permite concluir que o método utilizado para avaliar a seletividade da amostra CAC3 apresenta boa repetitividade dos resultados.

TABELA 38 – RESULTADOS GERADOS PELO CROMATÓGRAFO GASOSO REFERENTE AO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS TERNÁRIAS A 40 °C ANTES E APÓS A ADSORÇÃO NA AMOSTRA CAC3.

T = 40 °C		
SISTEMA	ANTES DA ADSORÇÃO EM CAC3	DEPOIS DA ADSORÇÃO EM CAC3
	ÁREA INICIAL	ÁREA FINAL
DBT:	21042,9	633,1
QUINOLINA:	38595,8	2777,6
DBT:	20840,9	496,3
NAFTALENO:	25256,1	5829,8
DBT:	21474,6	247,1
TERCBUTILBENZENO:	20419,7	19967,8

TABELA 39 – RESULTADOS GERADOS PELO CROMATÓGRAFO GASOSO REFERENTE AO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS TERNÁRIAS A 70 °C ANTES E APÓS A ADSORÇÃO NA AMOSTRA CAC3.

T = 70 °C		
SISTEMA	ANTES DA ADSORÇÃO EM CAC3	DEPOIS DA ADSORÇÃO EM CAC3
	ÁREA INICIAL	ÁREA FINAL
DBT:	21505,1	687,6
QUINOLINA:	41821,7	4347,0
DBT:	20446,3	496,3
NAFTALENO:	23892.6	5829,8
DBT:	22069,8	359,9
TERCBUTILBENZENO:	22700,5	16214,3

Com base nos resultados obtidos no Cromatógrafo Gasoso (TABELA 38 e TABELA 39) foi possível determinar, mesmo que qualitativamente, o quanto aproximadamente, cada composto foi adsorvido pela amostra de carvão CAC3 e assim, foi possível classificar a adsorção como seletiva ou não seletiva. Para isto foi considerado que as áreas obtidas inicialmente (antes da adsorção em CAC3) representavam 100%. Após a adsorção em CAC3, analisou-se o quanto desta área inicial foi reduzida. Além disso, com o intuito de estimar a concentração final da solução, considerou-se que a área inicialmente gerada por cada composto representava a concentração inicial de 500 ppm (m/m). Assim, proporcionalmente à redução de área obtida após a adsorção em CAC3, pode-se obter a concentração final de adsorvato (em ppm).

A FIGURA 39 e a FIGURA 40 representam o quanto de área foi reduzido após a adsorção em CAC3 para as duas faixas de temperatura. As porcentagens indicadas referem-se à redução de área obtida.

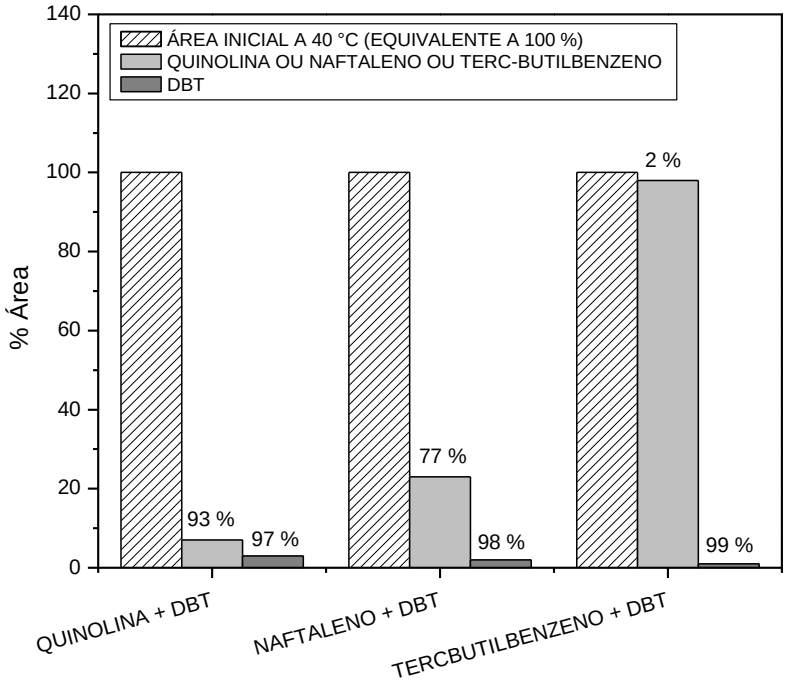


FIGURA 39 – REPRESENTAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS ANTES E APÓS A ADSORÇÃO EM CAC3 A 40 °C EM RELAÇÃO À ÁREA GERADA POR CROMATOGRAFIA GASOSA.

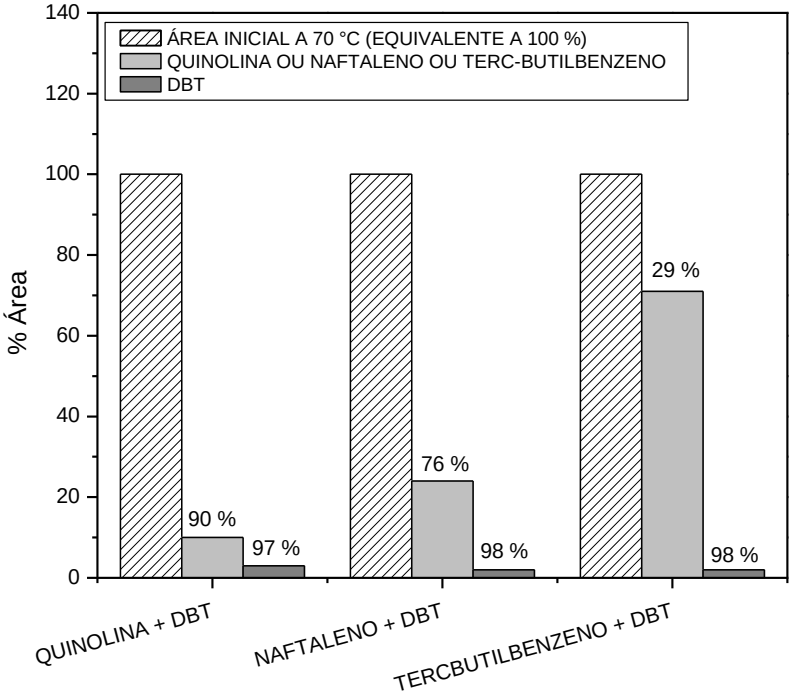


FIGURA 40 – REPRESENTAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS ANTES E APÓS A ADSORÇÃO EM CAC3 A 70 °C EM RELAÇÃO À ÁREA GERADA POR CROMATOGRAFIA GASOSA.

Analisando o processo adsortivo da amostra CAC3 em contato com a solução sintética de óleo diesel contaminada com DBT e QUINOLINA a 40 °C (FIGURA 39), é possível observar que não houve favorecimento significativo na adsorção em nenhum dos contaminantes presentes na solução. Este comportamento pode indicar que para este sistema a adsorção não foi seletiva. Nota-se também que, após a adsorção em CAC3 a 40 °C, a redução na área dos cromatogramas, para ambos os contaminantes foi bastante semelhante, representando aproximadamente, 93% de redução na área da QUINOLINA e 97% na área do DBT. No entanto, ao comparar o comportamento desta mesma mistura para a temperatura de 70 °C (FIGURA 40) percebe-se que a amostra CAC3 tende a ser mais seletiva ao composto sulfurado (DBT). Assim, após a adsorção em CAC3 a 70 °C, a redução na área passou a representar aproximadamente, 90% para a QUINOLINA e 97% para o DBT.

Em relação às soluções contaminadas por DBT e compostos aromáticos, observa-se uma tendência da amostra CAC3 em adsorver preferencialmente, o composto sulfurado, representando uma adsorção mais seletiva do que àquela observado nas soluções contaminadas por DBT e QUINOLINA.

Para as soluções contendo DBT e NAFTALENO (FIGURA 39 e FIGURA 40), a área final dos cromatogramas apresentou aproximadamente, 77% de redução na área do NAFTALENO e 97% na área do DBT, para as duas faixas de temperatura, em relação à área gerada inicialmente. Já para as soluções contendo DBT e TERT-BUTILBENZENO (FIGURA 39 e FIGURA 40), comparativamente à área inicial, a área final dos cromatogramas apresentou aproximadamente, 2% de redução na área do TERT-BUTILBENZENO e 99% na área do DBT, para a temperatura de 40 °C e aproximadamente, 29% de redução na área do TERT-BUTILBENZENO e 99% na área do DBT, para a temperatura de 70 °C. Pode-se considerar, portanto, que a adsorção do aromático TERT-BUTILBENZENO a 40 °C foi desprezível, ao passo que foi observado um favorecimento na adsorção deste composto com o aumento da temperatura. Percebe-se ainda que o favorecimento da adsorção de TERT-BUTILBENZENO a 70 °C prejudicou ligeiramente, a adsorção de DBT.

Os resultados obtidos permitem afirmar que a amostra CAC3 apresenta uma seletividade na ordem: DBT ≈ QUINOLINA > NAFTALENO > TERT-BUTILBENZENO. Ressalta-se que esta conclusão é meramente qualitativa. O

comportamento adsortivo da amostra CAC3 em relação à seletividade apresentada revela a mesma tendência observada no estudo de seletividade de misturas binárias (item 4.3.1), sendo também observado nos estudos de Kim *et al.* (2006), Bu *et al.* (2011), Almarri *et al.* (2009), entre outros.

Os estudos de Kim e colaboradores (2006) mostram algumas propriedades eletrônicas de compostos aromáticos, sulfurados e nitrogenados relacionadas à seletividade e à capacidade adsortiva do carvão ativado. Os autores observaram quanto maior o potencial eletrostático negativo do composto, maior é o seu favorecimento no processo adsortivo. Por esta razão, quando encontrado em mesma solução, o composto DBT tende a ser preferencialmente adsorvido em relação aos compostos aromáticos, como o NAFTALENO e o TERT-BUTILBENZENO.

Como dito anteriormente, relacionou-se a área obtida por cromatografia gasosa com a concentração na fase líquida de adsorvato em ppm (m/m) para cada mistura ternária. A TABELA 40 e a TABELA 41 apresentam esta relação entre área e concentração na fase líquida, para as temperaturas de 40 e 70 °C, antes e depois da adsorção em CAC3. Ressalta-se que a concentração inicial e final de adsorvato apresentada na TABELA 40 e TABELA 41, respectivamente, referem-se ao enxofre presente na molécula de DBT e ao nitrogênio presente na QUINOLINA. Para os compostos aromáticos foram consideradas as moléculas de NAFTALENO e TERT-BUTILBENZENO, respectivamente.

TABELA 40 – RELAÇÃO ENTRE A ÁREA CROMATOGRÁFICA E A CONCENTRAÇÃO DE ADSORVATO NA FASE LÍQUIDA PARA A TEMPERATURA DE 40 °C ANTES E APÓS A ADSORÇÃO EM CAC3.

T = 40 °C

SISTEMA	ANTES DA ADSORÇÃO EM CAC3		DEPOIS DA ADSORÇÃO EM CAC3	
	ÁREA INICIAL	CONCENTRAÇÃO INICIAL NA FASE LÍQUIDA (ppm – m/m)	ÁREA FINAL	CONCENTRAÇÃO FINAL NA FASE LÍQUIDA (ppm – m/m)
DBT:	21042,9	500 ppm de S	633,1	15,04 ppm de S
QUINOLINA:	38595,8	500 ppm de N	2777,6	35,98 ppm de N
DBT:	20840,9	500 ppm de S	496,3	11,91 ppm de S
NAFTALENO:	25256,1	500 ppm de NA	5829,8	115,41 ppm de NA
DBT:	21474,6	500 ppm de S	247,1	5,75 ppm de S
TERTBUTILBENZENO:	20419,7	500 ppm de TBB	19967,8	488,93 ppm de TBB

TABELA 41 – RELAÇÃO ENTRE A ÁREA CROMATOGRÁFICA E A CONCENTRAÇÃO DE ADSORVATO NA FASE LÍQUIDA PARA A TEMPERATURA DE 70 °C ANTES E APÓS A ADSORÇÃO EM CAC3.

T = 70 °C				
SISTEMA	ANTES DA ADSORÇÃO EM CAC3		DEPOIS DA ADSORÇÃO EM CAC3	
	ÁREA INICIAL	CONCENTRAÇÃO INICIAL NA FASE LÍQUIDA (ppm – m/m)	ÁREA FINAL	CONCENTRAÇÃO FINAL NA FASE LÍQUIDA (ppm – m/m)
DBT:	21505,1	500 ppm de S	687,6	15,99 ppm de S
QUINOLINA:	41821,7	500 ppm de N	4347,0	51,97 ppm de N
DBT:	20446,3	500 ppm de S	496,3	12,14 ppm de S
NAFTALENO:	23892.6	500 ppm de NA	5829,8	122,00 ppm de NA
DBT:	22069,8	500 ppm de S	359,9	8,15 ppm de S
TERTBUTILBENZENO:	22700,5	500 ppm de TBB	16214,3	357,14 ppm de TBB

Ao observar as concentrações finais na fase líquida (TABELA 40 e TABELA 41) de todas as misturas ternárias é possível afirmar que a amostra CAC3 apresenta um favorecimento na adsorção do DBT, para as duas faixas de temperatura.

Com o intuito de confirmar as conclusões obtidas com relação à concentração final de adsorvato na fase líquida, todas as amostras referentes às misturas ternárias, antes e após a adsorção em CAC3 foram analisadas no equipamento TRACE SN CUBE.

É importante ressaltar que o equipamento TRACE SN CUBE analisa apenas teores de enxofre e/ou nitrogênio totais. Com isso, para as misturas DBT + NAFTALENO e DBT + TERT-BUTILBENZENO foram analisadas apenas as concentrações de enxofre presente no DBT. A TABELA 42 e a TABELA 43 apresentam respectivamente os resultados obtidos no equipamento TRACE SN CUBE em relação às concentrações iniciais e finais na fase líquida das misturas ternárias, para as duas faixas de temperatura.

TABELA 42 – CONCENTRAÇÃO INICIAL E FINAL NA FASE LÍQUIDA GERADAS PELO ANALISADOR TRACE SN CUBE REFERENTE AO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS TERNÁRIAS A 40 °C.

T = 40 °C			
SISTEMA	CONCENTRAÇÃO INICIAL NA FASE LÍQUIDA (ppm – m/m)	CONCENTRAÇÃO FINAL NA FASE LÍQUIDA (ppm – m/m)	% REMOÇÃO
DBT:	480,47 ppm de S	15,15 ppm de S	97% de S
QUINOLINA:	538,92 ppm de N	27,88 ppm de N	95% de N
DBT:	491,53 ppm de S	13,24 ppm de S	97% de S
NAFTALENO:	-	-	-
DBT:	487,67 ppm de S	5,81 ppm de S	99% de S
TERCBUTILBENZENO:	-	-	-

TABELA 43 – CONCENTRAÇÃO INICIAL E FINAL NA FASE LÍQUIDA GERADAS PELO ANALISADOR TRACE SN CUBE REFERENTE AO ESTUDO DE SELETIVIDADE DE MISTURAS TERNÁRIAS A 70 °C.

T = 70 °C			
SISTEMA	CONCENTRAÇÃO INICIAL NA FASE LÍQUIDA (ppm – m/m)	CONCENTRAÇÃO FINAL NA FASE LÍQUIDA (ppm – m/m)	% REMOÇÃO
DBT:	497,33 ppm de S	19,39 ppm de S	96% de S
QUINOLINA:	568,60 ppm de N	63,68 ppm de N	89% de N
DBT:	495,17 ppm de S	16,91 ppm de S	97% de S
NAFTALENO:	-	-	-
DBT:	490,88 ppm de S	9,89 ppm de S	98% de S
TERCBUTILBENZENO:	-	-	-

Analisando a TABELA 42 e a TABELA 43, respectivamente é possível observar que a concentração inicial das misturas aproximou-se de 500 ppm (m/m), conforme o esperado. Constata-se ainda, que a estimativa estabelecida inicialmente entre a área final obtida por cromatografia gasosa e a concentração final de adsorvato na fase líquida (TABELA 40 e TABELA 41) apresenta equivalência, sendo este fato confirmado através dos dados apresentados na TABELA 42 e TABELA 43.

Curiosamente, a quantidade de enxofre ou nitrogênio removida (em porcentagem mássica) das soluções sintéticas de óleo diesel é equivalente à redução de área obtida (em porcentagem). Com isso, pode-se confirmar a validade

dos resultados obtidos e constatar a correlação entre as técnicas analíticas utilizadas: cromatografia gasosa com detector por ionização de chama e fluorescência por raios ultravioleta (TRACE SN CUBE), conforme apresentado na FIGURA 41. Ressalta-se que a FIGURA 41 faz alusão apenas ao enxofre presente no DBT.

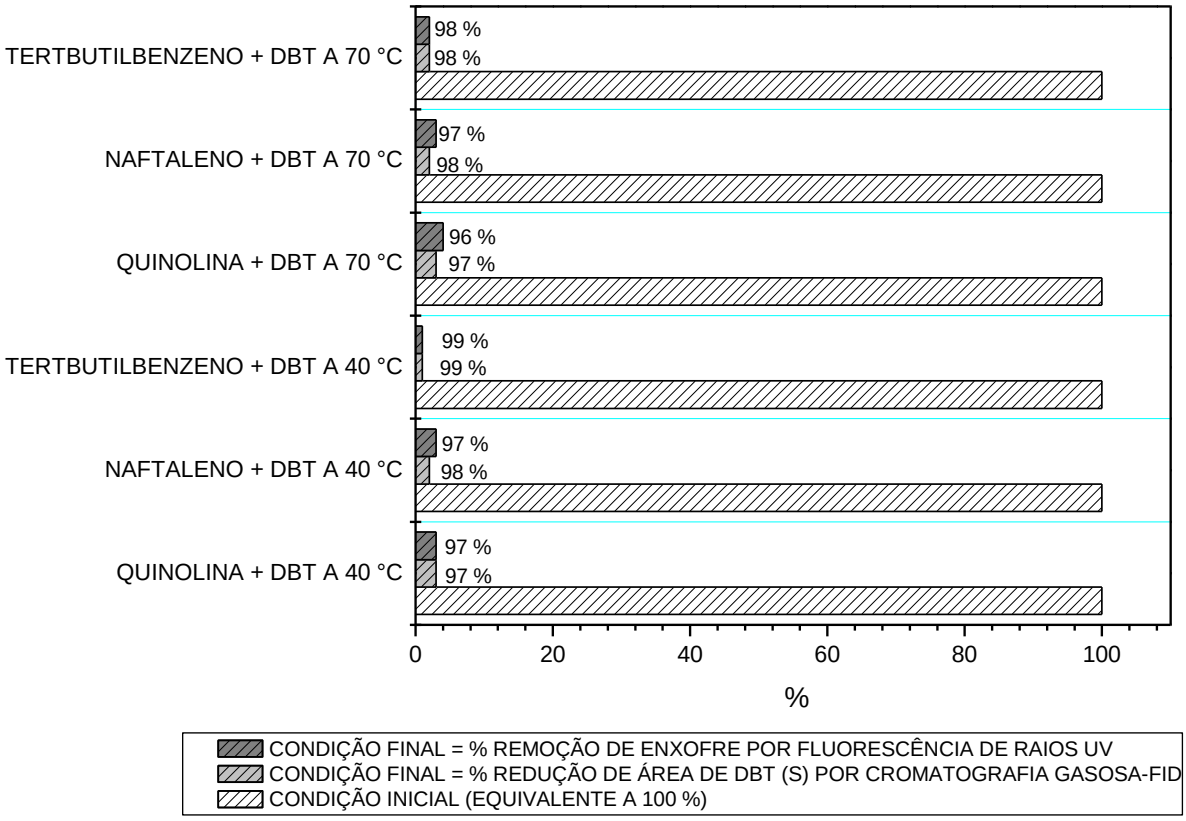


FIGURA 41 – CORRELAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS ANALÍTICAS: CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR POR FID E FLUORESCÊNCIA POR RAIOS ULTRAVIOLETA.

Com relação à concentração final de enxofre na fase líquida obtida em todas as misturas ternárias analisadas neste estudo de seletividade, pode-se concluir que a amostra CAC3 apresenta grande potencial em adsorver os compostos sulfurados, como o DBT, mesmo quando em contanto com compostos concorrentes, como os compostos nitrogenados ou aromáticos.

5 CONCLUSÃO

Por apresentar facilidade de operação, baixo consumo energético, disponibilidade de matéria-prima e um adsorvente de baixo custo, a dessulfurização por adsorção em carvão ativado comercial foi a técnica escolhida para o estudo da avaliação da capacidade adsortiva de compostos sulfurados presentes no óleo diesel.

Os ensaios preliminares de adsorção em batelada com óleo diesel comercial permitiram a seleção da amostra CAC3. Esta amostra foi escolhida por ter apresentado maior capacidade adsortiva em relação aos compostos sulfurados presentes na carga real de óleo diesel, para as duas faixas de temperatura, de 40 e 70 °C. Simultaneamente, a adsorção dos compostos nitrogenados foi realizada a fim de se avaliar a influência destes compostos na adsorção dos compostos sulfurados. Observou-se com isso, que a adsorção dos compostos nitrogenados foi superior à adsorção dos sulfurados, tanto em relação à capacidade adsortiva, quanto em relação à quantidade removida (em porcentagem mássica), para as duas faixas de temperatura estudadas. Este fato pode ter ocorrido em função da competição existente entre os compostos sulfurados e nitrogenados pelos mesmos sítios ativos da amostra CAC3. Além disso, o fato da capacidade adsortiva da amostra CAC3 ser maior para os nitrogenados pode estar associado à maior afinidade eletrônica destes compostos com a superfície do adsorvente.

Outro fato observado nos ensaios preliminares foi o aumento da capacidade adsortiva de compostos sulfurados com o aumento de temperatura. Este favorecimento pode ser explicado em função da possibilidade de ocorrência de adsorção química na superfície da amostra CAC3.

O estudo cinético de adsorção em batelada com óleo diesel comercial apontou que a adsorção dos compostos sulfurados a 40 °C não atinge o estado de saturação, ao final de 48 horas, ao passo que a 70 °C pode-se perceber uma leve tendência ao equilíbrio, a partir de 16 horas. Em contrapartida, a capacidade adsortiva da amostra CAC3 em relação aos compostos nitrogenados passa a apresentar valores praticamente constantes a partir de 16 horas. O fato dos compostos nitrogenados atingirem a estabilidade antes dos compostos sulfurados pode estar associado ao seu efeito inibitório na adsorção destes últimos.

Nota-se que a adsorção de nitrogênio total, a 40 e a 70 °C, ao longo de 48 horas é bastante semelhante. Com relação ao enxofre total, percebe-se um favorecimento na capacidade adsortiva, com o aumento da temperatura, confirmando a observação realizada no estudo preliminar em batelada. Além da possibilidade de formação de adsorção química na superfície do carvão, o aumento da temperatura pode também influenciar a viscosidade do óleo diesel e a difusividade do sistema, favorecendo a adsorção dos compostos sulfurados.

O estudo de equilíbrio em batelada com óleo diesel comercial levou à conclusão de que a complexidade da carga real de óleo diesel pode ter propiciado o não favorecimento das curvas isotermas levantadas nas condições de 0,01 a 4,0 g de amostra CAC3 para 20 mL de solução real, à concentração inicial de adsorvato constante, tanto de enxofre total quanto de nitrogênio total. Contudo, ao aumentar a faixa de massa de adsorvente para 0,25 a 6,0 g, mantendo constante o volume de solução real e a concentração inicial de adsorvato, percebe-se uma tendência ao formato linear para as isotermas de adsorção dos compostos nitrogenados e uma tendência à convexidade para as isotermas de adsorção dos compostos sulfurados, indicando um comportamento de equilíbrio mais favorável ao processo adsortivo.

Observa-se ainda no estudo de equilíbrio com carga real que a temperatura favorece a adsorção dos compostos sulfurados nas faixas em que a massa de adsorvente é maior (entre 2,0 e 6,0 g). Nas faixas cuja massa de adsorvente é muito pequena (entre 0,01 e 0,05), o aumento de temperatura desfavoreceu a adsorção, tanto dos compostos sulfurados quanto dos nitrogenados. Com isso, suspeita-se que a associação do aumento de massa de adsorvente com o aumento temperatura possa ter propiciado o aumento da disponibilidade de sítios ativos. Como consequência, uma maior quantidade de compostos sulfurados e nitrogenados pôde ser adsorvida, favorecendo o processo adsortivo para as novas condições de operação de equilíbrio adotadas.

Partindo para o estudo de adsorção em soluções sintéticas foi observado que o tempo de equilíbrio pôde ser estabelecido a partir de 8 horas, para a solução com DBT e a partir de 24 horas para a solução contendo BT. Com base no teor de remoção de enxofre, nota-se que aos 30 minutos de contato com a solução contendo DBT, a amostra CAC3 removeu aproximadamente, 90% do enxofre presente em solução, apresentando uma concentração final na fase líquida de aproximadamente, 50 ppm (m/m) de enxofre. Já ao final de 48 horas foi possível

remover aproximadamente, 98% do enxofre da solução sintética contendo DBT, o que representa uma concentração final na fase líquida de aproximadamente, 10 ppm (m/m) de enxofre. Para a solução sintética contendo BT, ao final de 48 horas a quantidade de enxofre removida foi de aproximadamente, 80%. O fato da amostra CAC3 apresentar um favorecimento maior na adsorção do enxofre da solução de DBT pode ser justificado com base nas propriedades superficiais do adsorvente, principalmente àquelas relacionadas à porosidade (tamanho dos poros).

Em relação ao estudo de equilíbrio de adsorção em batelada para óleo diesel sintético contendo DBT obteve-se isotermas do tipo favoráveis. Entretanto, as isotermas relacionadas à solução sintética contendo BT indicaram um formato ligeiramente menos favorável. Os dados experimentais de equilíbrio de ambos as soluções sintéticas foram melhor ajustados pelo modelo de Freundlich. Este modelo de isoterma indica que o processo adsortivo ocorre em superfícies heterogêneas e há formação de multicamadas.

A influência da temperatura nos estudos de adsorção de enxofre com carga sintética não foi significativo quando comparado ao efeito observado com carga real de óleo diesel.

O estudo de seletividade de misturas binárias revelou que a amostra CAC3 apresenta boa seletividade aos compostos sulfurados refratários de difícil remoção em unidades de HDS, como o DBT e seus derivados metilados (tais como, 4-MDBT e 4,6-DMDBT), indicando que este adsorvente é bastante promissor na obtenção de combustíveis com baixos teores de enxofre. Já o estudo de seletividade de misturas ternárias levou à conclusão de que a amostra CAC3 apresenta grande potencial em adsorver os compostos sulfurados, como o DBT, mesmo quando em contato com compostos concorrentes pelos mesmos sítios ativos, como os compostos nitrogenados ou aromáticos.

É importante ressaltar que dentre as amostras de carvão ativado comercial utilizadas, o adsorvente CAC3 ganhou destaque neste estudo de adsorção, não apenas por apresentar maior capacidade adsortiva em relação aos compostos sulfurados de enxofre, mas também em função de suas propriedades superficiais bastante favoráveis à remoção destes compostos, tais como: elevado volume de microporos, fator que contribui com uma elevada capacidade adsortiva; diâmetro médio dos poros característico de estruturas mesoporosas, propriedade que auxilia na cinética de adsorção; e elevada área superficial.

Comparando os resultados dos estudos com misturas sintéticas e cargas reais, nota-se uma diferença significativa em relação comportamento adsortivo do adsorvente. Contudo, tendo em vista a aplicação industrial e mesmo em face da complexidade da composição do óleo diesel comercial, ressalta-se, a imprescindível necessidade de mais estudos de adsorção realizados com cargas.

Conclui-se, portanto, que os resultados obtidos neste trabalho são considerados bastante favoráveis do ponto tecnológico e promissores do ponto de vista industrial. Espera-se, ainda com este estudo, poder contribuir de forma efetiva ao desenvolvimento de tecnologia para tornar os combustíveis mais limpos, atendendo as restrições de especificação dos fabricantes de veículos, da ANP e do PROCONVE, assim como aos anseios da sociedade com relação a uma melhor qualidade de vida.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de complementar os estudos aqui apresentados e a fim de incentivar novas investigações a respeito da Dessulfurização Adsortiva do Óleo Diesel, algumas sugestões serão apresentadas:

a) Realizar novos estudos de adsorção com carga real de óleo diesel para outras faixas de temperatura, objetivando a caracterização da termodinâmica de adsorção;

b) Otimizar as isotermas de adsorção com óleo diesel comercial a fim de obter um comportamento de equilíbrio favorável;

c) Realizar testes de impregnação da amostra CAC3 com metais de transição, como por exemplo, o Paládio, com o intuito de melhorar a eficiência da adsorção dos compostos sulfurados do óleo diesel comercial;

d) Otimizar a técnica de cromatografia gasosa com detector PFPD, visando a especiação do óleo diesel comercial brasileiro;

e) Adotar a utilização de técnicas analíticas para possibilitar a detecção da ocorrência de adsorção química na superfície das amostras de carvão ativado;

f) Avaliar a capacidade adsortiva de compostos sulfurados em outros adsorventes, como por exemplo, estruturas metalorgânicas (MOF);

g) Avaliar o comportamento adsortivo da amostra CAC3 em uma coluna de leito fixo, com soluções sintéticas e com carga real de óleo diesel;

h) Realizar um estudo do mecanismo cinético de adsorção para possibilitar a modelagem e simulação de uma coluna de leito fixo.

REFERÊNCIAS

AL-GHOUTI, M. A.; AL-DEGSB, Y. S.; KHALILI, F. I. **Minimization of organosulphur compounds by activated carbon from commercial diesel fuel: Mechanistic study**. *Chem. Eng. J.*, v. 162, p. 669-676. 2010.

ALMARRI, M.; MA, X.; SONG, C. **Selective Adsorption for Removal of Nitrogen Compounds from Liquid Hydrocarbon Streams over Carbon- and Alumina-Based Adsorbents**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 951-960. 2009.

ALMEIDA, I. T. **A Poluição Atmosférica por Material Particulado na Mineração a Céu Aberto.** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.

ANIA, C. O.; BANDOSZ, T. **Importance of Structural and Chemical Heterogeneity of Activated Carbon Surfaces for Adsorption of Dibenzothiophene**. *Langmuir*, v. 21, p. 7752-7759. 2005.

ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; ARENILLAS, A.; RUBIERA, F.; BANDOSZ, T. J.; PIS, J. J. **On the mechanism of reactive adsorption of dibenzothiophene on organic waste derived carbons**. *Applied Surface Science*, v. 253, p. 5899-5903. 2007.

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

BAMUFLEH, H. S. **Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones by $ZnCl_2$**. Apllied *Catalysis A: General*, v. 365, p.153-158. 2009.

BANDOSZ, T.J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation: desulfurization on activated carbons**. Elsevier: New York, 2006.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena.** John Wiley & Sons: New York, 2ed, 2007.

BRASIL. Agência Nacional de Energia Elétrica**. Atlas de Energia Elétrica do Brasil.** p. 107-115. 2008. 2008a

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº. 43,** de 24 de dezembro de 2008. 2008b

_____. **Resolução ANP nº 42**, de 16 de dezembro de 2009. 2009a.

_____. **Resolução ANP nº 65,** de 12 de dezembro de 2011. 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº18/1986**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res1886. html>. Acesso em: 28 out. 2009.

_____. **Resolução CONAMA nº315/2002**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31502.html> Acesso em: 28 out. 2009.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanço Energético Nacional**. Relatório Final de 2009 referente ao ano base 2008. 2009b. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2009.pdf> Acesso em: 24 fev. 2011.

_____. **Balanço Energético Nacional**. Relatório Final de 2010 referente ao ano base 2009. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2010.pdf>. Acesso em: 24 fev. 2011.

BU, J., LOH, G., GWIE, C. G., DEWIYANTI, S., TASRIF, M., BORGNA, A. **Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons**. *Chemical Engineering Journal*, v. 166, p. 207-217. 2011.

CARVALHO, C. H. R. **Emissões relativas de poluentes do transporte motorizado de passageiros nos grandes centros urbanos brasileiros**. Texto para discussão elaborado pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Governo Federal: Secretaria de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, 2011.

CHEMICAL COMPOUNDS DATABASE. Disponível em: <http://chembase.com/>. Acesso em: abr. 2011.

CHICA, A.; CORMA, A.; DOMINE, M. E. **Catalytic oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel on a continuous fixed-bed reactor**. *J. Catal*., v. 242, p. 299-308. 2006.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE. **Estudo técnico – A qualidade do diesel no Brasil**. Brasília. 2008.

DABROWSKI, A. **Adsorption and its applications in industry and environmental protection. Vol. 1: Applications in Industry**. Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1999.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Imperial College Press: London, v. 2, 2008.

DUBININ, M. M.; WALKER, P. L. **Chemistry and Physics of Carbon**. Marcel Dekker: New York, v. 2. 1966.

EBER, J.; WASSERSCHEID, P.; JESS, A. **Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids**. *Green Chem*., v. 6, p. 316-322. 2004.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHUTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. Wiley-VHC: Weinheim, 2ed, v. 2, 2008.

FARAG, H. **Selective adsorption of refractory sulfur species on active carbons and carbon based CoMo catalyst**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 307, p. 1-8. 2007.

FAYRUZOV D. KH.; FAYRUZOV R. KH.; SITDIKOVA A.V.; BAULIN O.A.; RAHIMOV M.N. **ULDS Production**. *Oil and Gas Business.* 2009.

FERRAZ, A. I. O. F. **Utilização de sub-produtos da indústria cervejeira na remoção de cromo trivalente de soluções aquosas.** Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Química e Biológica. Universidade do Minho, 2007.

GATES, B.C.; TOPSOE, H. **Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene**. *Polyhedron*, v. 16, p. 3213-3217. 1997.

GILES, C. H.; MACEWANS, T. H.; NAKHWA, N.; SMITH, D. **Studies in Adsorption. Part XI. A system of classifcation of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids**. *Journal of the Chemical Society*, p. 3973. 1960.

HO, Y. **Selection of optimum sorption isotherm**. *Carbon*, v. 42, p. 2113-2130. 2004.

IUPAC Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JAYNE, D.; ZHANG, Y.; HAJI, S.; ERKEY, C. **Dynamics of removal of organosulfur compounds from diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, p. 1287-1293. 2005.

KIM, J.H.; MA, X.; ZHOU, A.; SONG, C. **Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism.** *Catal Today*, v. 111, p. 74–83. 2006.

KUMAGAI, S.; SHIMIZU, Y.; TOIDA, Y.; ENDA, Y. **Removal of dibenzothiophenes in kerosene by adsorption on rice husk activated carbon.** *Fuel*, v. 88, p. 1975-1982. 2009.

KUMAGAI, S.; ISHIZAWA, H. TOIDA, Y. **Influence of solvent type on dibenzothiophene adsorption onto activated carbon fiber and granular coconut-shell activated carbon.** *Fuel*, v. 89, p. 365-371. 2010.

LA ROVERE, E. L. et. al. **Avaliação do PROCONVE**: **Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores**. Ministério do Meio Ambiente e Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001-2002.

LANGMUIR, I. **The adsorptiom of gases on plane surfaces os glass, mica and platinum**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403. 1918.

LIU, K.; NG, F. T. T. **Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using *in situ* hydrogen and a dispersed Mo catalyst**. *Catal. Today*, v. 149, p. 28-34. 2010.

MA, X.; SAKANISHI, K.; MOCHIDA, I. **Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel.** *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 33 (2), p. 218-222. 1994.

MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade com *Daphnia Similis*.** Dissertação (Mestrado). Departamento de Tecnologia Nuclear e de Materiais. Universidade de São Paulo, 2010.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. **O sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o meio ambiente.** Artigo Científico. In: II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. Associação Educacional Dom Bosco, 2006, p. 612-618. Universidade Federal Fluminense e Inmetro. Rio de Janeiro, 2005.

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

MATTOS, C. V. L.; GUTERRES, M.; SAMIOS, D. **Estudo do comportamento da lubricidade do óleo diesel com a adição de biodiesel.** Artigo Científico. In: 9° Oktoberforum – Seminário do programa de pós-graduação em engenharia química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

MEI, H.; MEI, B. W.; YEN, T. F. **A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization**. *Fuel*, v. 82, p. 405-414. 2003.

MELO, C. A.; CABRAL, R. P. B.; CARVALHO, M. W. N. C.; BARBOSA, C. M. B. M.; ALSINAS, O. L. **Estudo da remoção de enxofre da mistura propanotiol em ciclohexano utilizando a ZnBETA-0,5% como adsorvente**. Trabalho apresentado no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2005.

MERCK CHEMICALS. Disponível em: <http://www.merck-chemicals.com/brazil>. Acesso em: mai. 2011.

MORENO-CASTILLA, C. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**. *Carbon*, v. 42, p. 83-94. 2004.

MÜHLEN, C. V.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E. B. **Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia bidimensional abrangente GC×GC**. *Química Nova*, v. 29, p. 765-775. 2006.

MUZIC, M.; SERTIC-BIONDA, K.; GOMZI, Z.; PODOLSKI, S.; TELEN, S. **Study of diesel fuel desulfurization by adsorption**. *Chem. Eng. Res. and Design*, v. 88, p. 487-495, 2010.

NANOTI, A.; DASGUPTA, S.; GOSWAMI, A. N.; NAUTIYAL, B. R.; RAO, T. V.; SAIN, B.; SHARMA, Y. K.; NANOTI, S. M.; GARG, M. O.; GUPTA, P. **Mesoporous silica as selective sorbents for removal of sulfones from oxidized diesel fuel**. *Micropor. Mesopor. Mater*., v. 124 (1-3), p. 94-99. 2009.

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

OLIVEIRA, E. C. **Estudo dos compostos nitrogenados em frações de petróleo.** Tese (Doutorado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2004.

OTSUKI, S.; NONAKA, T.; QIAN, W.; ISHIHARA, A.; KABE, T. **Oxidative desulfurization of middle distillate using ozone**. *J. Jpn. Petrol. Inst.*, v. 42, p. 315-320. 1999.

PARKASH, S. **Petroleum Fuels Manufacturing Handbook.** Estados Unidos da América: McGraw-Hill Companies, 2010.

PEREIRA, F. A. V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, 2011.

PETROBRAS. **Portal BR: Óleo diesel**. Disponível em: <http://www.br.com.br> Acesso em: 20 out. 2009.

PIRES, D. O. **Inventário de emissões atmosféricas de fontes estacionárias e sua contribuição para a poluição do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro.** Dissertação (Mestrado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

POLCK, D. G. **Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q. ; ZHANG, W. ; ZHANG, Q-X. **Critical review in adsorption kinetic models**. *J Zhejiang Univ Sci A,* v. 10 (5), p. 716-724. 2009.

RAMÍREZ-CORREDORES, M. M.; BOROLE, A. P. **Biocatalysis in oil refining**. Amsterdam: Elsevier, 2007.

REGRESSÃO LINEAR. Disponível em: <http://www.fisica.ufs.br/egsantana/cinematica/regresion/regresion.htm>. Acesso em: 20 nov. 2010.

RUELLE, P.; SARRAF, E.; KESSELRING, U. W. **Prediction of carbazole solubility and its dependence upon the solvent nature**. *International Journal of Pharmaceutics,* v. 104, p. 125-133. 1994.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984.

SAMPANTHAR, J. T.; XIAO, H.; DOU, J.; YIN NAH, T.; RONG, X.; KWAN, W. P. **A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel**. *Appl. Catal. B: Environ*., v. 63, p. 85-93. 2006.

SANO, Y.; SUGAHARA, K.; CHOI, K. H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. **Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil**. *Fuel*, v. 84, p. 903-910. 2005.

SANTOS, A. L.; REIS, M. M.; COSTA, A. L. H.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z.; PAREDES, M. L. L.; REIS, R. A.; CHIARO, S. S. X. **Investigação de adsorventes comerciais como alternativa para a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados em frações de petróleo.** Artigo Científico. In: 18° Congresso Brasileiro de Engenharia Química / 8° Encontro Brasileiro em Adsorção, Foz do Iguaçu, Paraná. 2010.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade do ar, Emissão veicular e Plano de emergência**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br> Acesso em: 27 out. 2009.

____. **Evolução do Teor de Enxofre no óleo diesel e na gasolina: legislação brasileira**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br> Acesso em: 20 nov. 2010.

SCHERER, R. P.; MALVESTI, A. L.; PERGHER, S.; SOUZA, W. F. **Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno.** Química Nova (Impresso), v. 32, p. 34, 2009.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. **Adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with copper and iron deposited on their surfaces**. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 693-701. 2010.

SIGMA ALDRICH. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>. Acesso em: abr. 2011.

SILVA, E. B. L. **Estudo sobre a qualidade do ar na cidade de Juiz de Fora: contribuição dos veículos automotores.** Monografia (Especialização). Departamento de Análise Ambiental. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2008. 2008a.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. **Caracterização de Materiais Catalíticos**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais: São José dos Campos, 2008. 2008b.

SIMÕES, R.C.C. **Estudo das fases ativas de catalisadores bimetálicos suportados em zeólitas para a hidrodesnitrogenação**. Tese (Doutorado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2008.

SOARES, K. O.; GUIMARÃES, P. R. B.; PONTES, L. A. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; SOBRINHO, E. V.; CORREIA, J. S. S.; VIANNA, R. F. **A evolução da especificação do oleo diesel e o impacto das questões ambientais.** Artigo Científico. In: 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2001.

SONG, C.; MA, X. **New design approches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization**. *Appl. Catal. B*, v. 41, p. 207-238. 2003.

SONG, T.; ZHANG, Z.; CHEN, J.; RING, Z.; YANG, H.; ZHENG, Y. **Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethildibenzpthiophene over NiMo/Al2O3 catalyst**. *Energ. Fuels*, v. 20, p. 2344-2349. 2006.

SOSCUN, H.; ALVARADO, Y.; HERNANDEZ, J.; HERNANDEZ, P.; ATENCIO, R.; HINCHLIFFE, A. **Experimental and theoretical determination of the dipole polarizability of dibenzothiophene**. *J. Phys. Org. Chem.*, v. 14, p. 709-715. 2001.

SPEIGHT, J. G.; **The Desulfurization of Heavy Oils and Residua**. 2ed. Marcel Dekker, New York. 2000.

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

STANILAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. **Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production**. *Catal Today*, v. 153, p. 1–58. 2010.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Chemical engineering monographs, v. 25. Japan: Kodansha, 1990.

TURAGA, U. T.; WANG, G.; MA, X.; SONG, C. **Inhibiting effects of basic nitrogen on deep hydrodesulfurization of diesel**. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc.: Div. Fuel Chem.,* v. 48 (2), p. 550. 2003. 2003a.

TURAGA, U. T.; MA, X.; SONG, C. **Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al2O3- and MCM-41- supported Co-Mo sulfided catalysts**. *Catal. Today*, v. 86, p. 265-275. 2003. 2003b.

VASQUES, P. H. R. P. **Poluição Atmosférica e a Resolução CONAMA 315/02: limites e possibilidades na celebração de compromisso de ajustamento de conduta.** Monografia. Departamento de Direito. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2009.

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

WANG, Y.; YANG, F. H.; YANG, R. T; HEINZEL, J. M.; NICKENS, A. D. **Desulfurization of high-sulfur jet fuel by π-complexation with copper and palladium halide sorbents.** *Ind. Eng. Chem. Res*., v. 45, p.7649-7655. 2006.

WEN, J., HAN, X., LIN, H., ZHENG, Y., CHU, W**. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics.** *Chem Eng Journal*, v. 164, p. 29-36. 2010.

XIANG, C.; CHAI, Y.; LIU, Y.; LIU, C. **Mutal influences of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of indole over NiMoS/-Al2O3 catalyst**. *J. Fuel Chem. Technol.*, v. 36 (6), p. 684-690. 2008.

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

YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, v.1. 2003.

ZHOU, A.; MA, X.; SONG, C. **Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophenic sulfur compounds on carbon materials with different surface properties**. *J Phys. Chem.,* v. 110, p. 4699-4707. 2006.