

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDRÉ ROMUALDO LOPES

**ADSORÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO DO DIESEL
COMERCIAL POR CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM PALÁDIO**

**CURITIBA
2014**

ANDRÉ ROMUALDO LOPES

ADSORÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO DO DIESEL
COMERCIAL POR CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM PALÁDIO

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Agnes de Paula Scheer

CURITIBA
2014

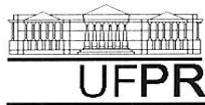
L864a Lopes, André Romualdo
 Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por
 carvão ativado impregnado com paládio / André Romualdo Lopes. – Curitiba,
 2014.
 152f. : il. color. ; 30 cm.

 Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
 Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos
 Materiais - PIPE, 2014.

 Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto -- Coorientador: Agnes de Paula
 Scheer.
 Bibliografia: p. 146-152.

 1. Carbono ativado. 2. Paládio. 3. Adsorção. 4. Enxofre. 5. Nitrogênio. 6.
 Diesel. I. Universidade Federal do Paraná. II. Yamamoto, Carlos Itsuo III.
 Scheer, Agnes de Paula. IV. Título.

GDD: 665.5384



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos vinte e dois dias do mês de maio de 2014, no Auditório Superior Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a sexagésima primeira defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Carlos Itsuo Yamamoto (UFPR), Marcelino Luiz Gimenes (UEM), Edésio Luiz Simionatto (FURB), Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Marilda Munaro (UFPR). Às 08:35 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **ANDRÉ ROMUALDO LOPES** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “**ADSORÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO DO DIESEL COMERCIAL POR CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM PALÁDIO.**” Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 22 de maio de 2014.



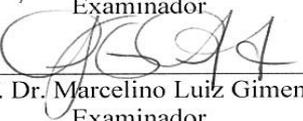
Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Orientador



Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Examinador



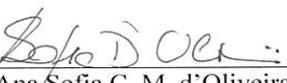
Prof.^a Dr.^a Marilda Munaro
Examinador



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
Examinador



Prof. Dr. Edésio Luiz Simionatto
Examinador



Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

À Professora Maria Pepineli

A sua dedicação e trabalho
em um passado incerto
proporcionaram o início de uma caminhada profícua
que hoje se concretiza neste trabalho

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por terem me ensinado os valores necessários para uma conduta de vida digna e honrada

Aos professores Carlos Yamamoto e Agnes de Paula Scheer pela orientação durante o trabalho.

À grande família LCAUT pela ajuda e solidariedade nos momentos essenciais do desenvolvimento do trabalho.

Agradecimento especial a Guilherme Vaz da Silva.

Ao Laboratório LCAUT por ter disponibilizado os equipamentos, padrões, reagentes e pessoal na execução dos testes e ensaios.

À Fábrica Brasileira de Catalisadores FBC Ltda por ter cedido as amostras de carvão para o estudo.

À Petrobrás pelas amostras de diesel e Financiamento do projeto

“Há homens que amam o poder
e há homens que tem o poder de amar”

Bob Marley

RESUMO

Desenvolveu-se neste trabalho um estudo da remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do diesel comercial, por meio da adsorção em carvão ativado impregnado com paládio. A motivação da pesquisa foi o aumento do rigor da legislação que pressiona pela diminuição do teor de enxofre do diesel e a necessidade de metodologias alternativas ao processo de hidrodesulfurização. Este processo responde atualmente por toda a produção de diesel com baixos teores de enxofre. Porém, apresenta como desvantagens o elevado custo de instalação e operacional e a necessidade de condições severas de operação além da contaminação do catalisador envolvido. Os carvões ativados são conhecidos materiais adsorventes purificadores para muitos produtos em diversos processos industriais. Pesquisas recentes destacam a grande capacidade do carvão ativado na remoção dos compostos sulfurados do diesel quando comparado a outros adsorventes. Nestas pesquisas empregam-se misturas de compostos organosulfurados com hidrocarbonetos de 10 a 12 átomos de carbono como solvente, os quais são denominados diesel sintético. Neste trabalho de pesquisa foi utilizado diesel comercial, substância com mais de 500 compostos, que possibilita a consideração de variáveis até então desprezadas e permite maior aproximação das condições reais de trabalho. A adsorção simultânea dos compostos nitrogenados pelo carvão ativado impregnado foi avaliada. Um estudo comparativo entre o carvão ativado modificado pela impregnação e modificado por oxidação foi realizado. A regeneração do carvão ativado usado foi motivada pela intenção de aplicar esta metodologia em escala industrial. Esgotada a vida útil do carvão impregnado, o paládio que além de altamente tóxico também é valioso, foi recuperado em grande parte do adsorvente utilizando a técnica de extração. Os testes realizados em diferentes carvões, somado aos dados de equilíbrio, cinéticos e de curvas de ruptura favoreceram a compreensão do mecanismo de adsorção envolvido. Os resultados para os testes de remoção mostraram que o carvão impregnado é capaz de recuperar mais compostos sulfurados do diesel comercial quando comparado com carvões não modificados ou modificados por oxidação.

Palavras-chave: Carvão ativado impregnado; adsorção de compostos sulfurados; adsorção de compostos nitrogenados; diesel; impregnação com paládio.

ABSTRACT

A study of the impregnated activated carbon capacity to remove sulfur and nitrogen compounds from commercial diesel was carried out. The motivation for this work was the need to develop an alternative methodology to the process of hydrodesulfurization. HDS is only responsible for the production of ultra low sulfur diesel which although efficient process is costly. The activated carbon purification of a range of products in many industrial processes adsorption materials is known. So, recently researchers worldwide, concerned about emissions of SO₂, have rated activated carbon to adsorb sulfur compounds. In their research they use synthetic diesel samples prepared in the laboratory. In this work, samples of real diesel with over 500 different substances, which showed a scene hitherto not considered in previous investigations of adsorption. Another novelty was the modification of activated carbons by impregnation, which was not yet been carried out using palladium as metal impregnation for adsorption of real diesel. Benchmarking between activated carbon impregnated with palladium and oxidized activated carbon with acids was performed. Moreover, a study of chemical regeneration the activated carbon impregnated was performed. This makes it possible to estimate the useful life of activated carbon on an industrial scale. After all the impregnated carbon lifetime, palladium valuable and highly toxic was recovered from the adsorbent using the technique of extraction. Tests performed on different activated carbons, added to the equilibrium and kinetic data, plus the breakthrough curves, favored the understanding of the adsorption mechanism involved. The results for the tests showed that the removal of carbon impregnated is able to recover most of the commercial diesel sulfur compounds when compared to carbon unmodified and modified by an increase of acid groups.

Keywords: Impregnated activated carbon; sulfur compounds adsorption; nitrogen compounds adsorption; diesel; palladium impregnation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - EFEITO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE ASSOCIADO AO MATERIAL PARTICULADO.....	26
FIGURA 2 - REAÇÕES NO REATOR HDS	28
FIGURA 3 - PRINCIPAIS COMPOSTOS SULFURADOS PRESENTES NO DIESEL	29
FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO.....	31
FIGURA 5 - PRINCIPAIS COMPOSTOS DE NITROGÊNIO PRESENTES NO DIESEL	40
FIGURA 6 - FORMAS DE ISOTERMA DE FREUNDLICH EM FUNÇÃO DOS VALORES DE N.....	47
FIGURA 7 - TIPOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO FÍSICA DE GASES	49
FIGURA 8 - EVOLUÇÃO DE EVENTOS DO SISTEMA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	53
FIGURA 9 - DESCRIÇÃO IDEALIZADA DE PARÂMETROS DE UMA CURVA DE RUPTURA.....	54
FIGURA 10 - DIAGRAMA DAS ETAPAS DO TRABALHO.....	58
FIGURA 11 - CROMATÓGRAFO A GÁS SHIMADZU	59
FIGURA 12 - ESPECTRÔMETRO DE UV-VIS	60
FIGURA 13 - ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	61
FIGURA 14 - ANALISADOR DE ENXOFRE E NITROGÊNIO ELEMENTAR TRACE SN COM DETECTOR FLUORECÊNCIA UV E DETECTOR DE QUIMILUMINESCÊNCIA.....	61
FIGURA 15 - CONJUNTO COLUNA DE LEITO FIXO: (a) ALIMENTAÇÃO; (b) COLETA DE AMOSTRAS E INDICADORES DE TEMPERATURA.....	62
FIGURA 16 - PROCESSO ENVOLVIDO NA ANÁLISE DE ENXOFRE E NITROGÊNIO.....	65
FIGURA 17 - ESPECTRO UV-VIS DO SOLVENTE ÁGUA, SOLUÇÃO DE PdCl ₂ EM ÁGUA, HCl 1,0 MOL/L E HCl 6,0 MOL/L	74
FIGURA 18 - ESPECTRO UV-VIS DO SOLVENTE ÁGUA, SOLUÇÃO DE PdCl ₂ EM ÁGUA E SOLUÇÃO DE PdCl ₂ EM NaOH 1,0 MOL/L.....	75

FIGURA 19 - ESPECTRO UV-VIS DA SOLUÇÃO DE PdCl ₂ EM ÁGUA E SOLUÇÃO DE PdCl ₂ NA MISTURA ÁGUA / ACETONITRILA 50:50.....	75
FIGURA 20 - VALORES PERCENTUAIS DE COMPOSTOS SULFURADOS ADSORVIDOS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PALÁDIO EM TEMPERATURAS DIFERENTES.....	81
FIGURA 21 - PERFIL CROMATOGRÁFICO DO DIESEL A GP	83
FIGURA 22 - CROMATOGRAMA DO DIESEL A GP + PADRÃO DE TIOFENO	84
FIGURA 23 - CROMATOGRAMA DO DIESEL A GP + PADRÃO DE DIBENZOTIOFENO.....	84
FIGURA 24 - CROMATOGRAMA DO DIESEL A GP + PADRÃO DE 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO.....	85
FIGURA 25 - CROMATOGRAMA DO DIESEL S500 (A GP) X DIESEL S1800.....	86
FIGURA 26 - CROMATOGRAMA DO DIESEL S50 X DIESEL S500.....	86
FIGURA 27 - CROMATOGRAMA DO DIESEL S10 X DIESEL S50.....	87
FIGURA 28 - DIFRATÔMETROS DE RAIOS X: (a) AMOSTRAS CAC1, CAC2 E CAC3; (b) AMOSTRAS CAP4 E CAP5.....	90
FIGURA 29 - MICROGRAFIAS COM AMPLIAÇÃO 1000 VEZES DE AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO: (a) E (b) AMOSTRAS 3A E (c) AMOSTRA 3E.....	93
FIGURA 30 - MICROGRAFIA DO CARVÃO IMPREGNADO: (a) AMPLIAÇÃO 1000X E (b) PONTOS SELECIONADOS PARA ANÁLISE QUÍMICA POR EDS.....	94
FIGURA 31 - AMOSTRA SELECIONADA PARA ANÁLISE EDS.....	95
FIGURA 32 - VARREDURA DA AMOSTRA COM INDICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	95
FIGURA 33 - DADOS EXPERIMENTAIS E DADOS CALCULADOS PELO MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH E LANGMUIR DO ENXOFRE A 60 °C.....	98
FIGURA 34 - LINEARIZAÇÃO PARA A EQUAÇÃO DE FREUNDLICH.....	98
FIGURA 35 - LINEARIZAÇÃO PARA A EQUAÇÃO DE LANGMUIR.....	99
FIGURA 36 - COMPARAÇÃO ENTRE AS ISOTERMAS DO ENXOFRE A 40 °C E A 60 °C.....	101
FIGURA 37 - LINEARIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE REDLICH-PETERSON PARA ALGUNS VALORES DE BETA DO ENXOFRE A 60 °C.....	103
FIGURA 38 - DADOS EXPERIMENTAIS E DADOS CALCULADOS PELO MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH E LANGMUIR PARA NITROGÊNIO A 60 °C..	104

FIGURA 39 - DADOS EXPERIMENTAIS E DADOS CALCULADOS PELO MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH E LANGMUIR PARA NITROGÊNIO A 40 °C...	105
FIGURA 40 - DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	108
FIGURA 41 - MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	109
FIGURA 42 - APARATO MONTADO PARA DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO.....	111
FIGURA 43 - CURVA DE RUPTURA PARA LEITO DE 12 CM X 1,0 CM A 40 °C COM VAZÃO DE 1 ML/MIN	112
FIGURA 44 - CURVAS DE RUPTURA PARA LEITO DE 44 CM X 2,0 CM A 40 °C E 60 °C COM VAZÃO DE 3 ML/MIN	112
FIGURA 45 - CURVAS DE RUPTURA SUCESSIVAS PARA O ENXOFRE APÓS REGENERACÃO COM TOLUENO	113
FIGURA 46 - CURVAS DE RUPTURA PARA ENXOFRE E PARA NITROGÊNIO.	115
FIGURA 47 - CURVAS DE RUPTURA SUCESSIVAS PARA O NITROGÊNIO APÓS REGENERACÃO COM TOLUENO.....	116
FIGURA 48 - AJUSTE POLINOMIAL PARA A CURVA DE RUPTURA A 60 °C.....	117
FIGURA 49 - DESSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS EM QI EM FUNÇÃO DO TEMPO	119
FIGURA 50 - CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE NO TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO APÓS DESSORÇÃO DA COLUNA DE LEITO DE CARVÃO ATIVADO...	124
FIGURA 51 - CURVA DE RUPTURA PARA ENXOFRE APÓS REGENERACÃO COM TOLUENO E QUEROSENE	125
FIGURA 52 - CARVÕES CA E CAI SUBMETIDOS A CALCINAÇÃO A 800 °C	128
FIGURA 53 - EQUIPAMENTO DE DESTILAÇÃO FRACIONADA UTILIZADO NA RECUPERAÇÃO DO TOLUENO.....	129
FIGURA 54 - CROMATOGRAMA DO TOLUENO PURO E TOLUENO DESTILADO	130
FIGURA 55 - CROMATOGRAMA DO FUNDO DA DESTILAÇÃO.....	131
FIGURA 56 - PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) PARA A AMOSTRA CAC3 IMPREGNADO.....	133
FIGURA 57 - EFEITO DA IMPREGNAÇÃO COM PdCl ₂ NA CAPACIDADE ADSORTIVA: (a) CA COMERCIAL E (b) CA IMPREGNADO	137

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – METODOLOGIAS RELACIONADAS A ANÁLISE DE POROS EM ADSORVENTES.....	33
TABELA 2 - RESULTADOS OBTIDOS PARA TESTES DE SOLUBILIZAÇÃO DO PdCl ₂	73
TABELA 3 - QUANTIDADE DE PALÁDIO IMPREGNADO NO CARVÃO ATIVADO	76
TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE RETIDO NO CARVÃO	77
TABELA 5 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES ÁCIDAS DE CLORETO DE PALÁDIO	78
TABELA 6 - QUANTIDADE DE PALÁDIO IMPREGNADA NOS CARVÕES PARA AS DIFERENTES SOLUÇÕES ÁCIDAS E TEMPERATURAS	79
TABELA 7 - QUANTIDADE DE COMPOSTOS DE ENXOFRE RETIDOS NO CARVÃO IMPREGNADO	79
TABELA 8 - QUANTIDADE DE ENXOFRE ADSORVIDA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE PALÁDIO.....	80
TABELA 9 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO DIESEL A GP	82
TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO DOS DIFERENTES CARVÕES DISPONÍVEIS	88
TABELA 11 - PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DOS CARVÕES FORNECIDAS PELO FABRICANTE.....	88
TABELA 12 - CARACTERIZAÇÃO DOS POROS DAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO	89
TABELA 13 - RESULTADOS DIFRAÇÃO DE RAIOS X - AMOSTRA E SEUS PROVÁVEIS CRISTAIS.....	91
TABELA 14 - RESULTADO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DOS CARVÕES ATIVADOS COMERCIAIS	92
TABELA 15 - ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DOS PONTOS CLAROS SELECIONADOS	94
TABELA 16 - ANÁLISE QUÍMICA (EDS) NOS PONTOS SELECIONADOS.....	96
TABELA 17 - RESULTADO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS DO DIESEL COMERCIAL PARA OS DIFERENTES ADSORVENTES.....	96

TABELA 18 - PARÂMETROS PARA OS DADOS DAS ISOTERMAS PARA ENXOFRE AJUSTADOS PARA O MODELO FREUNDLICH.....	100
TABELA 19 - PARÂMETROS PARA OS DADOS DAS ISOTERMAS PARA ENXOFRE AJUSTADOS PARA O MODELO LANGMUIR.....	100
TABELA 20 - PARÂMETROS PARA OS DADOS DAS ISOTERMAS PARA ENXOFRE AJUSTADOS PARA O MODELO DE TEMKIN	102
TABELA 21 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA ENXOFRE PARA DIFERENTES VALORES DE BETA EM 40 °C E 60 °C PARA O MODELO DE REDLICH-PETERSON.....	103
TABELA 22 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA NITROGÊNIO AJUSTADOS PARA O MODELO FREUNDLICH	105
TABELA 23 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA NITROGÊNIO AJUSTADOS PARA O MODELO LANGMUIR	105
TABELA 24 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA NITROGÊNIO AJUSTADOS PARA O MODELO DE TEMKIN.....	106
TABELA 25 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA NITROGÊNIO PARA DIFERENTES VALORES DE BETA EM 40 °C E 60 °C PARA O MODELO DE REDLICH-PETERSON.....	106
TABELA 26 - DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES AO EFEITO DO TEMPO NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	107
TABELA 27 - PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO SEGUNDA ORDEM	110
TABELA 28 - VALORES DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ENXOFRE PARA OS SOLVENTES QUEROSENE, GASOLINA E CICLOHEXANO	120
TABELA 29 - VALORES DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO PARA OS SOLVENTES QUEROSENE, GASOLINA E CICLOHEXANO	121
TABELA 30 - VALORES DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO PARA O SOLVENTE TOLUENO.....	122
TABELA 31 - RESULTADO DA RECUPERAÇÃO DE PALÁDIO USANDO HCL 1,0 MOL. L ⁻¹ COMO SOLVENTE EXTRATOR.....	126
TABELA 32 - RESULTADO DA RECUPERAÇÃO DE PALÁDIO USANDO TRÊS MÉTODOS ALTERNATIVOS DE EXTRAÇÃO	127
TABELA 33 - QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS SUPERFICIAIS DAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL.....	132

TABELA 34 - QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS SUPERFICIAIS DAS AMOSTRAS DE CARVÃO IMPREGNADAS COM PdCl ₂	132
TABELA 35 – QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS APÓS AS MODIFICAÇÕES	134
TABELA 36 – MASSA DE ENXOFRE ADSORVIDA PELAS AMOSTRAS COMERCIAL E MODIFICADAS DE CARVÃO CAC2 E CAC3.....	134
TABELA 37 – MASSA DE NITROGENADOS ADSORVIDA PELAS AMOSTRAS COMERCIAL E MODIFICADAS DE CARVÃO CAC2 E CAC3.....	136
TABELA 38 – MASSA DE ENXOFRE E NITROGÊNIO ADSORVIDA PELAS DIFERENTES AMOSTRAS DE CARVÃO COMERCIAL E IMPREGNADAS	136
TABELA 39 - QUANTIFICAÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO ADSORVIDO DO DIESEL COMERCIAL EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE TRATAMENTO PARA O CAC3.....	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AED –	Detector de Emissão Atômica
ASTM –	American Society for Testing and Materials
B.E.T. –	Brunauer, Emmett, Teller
BT –	Benzotiofeno
CA –	Carvão Ativado
CAI –	Carvão Ativado Impregnado
CONAMA –	Conselho Nacional de Meio Ambiente
C –	Concentração de adsorvato no efluente da coluna
C_e –	Concentração inicial do adsorvato
C_0 –	Concentração inicial de adsorvato
DBT –	Dibenzotiofeno
FPD –	Detector de Chama Fotométrico
HCC –	Processo de Hidroconversão
HDN –	Processo de Hidrodesnitrogenação
HDR –	Processo de Hidrorefino
HDS –	Processo de Hidrodessulfurização
HDT –	Processo de Hitrotratamento
H_2S –	Ácido Sulfídrico
IARC –	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
IUPAC –	International Union of Pure and Applied Chemistry
JP-5 –	Combustível de Aviação
K –	Kelvin
K –	Constante de equilíbrio
K_a –	Constante de velocidade de adsorção
K_d –	Constante de velocidade de dessorção
K_F –	Constante de Freundlich
K_L –	Constante de Langmuir
LACAUT _{ETS} –	Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
LCM –	Constituintes Lamelares Moleculares
MMA –	Ministério do Meio Ambiente
MOF –	Metal Organic Framework

MP ₁₀ –	Material particulado com diâmetro menor que 10 µm
M _s –	Molécula de Gás
NiMO –	Níquel/Molibdênio
PFPD –	Detector Fotométrico de Chama Pulsante
pH –	Potencial Hidrogeniônico
ppm –	partes por milhão
PROCONVE –	Programa de Controle de Poluição de Ar por Veículos Automotores
PROMOT –	Programa de Controle de Poluição de Ar por Motociclos e Veículos Similares
p _s –	Pressão de vapor de saturação
q _e –	Quantidade de adsorvato adsorvida
q _∞ -	Quantidade de adsorvato adsorvido em tempo infinito
4-MDBT–	4-Metildibezotiofeno
4,6 -DMDBT –	4,6-Dimetildibezotiofeno
S* -	Número de sítios livres
SANS –	Espalhamento de Nêutron de Pequeno Ângulo
SAXS –	Espalhamento Raios-X de Pequeno Ângulo
SCD –	Detetor de Quimioluminescência
SO ₂ –	Dióxido de enxofre
S _{sp} –	Superfície do adsorvente
T –	Tiofeno
TEM –	Microscopia Eletrônica de Transmissão
ULSD –	Diesel com Ultrabaixos Teores de Enxofre
XPS –	Espectroscopia Eletrônica de Raios-X
θ -	Fração de sítios do adsorvente ocupados
α -	Constante na equação de Ritchie

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVO	23
2 REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 PREOCUPAÇÃO AMBIENTAL COM ENXOFRE	25
2.2 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE ENXOFRE	27
2.3 CARVÃO ATIVADO	29
2.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO	32
2.5 MODIFICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS	35
2.6 NOVOS PROCESSOS PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE	37
2.7 O ELEMENTO PALÁDIO	41
2.7.1 Recuperação do paládio	43
2.8 PROPRIEDADES DO DIESEL	44
2.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	45
2.10 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	50
2.11 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO - CURVAS DE RUPTURA	53
2.12 REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO USADO	55
3 MATERIAIS E MÉTODOS	58
3.1 MATERIAIS	58
3.2 MÉTODOS	63
3.2.1 Preparo de soluções de impregnação	63
3.2.3 Adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados	64
3.2.4 Quantificação de enxofre e nitrogênio	64
3.2.5 Adsorção em batelada - coletas de dados de equilíbrio	65
3.2.6 Cinética de adsorção	66
3.2.7 Adsorção em leito fixo	66
3.2.8 Regeneração do carvão ativado impregnado	67
3.2.9 Recuperação do paládio impregnado	68
3.2.10 Recuperação do tolueno usado na regeneração	68
3.2.11 Quantificação dos grupos superficiais ácidos e básicos	69
3.2.12 Análise por cromatografia em fase gasosa	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71

4.1 PREPARO E OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CLORETO DE PALÁDIO.....	71
4.1.1 Testes preliminares de preparo de soluções de impregnação.....	71
4.1.2 Avaliação espectrofotométrica das soluções de impregnação	73
4.1.3 Impregnação do carvão e quantificação de paládio impregnado por espectrometria de absorção atômica.....	76
4.1.4 Avaliação da quantidade de enxofre adsorvida	77
4.1.5 Otimização da concentração de paládio no carvão ativado	80
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO DIESEL COMERCIAL	81
4.2.1 Análise cromatográfica.....	83
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	87
4.3.1 Caracterização físico química do carvão ativado	87
4.3.2 Difração de Raios X (DRX)	90
4.3.3 Fluorescência de Raios X (FRX).....	91
4.3.4 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).....	92
4.3.5 Escolha do carvão ativado comercial para realizar o estudo	96
4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA O ENXOFRE.....	97
4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA O NITROGÊNIO.....	104
4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	107
4.7 CURVAS DE RUPTURA.....	110
4.7.1 Determinação da porosidade do leito.....	110
4.7.2 Curvas de ruptura para o enxofre	111
4.7.3 Curvas de ruptura para o nitrogênio	114
4.7.4 Cálculo da capacidade adsortiva para o enxofre através da curva de ruptura.....	116
4.8 REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO	118
4.8.1 Regeneração da coluna de adsorção.....	123
4.9 RECUPERAÇÃO DO PALÁDIO	125
4.10 RECUPERAÇÃO DO SOLVENTE DE REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO ...	129
4.11 MODIFICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS POR OXIDAÇÃO ÁCIDA	131
5 CONCLUSÃO	139
6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	142
REFERÊNCIAS.....	143

1. INTRODUÇÃO

O diesel é considerado a principal fonte de energia utilizada na movimentação de cargas e pessoas no Brasil. É constituído pela mistura de gasóleos, querosene e nafta, com composição química bastante complexa, incluindo moléculas de compostos organonitrogenados e organosulfurados. O enxofre presente no diesel além de poluir o meio ambiente também é prejudicial aos motores diesel. Durante a combustão ocorre a formação do trióxido de enxofre que ao se juntar à água forma o ácido sulfúrico, que corrói partes metálicas do motor. Quando a concentração de enxofre no diesel é alta, ocorre um aumento das emissões de material particulado, bem como o aumento das emissões de poluentes primários como SO_2 e SO_3 , que uma vez na atmosfera promovem danos nas construções, na agricultura e à saúde humana.

Em função do alto teor de enxofre emitido pelos veículos, são consumidos recursos públicos com o sistema de saúde pública, sobretudo nos grandes centros em que se verifica a maior concentração de poluição atmosférica. As crianças, os idosos e os portadores de doenças respiratórias formam a população mais suscetível aos efeitos da poluição. Estima-se que, na cidade de São Paulo, para cada aumento de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na concentração de material particulado inalável no ar, existe um aumento de 1,5% nas internações por doença isquêmica do coração em idosos e mais de 4% por doenças pulmonares em crianças e idosos.

O dióxido de enxofre, em contato com a umidade atmosférica, gera o ácido sulfúrico que contribui consideravelmente para a formação da chuva ácida. A chuva ácida pode acidificar o solo e a água, fazendo com que larvas, pequenas algas e insetos não se desenvolvam. Além disso, pode provocar um arraste de metais pesados do solo para lagos e rios, intoxicando toda a vida aquática e contaminando os que dependem dela para sobreviver.

Nos países desenvolvidos, os teores de enxofre encontrados no diesel possuem níveis muito baixos. No Japão, o teor máximo de enxofre presente no diesel é 10 mg/kg. Em países da União Europeia (UE), desde 2005, todo o diesel comercializado passou a ter concentração máxima de 50 mg/kg de enxofre. Nos EUA, atualmente, a concentração é da ordem de 15 mg/kg.

No Brasil, nos anos 1980, quando não havia regulamentação, os veículos a diesel utilizavam óleo diesel com 13.000 mg/kg de enxofre. A partir de 1994, passaram a existir dois tipos de óleo diesel comercializados, segundo a região de consumo do combustível e a concentração de enxofre: o diesel metropolitano, fornecido com menor teor de enxofre nas regiões metropolitanas, com grande concentração de pessoas e veículos e maiores problemas de poluição atmosférica; e o diesel interior, utilizado no interior do país, com concentração mais alta de enxofre. Em 2009, o diesel comercializado no interior passou a ter 1.800 mg/kg (S1800) e o metropolitano, no máximo, 500 mg/kg (S500). Desde 1º de janeiro de 2012, em função da implementação da fase P7 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve) houve aumento do número de cidades que passaram a comercializar o S50, conforme Resolução n. 63, de 7 de dezembro de 2011 e Resolução n. 65 de 9 de dezembro de 2011, da ANP.

A partir de 2013, o óleo diesel S50 foi substituído integralmente pelo S10 (10 mg/kg) e, em 2014, para uso rodoviário, o S500 (500 mg/kg) substituirá o óleo diesel S1800. Desta forma, a partir de 2014, o Brasil usará apenas S10 nos grandes centros e S500 no interior para uso rodoviário, conforme cenário 2009 -2020 de produção do diesel pela Petrobrás.

Para poder atender a demanda nacional de diesel com baixos teores de enxofre, a Petrobrás fez investimentos de grande porte na instalação de novas unidades de dessulfurização. Essas unidades apresentam grande consumo de energia e segundo pesquisadores produzem gases causadores do efeito estufa. Além disso, a capacidade de produção pode diminuir, pois o novo diesel apresenta especificações que ao serem atendidas provocam certa perda de rendimento no processo.

Devido a esta necessidade, alternativas tem sido estudadas para substituir ou até complementar o tratamento já existente para a diminuição do enxofre.

Carvão ativado é um material que apresenta alta porosidade com poros muito pequenos que proporcionam uma grande área superficial efetiva. Essas características o tornam muito atrativo no processo de retenção seletiva para algumas substâncias indesejáveis em diversos tipos de fluidos. Essa capacidade é chamada de adsorção. A adsorção é o resultado da atração entre a superfície do adsorvente sólido e a molécula da substância que se deseja purificar.

Além da alta capacidade de adsorção, escolheu - se para estudo o carvão por existirem duas fábricas na região de Curitiba e assim buscar promover o desenvolvimento regional pela descoberta de novas aplicações para o produto aqui fabricado.

O carvão pode ser usado várias vezes para a purificação de produtos, a capacidade de regeneração está relacionada ao tipo de carvão e ao processo envolvido. A capacidade ou seletividade do carvão ativado pode ser alterada por modificações em sua estrutura original. As formas mais comuns de modificação dos carvões ativados são o aumento da acidez superficial e a deposição de outro elemento, normalmente um elemento metálico.

Os dois procedimentos de modificação foram realizados nesse trabalho, com ênfase para impregnação de um metal. O objetivo era ampliar a capacidade adsorptiva adicionando um novo mecanismo de adsorção dos carvões. A impregnação com metal proporciona uma alteração nas cargas superficiais do adsorvente que aumenta a atração com os compostos sulfurados.

Conhecida a influência negativa dos compostos nitrogenados nos processos de tratamento do diesel, a capacidade adsorptiva do carvão ativado impregnado frente esses compostos foi também investigada. A adsorção sobre carvões modificados através de diferentes métodos trouxe resultados que ajudaram a elucidar os mecanismos de adsorção envolvidos.

O conhecimento do processo de adsorção foi estudado quanto aos efeitos cinéticos e de equilíbrio. Com eles é possível avaliar a possibilidade de uma aplicação do processo em escala piloto e posteriormente industrial. Com tais dados a condição de trabalho em relação a temperatura e tempo de contato da operação foram levantados. Quanto à dimensão de uma coluna para aplicação industrial as projeções podem ser realizadas a partir dos resultados obtidos nos testes das curvas de ruptura.

Para que o processo de adsorção seja uma alternativa viável como purificador em processos industriais, o adsorvente tem de apresentar além da eficiência no tratamento, boa capacidade adsorptiva, capacidade de regeneração e baixo custo.

Para o adsorvente usado neste trabalho, a recuperação do metal de impregnação pode representar um fator de impacto no custo final no processo geral. Além disso, a disposição do material inservível deve respeitar os limites de contaminantes ambientais. Por isso nesse trabalho foi incorporado uma etapa de

investigação de formas de como recuperar o paládio impregnado nos carvões usados.

O resultado obtido no estudo da recuperação do paládio usado é um dado animador e traz a esperança de diminuição nos custos de outros tipos de catalisadores impregnados com metais nobres. A recuperação do metal usado na impregnação, tem impacto forte na questão de custo de desenvolvimento do adsorvente, além disso, os resultados obtidos podem servir de base para a investigação de recuperação de catalisadores impregnados de uma forma geral. Os catalisadores são materiais de grande importância nas mais variadas aplicações de transformações químicas.

A regeneração do carvão usado foi uma parte de destaque no trabalho. Dos muitos trabalhos envolvendo a adsorção, poucos tratam da reutilização do carvão após a primeira rodada de adsorção. Esta informação é fundamental se pretendermos expandir o êxito do processo obtido no laboratório para uso industrial.

Este trabalho faz parte de um projeto de pesquisa sobre a adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do diesel comercial. Neste projeto já foram realizados outros estudos cada qual com sua especificidade e direcionamento.

Pereira (2011) concluiu a primeira parte do projeto, na qual uma avaliação detalhada dos vários tipos de carvão disponíveis no mercado paranaense foi realizada. Foi feita a caracterização quanto à estrutura, composição química e propriedades físico-químicas. Os primeiros testes de adsorção usaram diesel sintético, formado por moléculas representando os compostos sulfurados do diesel e um solvente. A impregnação com CuCl_2 de alguns carvões selecionados, resultou no procedimento de preparação, impregnação e adsorção aplicado nos trabalhos que vieram em seguida. Foi observada uma melhora no desempenho da capacidade adsortiva dos carvões impregnados.

Dando continuidade ao projeto, em 2012, Cerávolo (2012) defendeu dissertação de mestrado, onde testes preliminares com óleo diesel comercial S500 foram realizados para selecionar a amostra de carvão ativado comercial com maior capacidade adsortiva para compostos sulfurados. Realizou paralelamente um estudo cinético e de equilíbrio com óleo diesel comercial e diesel sintético para a compreensão dos fenômenos envolvidos no equilíbrio. Preparou misturas sintéticas com compostos aromáticos, sulfurados e nitrogenados. Os resultados permitiram avaliar a influencia dos aromáticos e nitrogenados sobre a adsorção dos compostos

sulfurados. O carvão selecionado previamente proporcionou remoção de 98% para o composto dibenzotiofeno do óleo diesel sintético.

Utilizando os dados cinéticos e de equilíbrio obtidos em batelada nos estudos anteriores, Schmitt (2013) avaliou o comportamento do carvão ativado impregnado com CuCl_2 em leito fixo. Neste trabalho, realizou otimização dos parâmetros da coluna, além de testes preliminares de regeneração do carvão ativado. Para avaliar a capacidade adsorptiva em um sistema dinâmico, considerou a porosidade, densidade de empacotamento e tempo de saturação, utilizando diesel comercial e carga sintética. Utilizando um leito de 55 cm conseguiu reduzir em aproximadamente 73% a concentração de enxofre e 84% do nitrogênio do diesel comercial nos primeiros pontos amostrais do diesel efluente da coluna. Com o carvão impregnado no início, a redução da concentração de enxofre obtida foi de 93,4%.

Mariaht (2014) fez um levantamento completo do comportamento dos diferentes tipos de carvão frente à adsorção de amostras de diesel comercial com diferentes teores de enxofre. Utilizando a coluna de adsorção, realizou testes com variação de altura de leito e vazão de diesel em duas diferentes temperaturas. Utilizando de ferramentas estatísticas, constatou que não houve diferença significativa na adsorção de enxofre nas temperaturas de 40 °C e 60 °C. Para diesel com alta concentração de enxofre (2000 mg/kg), o sistema não apresentou bom desempenho, com rápida saturação da coluna.

1.1 OBJETIVO

O objetivo principal do trabalho foi investigar um processo alternativo, na remoção de compostos sulfurados do diesel comercial com 500 mg/kg de enxofre. O processo proposto consiste em realizar a remoção de enxofre por adsorção em carvão ativado impregnado com cloreto de paládio. Para atingir tal objetivo as seguintes etapas foram contempladas:

Determinação do solvente e concentração adequados para as soluções de cloreto de paládio para a impregnação do carvão ativado;

Caracterização dos carvões ativados comerciais disponíveis e escolha de um deles para realizar a impregnação do paládio;

Avaliação da influência dos compostos nitrogenados no processo de adsorção dos compostos sulfurados;

Determinação das isotermas de adsorção e curvas de saturação para os compostos nitrogenados e sulfurados;

Determinação da cinética de adsorção para os compostos sulfurados;

Avaliação da capacidade de regeneração do carvão ativado impregnado por solventes diferentes;

Avaliação da capacidade recuperação do paládio impregnado nos carvões utilizados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura dos principais temas que compõem e estruturam o estudo desenvolvido na tese. Os temas se orientam entre a motivação do trabalho pela preocupação ambiental, necessidade de uma alternativa industrial, levantamento das técnicas de remoção de enxofre em uso e propostas desenvolvidas em pesquisas. As metodologias de caracterização e qualificação dos materiais diesel e carvão ativado serão discutidas. Também serão apresentados os conceitos teóricos de equilíbrio e cinética de adsorção, bem como de curvas de ruptura.

2.1 PREOCUPAÇÃO AMBIENTAL COM ENXOFRE

A crescente preocupação mundial com a redução das emissões atmosféricas vem incentivando os órgãos ambientais a estabelecer legislações cada vez mais rigorosas, principalmente com relação ao teor de enxofre dos combustíveis automotivos.

O SO₂ oriundo da queima de combustíveis fósseis presentes na atmosfera pode contribuir para formar a chuva ácida. Além disso, é precursor dos sulfatos que é um dos principais componentes das partículas inaláveis (MP₁₀). Os sulfatos incorporados aos aerossóis são associados à acidificação de corpos d'água, redução da visibilidade, corrosão de edificações, monumentos, estruturas metálicas e condutores elétricos. Quando existe no ar mistura de enxofre e material particulado ocorre um efeito intensificador de danos à saúde. A FIGURA 1 exemplifica o efeito da ação conjunta dos poluentes.

A principal via de exposição da população ao dióxido de enxofre é a inalatória. Os efeitos adversos da exposição a altos níveis de SO₂ incluem dificuldade respiratória, alteração na defesa dos pulmões, agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares. O composto irrita o nariz, garganta e pulmões causando tosse, falta de ar, chiado no peito, catarro e crises de asma (CETESB, 2012).

Os óxidos de enxofre (SO_x) podem reagir com outros compostos presentes na atmosfera, formando pequenas partículas que penetram profundamente em partes sensíveis dos pulmões, e causar ou agravar doenças respiratórias, como enfisema e bronquite, e podem agravar doença do coração preexistente, levando a internação e morte prematura (YUN *et al.*, 2011)

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o dióxido de enxofre como não classificável quanto a carcinogenicidade para seres humanos (Grupo 3). Esta categoria comumente é usada para agentes para os quais a evidência de carcinogenicidade é inadequada para o ser humano e inadequada ou limitada para animais de experimentação.

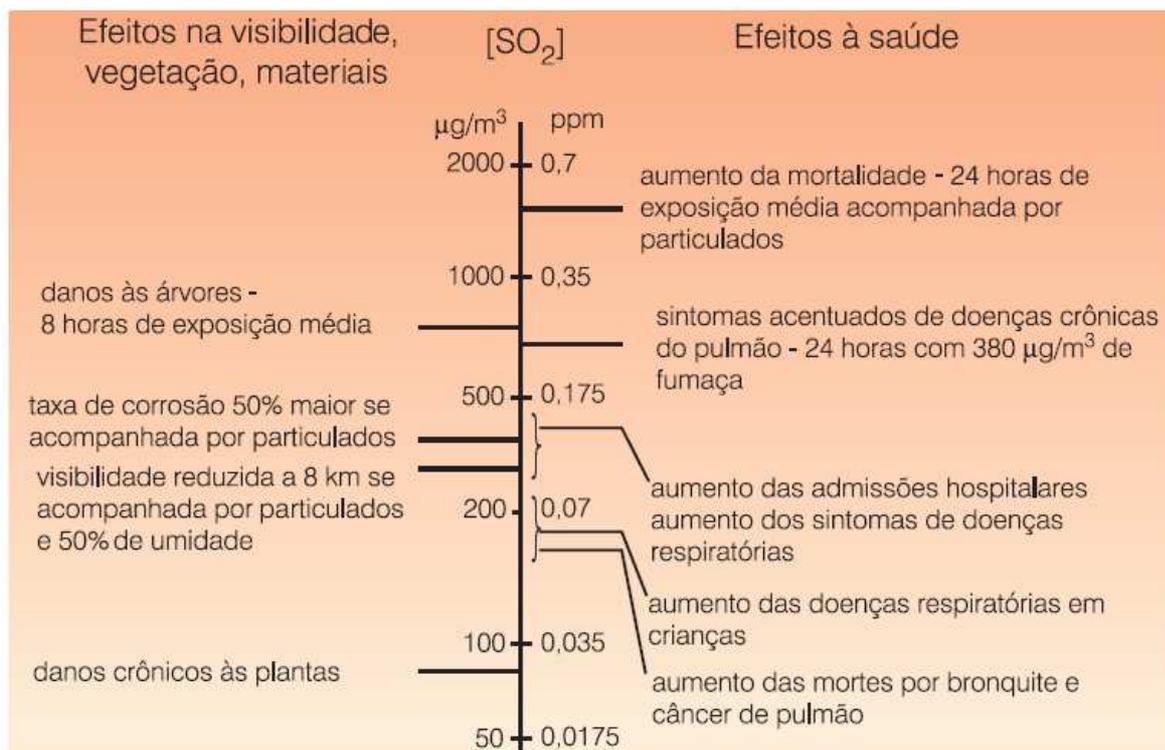


FIGURA 1 - EFEITO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE ASSOCIADO AO MATERIAL PARTICULADO
 FONTE: QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, Nº15 MAIO 2002

Além dos efeitos ao ser humano, os compostos de enxofre também causam a precipitação de chuva com pH ácido, que corroem construções e afetam a agricultura. As chuvas ácidas não afetam somente as cidades, conforme ficou constatado na redução de 90% na concentração populacional dos peixes nos 217 lagos da região montanhosa de Adirondack, nos Estados Unidos da América, onde a água alcançou pH 4, e os peixes suportam no máximo pH 5.5 (PAPE, 1988).

A maior fonte de poluição em áreas urbanas é causada pela combustão de diesel e gasolina em carros, ônibus caminhões e outros veículos usados no transporte urbano. Embora o desenvolvimento de novas tecnologias de motores tenha reduzido as emissões, o número de veículos que utilizam gasolina e diesel continua aumentando (LEWTAS, 2007).

Em função disso, esforços para diminuir a emissão de compostos contendo enxofre têm sido aplicados em todo o planeta. Nos Estados Unidos, por exemplo, a máxima concentração de enxofre nos combustíveis foi limitada a 15 ppm em massa desde 2006 (HUSSAIN e TATARCHUK, 2013).

No Brasil, foi elaborado um programa de redução gradativa de emissão de compostos sulfurados e até o ano de 2016, o diesel comercializado nas grandes cidades deverá conter um teor de enxofre de no máximo 10 ppm em massa (Resolução nº 18 do Conselho Nacional de Meio Ambiente CONAMA).

Além do diesel, a gasolina comercializada em todo território nacional deve baixar o limite de 800 ppm para 50 ppm a partir de janeiro de 2014. Isso vale para os chamados veículos leves da fase L6 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve) e para as motos da fase M4 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (Promot). As duas fases se complementarão em janeiro de 2015, quando os limites máximos de emissão serão os mesmos para todos os modelos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2014)

2.2 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE ENXOFRE

O processo mais usado nas refinarias de petróleo para reduzir os teores de enxofre, nitrogênio, oxigênio e outros componentes indesejados durante a produção dos derivados é conhecido como hidrorefino (HDR). O processo de hidrorefino, usa o hidrogênio como reagente principal e pode ser dividido em hidrotratamento (HDT) e hidroconversão (HCC), dependendo do processo envolvido. Quando o objetivo é retirar componentes principalmente de enxofre o processo é chamado de

hidrodessulfurização (HDS), para compostos de nitrogênio é chamado hidrodesnitrogenação (HDN) (NETO, 2012).

No processo de hidrodessulfurização, uma mistura do material a ser tratado com gás hidrogênio é aquecida entre 300 °C e 400° C e é bombeado sob uma pressão de até 130 atmosferas num reator HDS. A mistura entra em contato com o catalisador e ocorre o rompimento da ligação entre os átomos de enxofre e de carbono, permitindo que o enxofre possa reagir com o hidrogênio para formar o sulfeto de hidrogênio (Figura 2). O catalisador de molibdênio cobalto é mais adequado na reação de HDS e o catalisador de molibdênio níquel é aplicado para frações com altas concentrações de aromáticos e olefinas além de altos teores de nitrogenados (SONG, 2003). O gás H₂S sai do reator junto com o excesso de hidrogênio passando por um separador para recuperação do hidrogênio excedente.

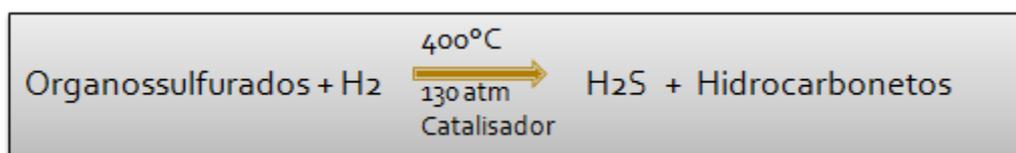


FIGURA 2 - REAÇÕES NO REATOR HDS
FONTE: O AUTOR

O sulfeto de hidrogênio produzido pela unidade HDS é convertido em enxofre elementar por um procedimento conhecido como processo Claus. Grande parte do enxofre recuperado desta forma é utilizada na produção de ácido sulfúrico. Embora enxofre de depósitos naturais sejam ainda extraídos, hoje a produção de enxofre se dá principalmente a partir do petróleo através do HDS e processos Claus (STANISLAUS *et al.*, 2010).

O sucesso dos processos de dessulfurização depende do conhecimento específico dos mecanismos e cinética das reações envolvidas, que por sua vez dependem do conhecimento da identidade dos compostos de enxofre presentes no diesel. Stanislaus *et al.* (2010), destacam que hoje é possível conhecer com segurança a identidade dos compostos graças a novas técnicas analíticas disponíveis, como cromatografia de alta resolução com sistemas de detecção específicos tais como detector de chama fotométrico, (FPD) detector de quimiluminescência de enxofre (SCD) e detector de emissão atômica (AED), detector pulsante de chama fotométrico (PFPD). Os resultados analíticos mostram que os compostos de enxofre podem ser divididos em dois grandes grupos: os

benzotiofenos e os dibenzotiofenos. Esses compostos são muitos e se distribuem nas diversas frações do diesel de acordo com seu ponto de ebulição. A composição e estrutura química dos compostos sulfurados variam de um diesel para outro dependendo do petróleo de origem e do processo de produção.

O diesel é uma mistura complexa derivada do petróleo composta primariamente de hidrocarbonetos saturados (parafínicos e naftênicos) e insaturados aromáticos com cadeia carbônica composta de 9 a 30 átomos de carbono e ponto de ebulição entre 150 e 471°C. Os compostos típicos que contém enxofre presentes no diesel são os tiofenos, os benzotiofenos, os dibenzotiofenos, o 4-metildibenzotiofeno e o 4,6-dimetildibenzotiofeno, cujas estruturas químicas são apresentadas na FIGURA 3. Os últimos quatro compostos são chamados de refratários devido a sua resistência quando submetidos ao processo de hidrotratamento.

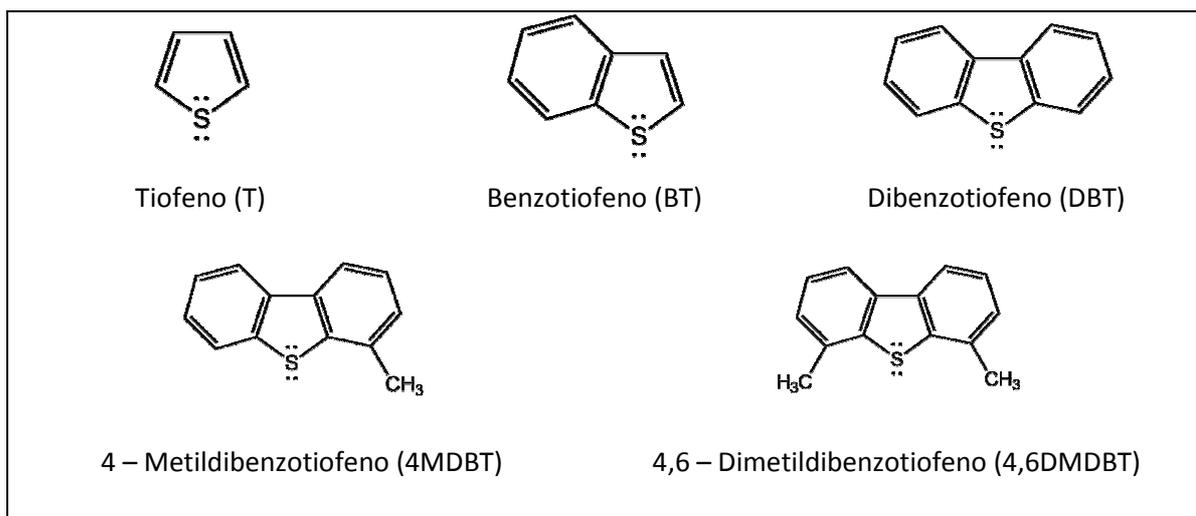


FIGURA 3 - PRINCIPAIS COMPOSTOS SULFURADOS PRESENTES NO DIESEL
 FONTE: O AUTOR

2.3 CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado é um material poroso de origem natural em sua maioria. A principal característica é a grande área superficial da ordem de 600 a 1200 m²/g, que é obtida durante o processo de produção. Comercialmente os carvões apresentam-se na forma granulada e pulverizada e sua escolha depende do tipo de aplicação.

Os pulverizados possuem granulometria menor que 80 mesh e os granulados encontram-se com granulometria maiores que 80 mesh. O carvão ativado é aplicado como purificador de substâncias, sua função é a retirada de impurezas indesejadas. Em processos de separação aplicando carvão ativado explora-se a capacidade que as moléculas de impurezas têm de aderirem à superfície do carvão. Na adsorção ocorre um acúmulo de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente em função do tempo de contato até um estado de equilíbrio. Esse processo de purificação é usado em vários ramos de atividades: alimentícia, bebidas, farmacêutica, química, tratamento de água, tratamento de ar, adsorção de gases, catálise, tratamento de efluentes e outros.

Dois tipos de fenômenos podem estar envolvidos, a adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fiossorção). Na adsorção física existe uma interação relativamente fraca entre o adsorvente e o adsorvato, envolvendo forças de ação intermolecular fracas (principalmente do tipo de van der Waals). Por outro lado, na adsorção química ocorre interação mais forte devido a afinidade química entre o adsorvente e o adsorvato, por exemplo, ligações de hidrogênio.

Além das características do adsorvente, as características do adsorvato e o meio onde ele se encontra, como pH, viscosidade, temperatura e tempo de contato podem afetar a adsorção de modo significativo (CASTELLAN, 2011).

Qualquer matéria-prima carbonácea pode ser utilizada para a fabricação de carvão ativado, contudo, nem todas são economicamente viáveis. As mais utilizadas no Brasil são as de origem vegetal, como madeiras de pinus, acácia e as cascas de coco. Outros materiais podem ser usados para obter carvões de aplicações específicas, por exemplo, ossos de animais. Pode-se utilizar o carvão mineral como a hulha e o antracito, embora não seja prática usual no Brasil.

O processo de fabricação do carvão ativado envolve dois estágios: a carbonização da matéria prima e a ativação do material carbonizado. A FIGURA 4 mostra o fluxograma do processo de fabricação. Durante o processo de carbonização a água e materiais voláteis são removidos quando a madeira é aquecida sob condições controladas. A etapa de ativação pode ser realizada por um processo físico ou um processo químico.

No processo físico, os agentes ativadores ar, vapor ou gás carbônico são injetados no material à temperatura de 800 a 1000 °C. Nesta fase ocorrem reações

entre os agentes ativadores e o material carbonáceo. Como resultado, gases hidrogênio e monóxido de carbono são gerados e a estrutura porosa é formada.

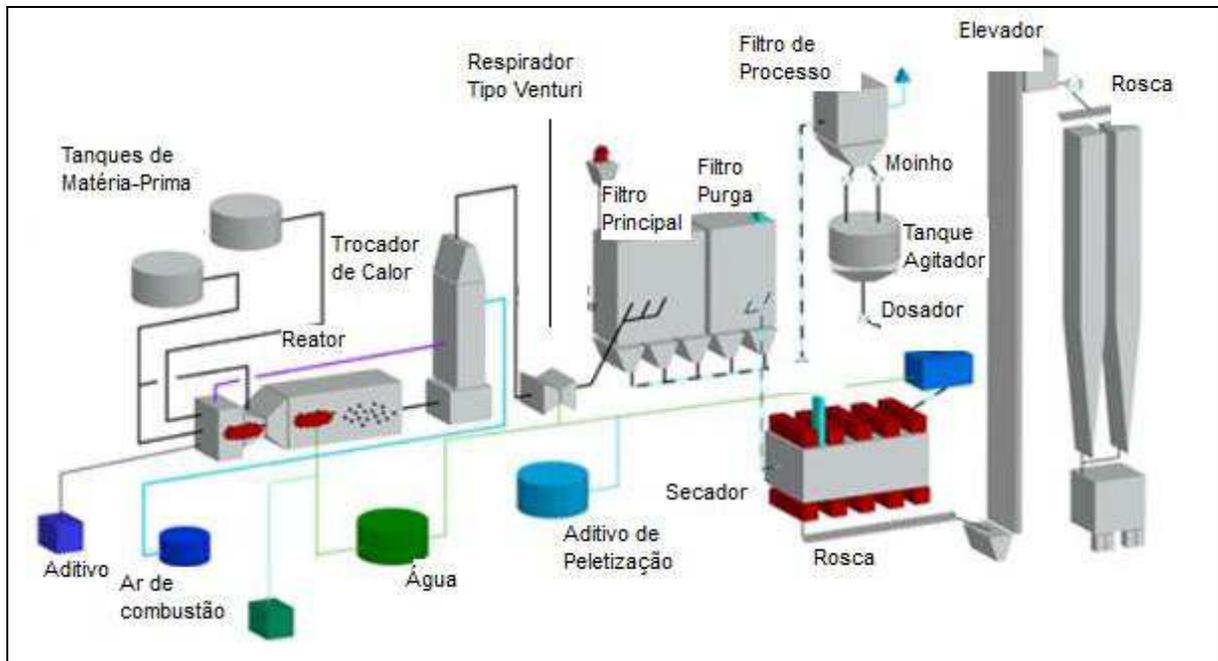


FIGURA 4 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO
 FONTE: ADAPTADO REVISTA MEIO FILTRANTE Nº22 (2006)

No processo químico de ativação, o material carbonáceo é colocado em contato com o ativador químico, que pode ser ácido fosfórico ou cloreto de zinco, e submetido ao aquecimento sob condições controladas de temperatura e pressão. O agente químico não consumido no processo é separado do carvão ativado. Seguida da ativação seguem as etapas de resfriamento, peneiramento, lavagem, secagem, moagem e classificação granulométrica.

A estrutura do carvão ativado é complexa, basicamente composta de uma estrutura amorfa e uma estrutura microcristalina semelhante ao grafite. Os interespaços entre as unidades graníticas formam uma rede de poros de tamanhos variados. Os poros são classificados em macroporos, mesoporos e microporos e de acordo com a IUPAC os tamanhos respectivos são (DO, 1998):

Microporos diâmetro < 2 nm

Mesoporos 2 < diâmetro < 50 nm

Macroporos diâmetro > 50 nm

O volume de macroporos é da ordem de 0,2 a 0,5 cm³/g e a contribuição de área é normalmente muito pequena na ordem de 0,5 m²/g, que é insignificante se comparada à área dos microporos. O volume de mesoporos está usualmente na

faixa de 0,1 a 0,4 cm³/g e área superficial é da ordem de 10 a 100 m²/g. Assim como os macroporos, os mesoporos atuam como poros de transporte até a adsorção final.

A natureza química da superfície do carvão ativado é mais complexa que a rede de poros. Esta propriedade depende de muitos fatores, por exemplo, do precursor do carvão e do processo de ativação. As matérias primas são geralmente ricas em átomos de oxigênio e conseqüentemente os carvões ativados apresentam muitos grupos funcionais oxigenados. Além disso, oxigênio também é introduzido durante a preparação do carvão, por exemplo, na ativação com ar ou vapor de água. Os grupos funcionais são classificados em dois grandes grupos, os ácidos e os básicos. A quantidade desses pode ser aumentada por tratamento com agentes oxidantes ou diminuída com aplicação de vácuo e altíssimas temperaturas (DO, 1998).

2.4 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A principal característica do carvão ativado é a sua grande área superficial. Um carvão ativado com uma área superficial efetiva de aproximadamente 1000 m²/g contém cerca de 5×10^{20} poros, todos de formas diferentes mas formando uma distribuição contínua de potencial de adsorção. Técnicas de medidas diretas desses tipos de distribuição de poros não são disponíveis e assim se recorre a medidas indiretas de determinação (ELSELVIER, 2001). Existe uma variedade de técnicas com esse fim e estão indicadas na TABELA 1.

Além das técnicas indicadas na TABELA 1, existem outras que são comumente usadas por fabricantes para a qualificação e classificação de tipos de carvões. Segue uma lista dessas propriedades, bem como a justificativa e importância de sua determinação:

Teor de cinzas: as cinzas são dependentes do tipo de matéria-prima e do processo de fabricação e compreende o resíduo após a ignição da substância;

Umidade ou perda por secagem: é determinada com o propósito de produção e embarque. É o resultado da redução do peso quando a substância é aquecida;

pH: depende da matéria-prima e processo de fabricação. É obtido pela análise do extrato aquoso;

TABELA 1 – METODOLOGIAS RELACIONADAS A ANÁLISE DE POROS EM ADSORVENTES

METODOLOGIA	FAIXA TÍPICA DE APLICAÇÃO
Área superficial efetiva (m^2/g) baseada na adsorção de nitrogênio a 77 K	(500 – 2500 m^2/g).
Áreas superficiais usando outros adsorvatos	(m^2/g).
Volumes em micro, meso e macroporosidade	(0,5-2,5 cm^3/g).
Tipo de partícula	milímetro ou tamanho de peneira
Densidade aparente	g/cm^3
Densidade da partícula	g/cm^3
Numero de dureza	50-100
Numero de abrasão	
Teor de cinzas	1-20 % em massa
Atividade em CCl_4	35-125
Capacidade de trabalho em butano	4-14 $g/100 cm^3$
Numero de iodo	500-1200
Índice de descolorização (Westvaco)	15-25
Índice de melaço (Calgon)	50-250
Índice de melaço (Norit)	300-1500
Capacidade calorífica a 100 °C	0,84-1,3 J/ g.K
Condutividade térmica	0,05-0,10 W/m.K
Constantes isotérmicas: “b” da equação de Langmuir e “C” da equação de BET.	
Gradiente do gráfico de $\log n_a$ versus $\log^2 p/p^0$ (equação de Dubinin-Radushkevitch) como indicador de tipo de distribuição de poro e média de diâmetro de poro.	
Uso das equações de Dubinin-Astakhov, Dubinin-Izotova e Dubinin-Stoeckli).	
Distribuição de energias características de adsorção.	
Cálculos de dimensão fractal.	
Microscopia eletrônica de transmissão.	
Fase-contraste, imagem-estrutura, alta resolução, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para revelar a estrutura.	
Campo escuro TEM, indicando a ordem de empilhamento dos constituintes lamelares moleculares (LCM) ou camadas grafeno.	
Espalhamento Raio-X de pequeno ângulo (SAXS) e Espalhamento de nêutron pequeno ângulo (SANS).	
Experimentos de peneira molecular.	
Pré adsorção do n-nonano.	
Microscopia de varredura por tunelamento e microscopia de força atômica. Para revelar as características da superfície atômica.	
Calorimetria. Para mediar as energias e dinâmicas de adsorção e dessorção.	
Ressonância Nuclear de Carbono 13.	
Espectroscopia Eletrônica de Raios-X (XPS).	
Modelagem molecular computacional, para simular estruturas usando mínimo de considerações de energia.	
Curvas de ruptura (breakthrough) dinâmicas.	

FONTE: ELSEVIER SCIENCE LTDA (2001)

Granulometria: é uma forma de expressar o tamanho dos grãos do carvão ativado. Deve possuir tamanho de partícula que permita o melhor desempenho de adsorção e, ao mesmo tempo, boas condições de filtração. Nos carvões pulverizados normalmente é expresso como percentual em peso passante, por uma malha pré-determinada (como malha 325 ou 400 ASTM). Nos carvões granulados, define-se normalmente o tamanho nominal quando se demonstra as duas malhas limitantes da distribuição granulométrica, ou se demonstra diretamente a distribuição percentual em peso retida, ou passante em cada malha daquela distribuição;

Número de dureza: é um termo referente à resistência mecânica à decomposição das partículas medidas por testes específicos. É uma forma de avaliar a resistência do carvão quando submetido ao desgaste de bolas de aço por atrito, sob agitação em um aparelho vibratório denominado Ro-Tap. Permite comparar lotes de carvões ativados entre si, e admite-se que o maior valor de dureza expressa um material mais resistente sob aquelas condições a que foram submetidas;

Peso específico (densidade) aparente: é a relação de massa por unidade de volume do carvão ativado, incluindo o seu volume de poros e espaços interpartículas;

Número de iodo: é definido como as miligramas de iodo de uma solução aquosa, adsorvidas por um grama de carvão ativado, sob condições específicas determinadas pelo método. Fornece um índice de porosidade relativo a pequenos poros;

Eficiência relativa ao melaço: é a avaliação da capacidade adsortiva de um adsorvente, baseada na comparação dos desempenhos com o adsorvente de referência num teste definido. É um índice de descoloração medido em relação a uma solução de melaço e se expressa em percentual de descoloramento relativo a um carbono padrão. Refere-se a habilidade do carvão adsorver moléculas de maior tamanho;

Índice (ou número) de Fenol: conceitua-se como a quantidade em gramas de carvão ativado necessária para reduzir a concentração de fenol, em solução de 200 para 20 ppm. É um parâmetro utilizado para avaliar a remoção de gosto e cheiro de águas. Quanto menor o Índice de fenol, menor será a massa necessária de carvão ativado;

Número de azul de metileno: indica a capacidade de adsorção do carvão ativado em relação às moléculas de tamanho equivalente às moléculas de azul de metileno;

Área superficial: é a área superficial total do carvão ativado, calculada pela equação B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller), pelos dados de adsorção e dessorção de nitrogênio, sob condições específicas. É expressa, comumente, em m^2/g C.A.;

Volume de poros: é o volume de poros na unidade de peso do adsorvente. Pode ser obtido pela adsorção de mercúrio nos poros sob alta pressão. É expresso, comumente, em cm^3/g C.A.;

Capacidade de adsorção: é a quantidade de um determinado componente adsorvido de um fluido. Pode ser medida por testes com o fluido a purificar, obtendo-se curvas de adsorção para aquelas condições específicas.

2.5 MODIFICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS

A modificação do carvão ativado por meio da impregnação com metais tem se tornado uma alternativa interessante para a criação de novos catalisadores e obtenção de adsorventes eficientes para a remoção de compostos de enxofre dos derivados de petróleo.

Carvão ativado impregnado com cobre foi usado na adsorção de monóxido de carbono em estudo realizado por Ma *et al.* (2010). O carvão impregnado com cobre apresentou capacidade adsorptiva muito superior em comparação ao CA não impregnado.

Bedia *et al.* (2010) estudaram as propriedades catalíticas de carvão ativado impregnado com baixo teor de paládio (0,5%) na oxidação do tolueno. O CA obtido apresentou alta área superficial e volume de poros. O paládio foi depositado em diferentes suportes de carvão pelo método de molhamento incipiente, usando solução aquosa de cloreto de paládio levemente acidificada com HCl. Depois da impregnação, o processo de redução foi conduzido a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas com uma mistura de gases N_2/H_2 na proporção 3:1. Paládio metálico foi o principal estado químico do paládio encontrado na superfície do carvão em função do tratamento de redução.

A energia de ativação envolvida nos processos de adsorção de dibenzotiofeno em carvões ativados modificados com diferentes soluções metálicas foi investigada por Yu *et. al.* (2007). Os CAs foram impregnados com AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ por 12h a temperatura ambiente. A energia de ativação de dessorção seguiu a seguinte ordem $\text{Ag (I)/AC} > \text{Zn (II)/AC} > \text{Ni(II)/AC} > \text{Cu(II)/AC} > \text{Fe(III)/AC}$. O aumento da energia de ativação para Ag (I)/AC é devido uma maior interação pelo fato da Ag^+ ser um ácido fraco enquanto o DBT é uma base fraca. Por outro lado a impregnação com Fe^{3+} enfraquece as interações entre DBT e o carvão impregnado em função do Fe^{3+} ser um ácido forte e o DBT uma base fraca.

Segundo Yu *et. al.* (2008) carvão tem sido apresentado como uma alternativa promissora como suporte para catalisadores no processo de hidrodessulfurização. O carvão é capaz de suportar uma quantidade maior de molibdênio comparado a alumina. A mais alta atividade tem sido atribuída a dispersão melhor das espécies metálicas devido as maiores áreas de superfície dos suportes de carvão, e também a mais fraca interação entre suporte-metal, que é benéfica para a completa sulfidação dos compostos catalíticos.

Catalisadores de carvão dopados com cloreto de cobre e cloreto de paládio foram preparados por Briggs *et al.* (2010). Os catalisadores foram preparados por molhamento incipiente aplicados na carbonilação do etanol para obter carbonato de dietila. O estudo mostrou que a atividade e a seletividade do carvão suportado com cloretos de cobre e paládio são fortemente dependentes da estrutura e pré-tratamento proposto. O pré-tratamento ácido produziu o catalisador com melhor atividade para a carbonilação.

Cloreto de paládio em solução de $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, acetato de paládio em acetona e o composto $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] (\text{NO}_3)_2$ em solução aquosa foram usados como precursores para a preparação de carvões impregnados por Gurrath *et al.*(2000). O método de impregnação foi molhamento incipiente com paládio nas soluções com concentração ajustada para obter $100 \mu\text{mol} / \text{g}$ de suporte. As amostras de carvão foram secas em forno a 380 K seguidas por degaseificação em alto vácuo na mesma temperatura. Uma parte da amostra foi submetida a redução com hidrogênio sob aquecimento a uma taxa de 20 K/min. Os pesquisadores concluíram que a origem do carvão e a temperatura e redução do catalisador com hidrogênio tem forte influencia nas propriedades do catalisador obtido.

2.6 NOVOS PROCESSOS PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE

Atualmente as refinarias no Brasil enfrentam o desafio de adequar a produção e a qualidade dos combustíveis comercializados a limites de enxofre de no máximo 10 ppm em massa, previstos para o ano 2012/2016 de acordo com a resolução nº 18 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Com as tecnologias existentes de hidrodessulfurização torna-se difícil a produção com níveis tão baixos de enxofre, visto que são necessárias condições extremas de operação. Além disso, alguns impactos negativos com o uso dessas tecnologias tem sido considerados por alguns pesquisadores. Bonfá (2011) aponta o aumento de emissões de gases de efeito estufa e consumo energético como decorrências indesejadas desta técnica. Em seu trabalho faz uma avaliação da perda de capacidade de produção de diesel em função da alteração de especificação do novo produto.

Por isso, novas alternativas para remover compostos de enxofre vêm sendo estudadas para atingir os baixos níveis exigidos nas novas especificações sem alterar a qualidade do produto. Neste sentido, a remoção de contaminantes por adsorção utilizando materiais modificados, ganhou relevância por causa do bom desempenho apresentado em processos relativamente simples com condições brandas de operação. Diferentes tipos de materiais tais como, zeólitas, carvões ativados, carvões mesoporosos, MOFs (Metal Organic Framework) vem sendo investigados em aplicações como adsorventes de enxofre para o diesel.

Nos recentes anos, ênfase tem sido dada ao preparo de superfícies de carvão ativado modificado, usando diferentes procedimentos para aumentar o potencial de adsorção para contaminantes específicos. Vários tratamentos ácidos, básicos, impregnação, ozônio, tratamentos de superfície com plasma e microondas têm sido relatados. Bhatnagar *et al.* (2013) fizeram uma revisão dos métodos de modificação de carvão ativado (CA) e apontam entre outras coisas, que a oxidação com plasma aumenta a superfície ácida do carvão. Isto se deve a adição química de oxigênio na superfície, na forma de radicais livres que reagem eficientemente com átomos de carbono localizados na periferia das camadas de grafeno.

O carvão ativado tem sido usado como um dos principais adsorventes de contaminantes nas mais variadas aplicações. Seredych e Bandoz (2013), estudaram a fotoatividade de materiais produzidos por dopagem de enxofre e fósforo sobre CA

na adsorção de DBT e DMDBT em diesel sintético. O experimento foi conduzido sobre luz visível, no escuro e sobre irradiação ultravioleta. Wang *et al.* (2011) avaliaram o desempenho do CA para o processo de refrigeração por adsorção, fonte alternativa de energia, e observaram que este apresenta as vantagens de alto desempenho de transferência de massa, adsorção estável e não corrosão dos metais se comparado a adsorventes químicos como os cloretos. A recuperação de solo contaminado por compostos orgânicos clorados (PCBs) utilizando carvão ativado como um dos remediadores foi estudada por Denyes *et al.* (2013).

Nunthaprechachan *et al.* (2013), na busca de materiais alternativos como adsorvente, usaram lodo de resíduo industrial para preparar carvão ativado. Foram utilizados como agentes ativadores o $ZnCl_2$, o HNO_3 e KOH variando o tempo e a temperatura de ativação. O CA preparado com KOH foi o que apresentou melhor desempenho na adsorção do composto DBT, e o aumento dos grupos carbonila na superfície do CA causou acréscimo na capacidade adsortiva para os compostos de enxofre estudados. A adsorção seguiu uma isoterma de Langmuir por meio de adsorção física.

Carvão com alta área superficial foi preparado a partir de resina trocadora de íons a base de poliestireno considerada material inservível. A resina foi carbonizada e em seguida ativada com KOH e submetida à adsorção de naftaleno. Shi *et al.* (2013) observaram que o valor de pH da solução é um fator importante no processo adsortivo que pode influenciar a solubilidade do adsorvato e as interações dispersivas e eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato. Moléculas de naftaleno são apolares e podem interagir com carbonos da superfície devido a estrutura poliaromática envolvendo interações dispersivas com regiões de elétrons π localizados nas camadas de grafeno do carbono.

Na busca de materiais alternativos para a produção de adsorventes Kumagai *et al.* (2009), carbonizaram cascas de arroz e em seguida ativaram com gás CO_2 para obter carvão ativado. O material produzido foi caracterizado estruturalmente por análise BET e quimicamente pela quantificação de sítios ácidos e básicos na superfície. Foi constatado que o número de sítios ácidos e básicos aumenta em função do tempo e temperatura de ativação. A eficiência do CA obtido foi verificada na adsorção de compostos sulfurados presentes no querosene comercial disponível no Japão. Os melhores resultados foram obtidos para os CAs que apresentavam o

menor teor de cinzas. Neste estudo, o aumento de grupos ácidos não ocasionou melhoria na capacidade adsorptiva, como observado por outros pesquisadores.

O efeito melhorador de grupos ácidos na superfície do carvão ativado foi observado por Ania *et al.* (2009), Zhou *et al.* (2009) e Singha *et al.* (2013). Estes grupos são provavelmente centros para adsorção de DBT via interação oxigênio-enxofre ou enxofre-enxofre. Os resultados publicados indicam que a modificação química na superfície do carbono pode aumentar a seletividade da adsorção do DBT. A dessulfurização em diesel sintético com baixos teores de compostos de enxofre refratários (20 ppm) de enxofre foi pesquisada por Seredych *et al.* (2009). Os resultados indicam que os grupos ácidos presentes na superfície do carvão aumentam a capacidade dos adsorventes para a remoção de DBT e 4,6 DMDBT. Embora o quantitativo de enxofre adsorvido seja governado pelo volume dos pequenos microporos, os grupos ácidos localizados em poros maiores atraem moléculas de DBT e 4,6 DMDBT via interações específicas. Neste trabalho os autores concluem que para um bom desempenho, os carvões devem ser desenvolvidos com características específicas, onde um alto volume de poros, com tamanho menor que 10 Å, aliado a presença de grupos ácidos presentes nos poros maiores, proporcionam os melhores resultados. Destacam ainda que deve haver uma proporção adequada entre a adsorção via grupos ácidos de forma a não ocorrer um bloqueio de acessibilidade nos poros pequenos.

Compostos nitrogenados presentes em derivados de petróleo tornam-se um problema no processo tradicional de tratamento para retirada de enxofre, conhecido como hidrodessulfurização (HDS). Por causa de sua natureza química, os compostos de nitrogênio adsorvem nos sítios ácidos do catalisador, em algumas situações de forma irreversível. Em função disto muitos estudiosos se dedicam a buscar formas de retirar compostos nitrogenados das diferentes correntes de refino de petróleo. Na revisão dos processos de desnitrogenação, Laredo *et al.* (2013) constataram que embora os compostos neutros de nitrogênio possam ser convertidos em compostos básicos no reator HDS, sua presença mesmo que em pequeníssimas concentrações afeta severamente o processo. Eles competem estericamente com os compostos de enxofre, tais como 4,6-DMDBT. É aceito que compostos nitrogenados e compostos refratários de enxofre competem pelo mesmo sítio ativo do catalisador, então a adsorção de compostos nitrogenados antes do processo HDS aumentaria tanto a hidrodessulfurização como a hidrodessulfurização

nos destilados médios na produção de diesel com ultrabaixos teores de enxofre (ULSD). Compostos principais de nitrogênio presentes no diesel são mostrados na FIGURA 5.

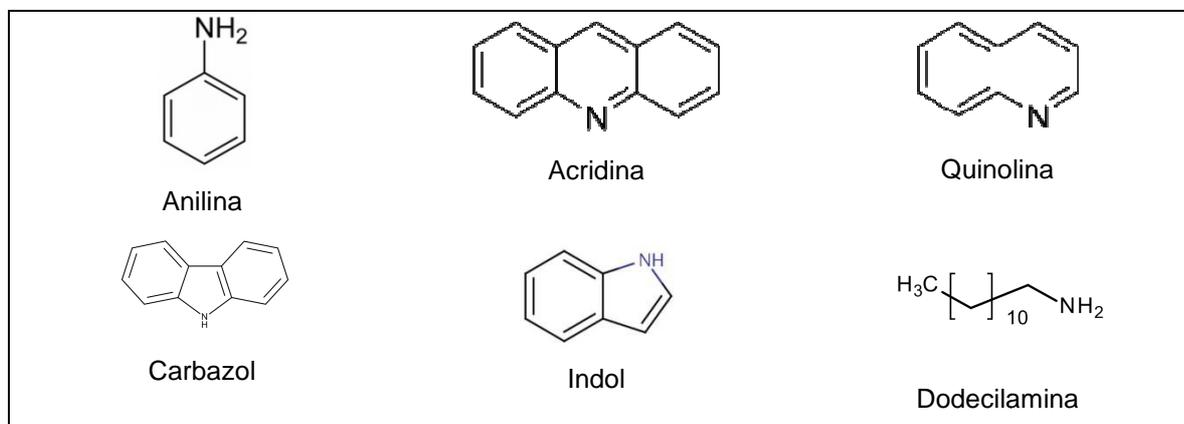


FIGURA 5 - PRINCIPAIS COMPOSTOS DE NITROGÊNIO PRESENTES NO DIESEL
 FONTE: ADAPTADO DE LAREDO *et al.* (2013)

Stanislaus *et al.* (2010) verificaram que a extensão dessa inibição depende da concentração e tipo de compostos de nitrogênio presentes. Três tipos de compostos de nitrogênio estão presentes normalmente no diesel: Heterocíclicos com anel de 6 membros, heterocíclicos com anel de 5 membros e não heterocíclicos. Exemplos de compostos não heterocíclicos são a anilina e aminas alifáticas. Os heterocíclicos de 6 membros são básicos (acridina e quinolina) e aqueles de 5 membros são não básicos (carbazol, indol). O efeito inibidor do nitrogênio básico é mais forte. Kwak *et al.* (2001) estudaram o efeito do envenenamento do catalisador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na hidrodessulfurização do DBT, 4-DMDBT e 4,6 DMDBT. Os compostos de nitrogênio usados foram quinolina e carbazol, e de uma forma geral, o efeito inibidor da quinolina foi maior que do que o carbazol.

A adsorção de espécies de enxofre resistentes ao processo de hidrotreatamento, utilizando carvão ativado como adsorvente foi estudada por Sano *et al.* (2004a e 2004b). O processo proposto de dessulfurização do óleo diesel consistiu em duas etapas, a hidrodessulfurização convencional seguida pela adsorção em fibra de carvão ativado para obter um produto com teor de enxofre abaixo de 10 ppm (SANO, 2005). Usando adsorventes de complexação π , como zeólita Cu(I)-Y , CuCl e PdCl_2 suportados em carvão ativado e PdCl_2 suportado em alumina Wang *et al.* (2006) e Wang e Yang, (2007) estudaram a adsorção do enxofre presente em

combustíveis de aviação (JP-5). Verificaram que a maior capacidade e seletividade foram encontradas para o carvão ativado suportado com o PdCl₂.

Zhou *et al.* (2009) examinaram o efeito da modificação de carvões ativados por oxidação com HNO₃ e oxidação por O₂ na adsorção em fase líquida de compostos de enxofre em diesel combustível. A oxidação com HNO₃ mostrou-se um método eficiente no melhoramento do desempenho de adsorção do carvão ativado comercial para compostos de enxofre. Este fato pode ser atribuído principalmente ao aumento das funções contendo oxigênio ácido na estrutura do carvão.

Todos os compostos orgânicos sulfurados mostrados na FIGURA 3 e os compostos nitrogenados mostrados na FIGURA 5, a não ser a dodecilamina, apresentam o heteroátomo ligado a uma estrutura hidrocarbônica aromática. Estas moléculas apresentam alta nucleofilicidade em função da nuvem eletrônica dos compostos aromáticos e do par de elétrons não ligados nos átomos de enxofre e nitrogênio. Desta forma, espera-se que adsorventes que apresentem em sua estrutura características ácidas (eletrofílicas) possuam maior capacidade de adsorver os compostos de enxofre e nitrogênio presentes no diesel. Portanto, carvões que apresentem maior quantidade de grupos ácidos em sua estrutura serão bons adsorventes para os compostos citados.

2.7 O ELEMENTO PALÁDIO

O elemento paládio símbolo químico Pd com número atômico 46 e massa atômica 106,42 foi descoberto em 1803 pelo químico inglês William Hyde Wollaston. O nome é derivado do asteróide **Pallas** (deusa grega da sabedoria), que foi descoberto na mesma época. No início do século XIX o ouro do Brasil era exportado para Inglaterra principalmente para fazer moedas. Parte desse ouro continha outras substâncias entre elas o paládio, que depois de extraído encontrou pouca utilidade. Ocorreram tentativas de popularizá-lo como alternativa à prata aplicando-o em medalhas usadas em comemorações.

O paládio é encontrado na forma nativa associado à platina e a outros metais como em alguns minerais de níquel. Tem aparência do aço e não muda de cor em contato com o ar. Dos metais normalmente encontrados associados à platina, é o de

menor massa específica e menor ponto de fusão. No estado recozido, é mole e dúctil. O trabalho a frio aumenta consideravelmente a dureza e resistência. É atacado pelos ácidos sulfúrico, nítrico e na temperatura ambiente apresenta a interessante propriedade de absorver hidrogênio até 900 vezes o seu próprio volume. No paládio aquecido o hidrogênio se difunde rapidamente podendo ser usado para purificar o gás. De forma similar ao ouro pode ser laminado em folhas de espessuras tão pequenas quanto 0,0001 mm.

Alguns exemplos de aplicação deste elemento químico são: nas indústrias o paládio é muito utilizado como catalisador tal qual outros metais de transição; nos carros os catalisadores com paládio atuam catalisando a oxidação de hidrocarbonetos não queimados no motor, bem como a oxidação do monóxido de carbono e a redução de óxidos de nitrogênio.

No corpo humano o paládio encontra-se numa quantidade muito baixa, sendo desconhecida qualquer função biológica. No passado o cloreto de paládio (PdCl_2) era administrado aos doentes que sofriam de tuberculose, aparentemente sem conseqüências, nem positivas nem negativas. Pequenas doses de paládio radioativo são usadas no tratamento de certos tipos de câncer como o de próstata. O isótopo 103 do paládio tem uma meia-vida somente de 17 dias e pode ser adequado para tratamentos em pequenas doses. Assim destrói o tumor e desaparece ao fim de pouco tempo.

A presença de paládio no meio ambiente tem pouco impacto biológico. No entanto, embora tolerado pela grande maioria das plantas, a sua presença nos solos, em concentrações superiores a 3ppm, pode afetar o crescimento das mesmas (SILVA e GUERRA, 2011).

O paládio é atualmente um catalisador consolidado em reações de acoplamento em síntese orgânica para a construção de ligações carbono-carbono, permitindo abordagens sintéticas versáteis, sendo utilizado na indústria farmacêutica e eletrônica.

Industrialmente o cloreto de paládio é preparado pelo tratamento do paládio metálico com cloreto a altas temperaturas. Um dos inconvenientes associados ao uso do cloreto (e outros haletos) de paládio é sua baixa solubilidade em solução aquosa. O PdCl_2 é pouco solúvel em água e praticamente insolúvel na maioria dos compostos orgânicos, a menos que algumas transformações químicas ocorram, como é o caso das nitrilas. Briggs *et al.* (2010) indicaram em seu trabalho que foi

necessário várias horas e às vezes uso de banho de ultrassom para solubilizar completamente o cloreto de paládio.

2.7.1 Recuperação do paládio

Historicamente, a recuperação ou extração de paládio tem despertado interesse. Tertipis e Beamish (1963) já publicavam um trabalho de investigação da extração de elementos do grupo da platina, ródio, irídio, paládio e platina a partir de minério. A extração envolve uma etapa de dissolução do minério de sulfeto concentrado por calcinação, onde o material é lixiviado com água régia ou por ácido clorídrico concentrado seguido por água régia. O resíduo lixiviado é clorado, o silício é volatilizado como tetrafluoreto de silício a partir do resíduo clorado e o resíduo final é fundido com peróxido de sódio. Da solução resultante os metais base são removidos pela técnica de troca catiônica.

Devido ao alto custo do paládio e seus compostos, alguns estudiosos tem se dedicado em descobrir formas de recuperar este metal de materiais usados que já cumpriram sua função e seriam descartados. Hubicki *et al.* (2008) avaliaram a recuperação do paládio através de troca iônica. Este método já aplicado a outros metais do grupo do paládio, e estão baseados nas diferenças de afinidade de complexos similares de metais nobres através de resinas. Vários tipos de resinas usadas para remover metais nobres têm usualmente ampla capacidade de troca iônica, que permite concentrar metais.

O processo de concentração de metais nobres é necessário devido ao fato de materiais de descarte conterem metais preciosos em baixa concentração. Além do mais, este método é rápido e oferece separação de íons metálicos nobres a partir de uma variedade de íons. Numerosas resinas trocadoras de íons para Pd(II) são conhecidas. Elas são caracterizadas pela alta seletividade e alta capacidade de troca iônica para íons metálicos nobres. As principais são resinas de troca iônica de base forte e resinas de troca iônica de base fraca. As diferenças entre elas estão principalmente na capacidade de recuperação dos metais nobres e também na facilidade de regeneração.

O paládio forma uma variedade de complexos com diferentes ligantes, soluções aquosas de cloreto são preferidas para a extração, pois apresentam custo médio e podem ser concentradas com certa facilidade. Os complexos formados entre paládio e ácido clorídrico médio são:



Com uma concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Cl^- e maior, a espécie predominante na solução é $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Em função dos complexos de paládio ocorrerem na forma aniônica, eles são capazes de sofrer reações de troca iônica.

2.8 PROPRIEDADES DO DIESEL

O diesel apresenta algumas propriedades necessárias para o bom desempenho. Alguns parâmetros de qualidade são monitorados para que o combustível atenda sua função adequadamente. A densidade afeta a potência do motor e economia de combustível, uma vez que alteração na densidade provoca diferença no volume injetado na câmara de combustão. A viscosidade é um parâmetro importante para a lubrificação do sistema de injeção e perfeita atomização do combustível. A faixa de ebulição do diesel é medida pelo ensaio de destilação e deve atender os valores especificados para que o combustível entre em combustão perfeitamente quando o motor está frio, em baixas rotações e altas rotações. O número de cetano derivado indica o tempo de atraso de ignição e está relacionado a potência do combustível. Teor de enxofre elevado, além dos problemas ambientais, também causa desgaste de cilindros e anéis e depósito no motor. O ponto de fulgor indica a temperatura mínima no qual o diesel torna-se inflamável com o ar, está relacionado com a segurança no manuseio do

combustível. Ponto de entupimento de filtro a frio é medida de fluidez do diesel a baixas temperaturas, importante na época de inverno em regiões frias. A contaminação com água e outras impurezas, durante a armazenagem e transporte, podem ser determinadas no ensaio de água e sedimentos.

2.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A informação de equilíbrio é o parâmetro mais importante para a compreensão do processo de adsorção. Não importa quantos componentes estão presentes no sistema, o equilíbrio de adsorção de componentes puros são elementos essenciais para o entendimento de como muitos dos componentes podem ser acomodados pelo sólido adsorvente. Essa informação pode ser usada no estudo de cinética de adsorção de sistemas um único componente, equilíbrio de adsorção de sistemas multicomponentes, e depois expandir para cinéticas de adsorção de sistemas multicomponente (DO, 1998).

Langmuir em 1918 foi o primeiro a propor uma teoria coerente de adsorção para uma superfície plana baseada no ponto de vista cinético. Segundo ele, existe um processo contínuo de bombardeamento de moléculas na superfície do sólido e uma evaporação correspondente (dessorção) de moléculas a partir da superfície para manter a uma taxa zero de acúmulo no equilíbrio. Contudo, Langmuir considerou alguns pressupostos para criação do seu modelo, são eles:

- a) A superfície é homogênea, ou seja, a energia de adsorção é constante sobre todos os sítios;
- b) A adsorção na superfície é localizada, isto é, as espécies (átomos ou moléculas) estão adsorvidos em sítios definidos e localizados.
- c) Cada sítio pode acomodar somente um átomo ou molécula.

A isoterma de Langmuir tem sido utilizada, com sucesso, para interpretar o comportamento da adsorção no equilíbrio, de vários sistemas e para determinar a área de superfície total de um sólido. É particularmente interessante para sólidos com grande área superficial, os quais em geral são usados como catalisadores.

O equilíbrio dinâmico entre as moléculas da fase gasosa com a superfície, para uma adsorção associativa, pode ser assim escrito como na Equação 1.



Onde M_s representa a molécula do gás, S_{sp} representa a superfície do adsorvente, K_a e K_d são constantes de velocidade para as etapas de adsorção e dessorção respectivamente, $M-S$ representa a molécula de gás adsorvida. A constante de equilíbrio K , em termos da concentração de reagentes e produtos é dada pela Equação 2.

$$K = \frac{[S-M]}{[S^*][M]} \quad (2)$$

Onde S^* representa o número de sítios livres, $S-M$ é proporcional a taxa de ocupação da superfície e M é proporcional a pressão do gás. Substituindo os símbolos da Equação 2, teremos a Equação 3, onde θ representa a superfície ocupada do adsorvente e P a pressão do gás. Rearranjando a Equação 3 teremos a Equação 4.

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)P} \quad (3)$$

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (4)$$

Para altos valores de K teremos uma forte ligação entre adsorvato e adsorvente, para valores muito baixos de pressão (próximo de zero) teremos θ igual a zero, para valores baixos de pressão temos dependência linear de cobertura por pressão e para valores muito altos de pressão todos os sítios estão ocupados e a monocamada está formada.

Outro modelo bastante utilizado para descrever o processo de adsorção é representado pela equação de Freundlich. A equação de Freundlich é uma das primeiras equações empíricas para descrever dados de equilíbrio, o nome da isoterma é devido a sua extensiva utilização por Erwin Freundlich (1932) embora tenha sido usada por muitos outros pesquisadores. A Equação 5 ilustra a forma da equação de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida, K_F é a constante de Freundlich, C_e é concentração inicial de adsorvato no meio. O parâmetro n geralmente depende da temperatura e é usualmente maior que 1. Quanto maior o valor de n a isoterma se desvia da forma linear. A FIGURA 6 ilustra como fica a forma da isoterma em função da variação dos valores de n . Na FIGURA 6 é possível observar que quanto maior o valor de n , a isoterma vai tomando uma forma retangular ou uma isoterma conhecida como irreversível. A equação de Freundlich é muito usada para descrever adsorção de substâncias orgânicas em carvão ativado (DO, 1998).

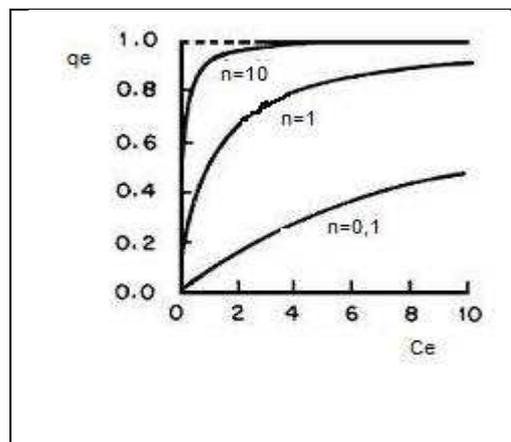


FIGURA 6 - FORMAS DE ISOTERMA DE FREUNDLICH EM FUNÇÃO DOS VALORES DE N
 FONTE: ADAPTADO DE DO, 1998

Uma vez que praticamente todos os importantes adsorventes são sólidos porosos um parâmetro fundamental necessário para caracterizar o adsorvente é sua área específica superficial. As áreas específicas dos sólidos microporosos apresentam valores elevados, na ordem de várias centenas de metros quadrados por grama. A medida precisa da área de superfície de um sólido microporoso é um desafio em estudos de adsorção e catálise.

Considerando que a capacidade de adsorção física está limitada a monocamada, é possível ter um método direto de determinação de área específica durante a saturação de uma superfície por uma molécula conhecida.

Quando adsorção química acontece, o limite de saturação não fornece uma relação direta para a área superficial específica, porque a quimiosorção acontece

nos sítios amplamente espaçados. Além disso, a adsorção física geralmente envolve adsorção multicamada e a formação de uma segunda camada tem início em uma pressão bem mais baixa que a requerida para completar a primeira camada (monocamada). Este problema foi inicialmente resolvido por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) que desenvolveram um modelo simples de isoterma para incorporar as multicamadas de adsorção e usaram este modelo para obter dados da capacidade da área superficial da monocamada. Um grande número de refinamentos do modelo e novos métodos experimentais têm sido desenvolvidos ultimamente, mas o método B.E.T. é o mais amplamente usado para caracterização da área superficial de adsorventes.

O modelo de B.E.T. está baseado em aproximações ou idealizações. Cada molécula na primeira camada é considerada como um sítio de adsorção para a camada subsequente. As moléculas na segunda camada e das camadas subsequentes, que estão mais em contato com moléculas do adsorvato do que com o adsorvente, são considerados como líquido saturado. A expressão para a isoterma (Equação 6) B.E.T. é obtida dessas suposições.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b\left(\frac{p}{p_s}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)\left(1 - \frac{p}{p_s} + \frac{bp}{p_s}\right)} \quad (6)$$

Onde p_s representa a pressão de vapor de saturação do adsorvato líquido saturado na temperatura considerada. Esta expressão, que tem a forma geral de uma isoterma do tipo II (FIGURA 7) na classificação de Brunauer, tem sido usada como uma boa representação de isotermas experimentais de adsorção física quando a faixa de pressão (p/p_s) está entre 0,054 a 0,35.

Conhecendo a pressão de saturação do vapor do adsorvato e o estado equilíbrio em várias pressões na faixa avaliada, a concentração q_s do adsorvato correspondente a monocamada pode ser determinada por um gráfico de $p/q(p_s-p)$ versus p/p_s (RUTHVEN, 1984).

Experimentalmente um equipamento determina o volume de gás adsorvido sobre uma amostra do adsorvente e assim é possível obter a área superficial do adsorvente. Por uma questão de disponibilidade e por apresentar interação relativamente alta com a maioria dos sólidos o gás utilizado é o nitrogênio. A temperatura do ensaio é 77 K, temperatura na qual o nitrogênio encontra-se líquido

e neste estado as interações entre adsorvato e adsorvente são mais expressivas. O ensaio é realizado com a adição de pressão em valores diferentes, aguarda-se e mede-se a pressão no equilíbrio. Os dados são apresentados na forma de isotermas de B.E.T. Existem cinco tipos possíveis de isotermas que podem ser obtidas e são apresentados na FIGURA 7.

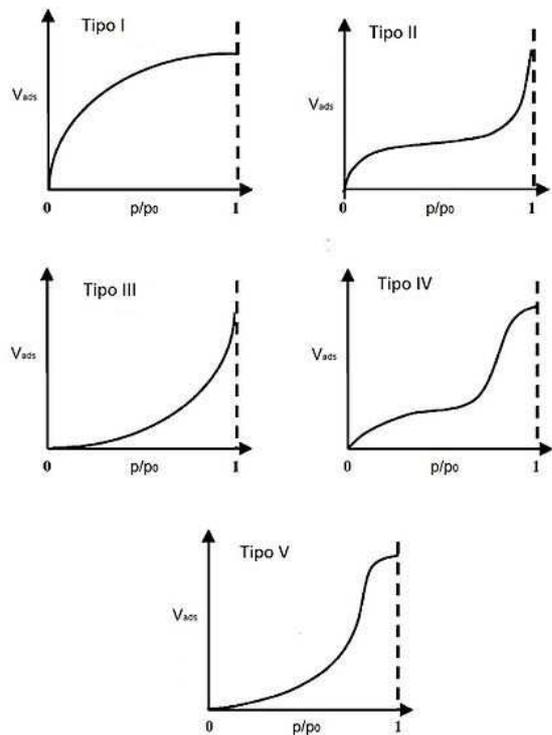


FIGURA 7 - TIPOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO FÍSICA DE GASES
 FONTE: ADAPTADO DO (1998)

A isoterma do tipo I é uma pseudo-isoterma de Langmuir, porque está relacionada a adsorção de uma única ou poucas camadas sobre a superfície sólida. Uma isoterma do tipo I é típica de materiais microporosos, onde os poros excedem em pouco o diâmetro molecular do adsorvato. Isotermas do tipo II são as mais comuns de serem encontradas em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos. O primeiro segmento da curva, representa a formação de monocamada adsorvida à superfície, enquanto o segundo segmento, representa a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície, o ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência de completa formação da primeira camada.

A isoterma do tipo III ocorre quando a interação adsorvente-adsorvato é mais fraca que a interação adsorvato-adsorvato, deste modo a adsorção ocorre principalmente em multicamadas, sem que ocorra necessariamente a formação

completa da primeira camada. Como não é possível identificar a ocorrência de formação da primeira camada de adsorção, o método de B.E.T. não se aplica. A isoterma do tipo IV é obtida quando ocorre condensação capilar, em que observa-se a formação de monocamada seguida a adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma. A isoterma do tipo IV é típica de amostras com poros no intervalo de mesoporos a macroporos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível porém limitada a dimensão das porosidades do material.

As isotermas do tipo V são similares as do tipo IV, mas durante a adsorção não é possível identificar a ocorrência de formação da primeira camada de adsorção, portanto o método de BET não pode ser aplicado (D0, 1998; RUTHVEN, 1984).

2.10 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O termo cinética trata das mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo com o tempo. Predizer a razão com a qual a adsorção se desenvolve para um determinado sistema é provavelmente o fator mais importante no projeto de um sistema de adsorção, onde o tempo de residência do adsorvato e as dimensões do reator são controlados por um fenômeno cinético (HO, 2006).

A análise da cinética de adsorção é utilizada para projetar sistemas eficazes e rápidos de adsorção (KUMAR *et al.*, 2005). Assim, os modelos cinéticos são empregados para descrever o comportamento do adsorvente e do mecanismo que controla o processo de adsorção.

O fenômeno da cinética de adsorção envolve tipicamente a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa ao interior do sólido adsorvente. Este mecanismo ocorre em três etapas principais: (i) difusão do adsorvato à superfície externa do adsorvente, ou seja, as moléculas do adsorvato serão transportadas da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente, (ii) difusão intrapartícula, etapa em que ocorre a transferência do adsorvato da superfície aos sítios ativos no interior das partículas, e (iii) interação química ou adsorção propriamente dita sobre os sítios ativos, via diferentes

mecanismos como quelação, troca-iônica ou complexação (ALVES, 2012; RUTHVEN, 1984).

Vários modelos difusivos têm sido propostos objetivando determinar qual destas etapas controla o mecanismo de adsorção. Os modelos propostos são baseados em duas características: na concentração da solução ou na capacidade do adsorvente. Dentre eles estão os de primeira e segunda ordem reversíveis e irreversíveis, pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

O processo de adsorção, físico ou químico, é muito rápido, e por isso o conhecimento da etapa limitante é importante, uma vez que ela definirá a dinâmica do processo. Contudo, os modelos empregados com maior frequência para estabelecer a ordem do processo são os de pseudo primeira-ordem (LAGERGREN, 1898), de pseudo segunda-ordem (HO, 2006) e de difusão intrapartícula (WEBER e MORRIS, 1963).

Lagergren em 1898 utilizou a Equação 7 para descrever um sistema de adsorção em fase líquido sólido que consistia na adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão. A Equação 7 era usada na descrição de taxas de adsorção baseadas na capacidade adsortiva do adsorvente.

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x) \quad (7)$$

Onde X e x (mg/g) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min) e k é a constante de adsorção de primeira ordem (1/min).

A Equação 7 integrada com as condições entre $t = 0$ e $t = t$ e x entre $x = 0$ e $x = x$ resulta na Equação 8.

$$x = X(1 - e^{-kt}) \quad (8)$$

Que pode ser rearranjada na forma linear da Equação 9.

$$\log(X - x) = \log(X) - \frac{k}{2,303} t \quad (9)$$

Para diferenciar as equações cinéticas baseadas na concentração da solução daquelas baseadas na capacidade adsorviva dos adsorventes, a equação de Lagergren é chamada de pseudo-primeira ordem.

Em 1977, Ritchie reportou um modelo para a adsorção de sistemas gasosos. Para tal admitiu as seguintes considerações: θ é fração de sítios da superfície ocupados pelo gás adsorvido, n representa o número de sítios da superfície ocupados por cada molécula do gás adsorvido, e α uma constante (HO, 2006). Assumindo que a razão de adsorção depende somente da fração de sítios não ocupados no tempo t , tem-se a Equação 10.

$$\frac{d\theta}{dt} = \alpha(1 - \theta)^n \quad (10)$$

Que na forma integrada resulta na Equação 11.

$$\frac{1}{(1-\theta)^{n-1}} = (n-1)\alpha t + 1 \quad \text{para } n \neq 1 \quad (11)$$

Assume-se que no tempo igual a zero, todos os sítios não estão ocupados. Quando é introduzida a quantidade adsorvida q , no tempo t a Equação 11 torna-se a Equação 12.

$$\frac{q_{\infty}^{n-1}}{(q_{\infty}-q)^{n-1}} = (n-1)\alpha t + 1 \quad (12)$$

Quando $n = 1$ a Equação 12 torna-se a Equação 13.

$$q = q_{\infty}(1 - e^{-\alpha t}) \quad (13)$$

Onde q_{∞} representa a quantidade adsorvida depois de um tempo infinito. O valor para q_{∞} é obtido do intercepto a $(1/t) = 0$ num gráfico de $(1/q)$ contra $(1/t)$.

Recentemente a expressão de pseudo segunda ordem tem sido amplamente usada para representar a adsorção de poluentes de soluções aquosas. A vantagem deste modelo é não ser necessário conhecer a capacidade de equilíbrio no experimento, ela pode ser calculada pelo modelo (HO, 2006).

2.11 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO - CURVAS DE RUPTURA

O sistema de adsorção em leito fixo se baseia na circulação da solução a ser tratada em um leito de adsorção contendo a massa sólida de partículas de adsorventes. O processo é realizado por monitoramento constante da concentração do efluente na saída da coluna de adsorção. Os dados de concentração, mais especificamente, da razão entre as concentrações do efluente pós-coluna (C) e na solução de alimentação (C_0) pelo volume ou tempo de tratamento permite construir a curva de ruptura (MOURA, 2012; CARPINÉ, 2011). A FIGURA 8 apresenta a sequência de eventos do fenômeno de adsorção em leito fixo.

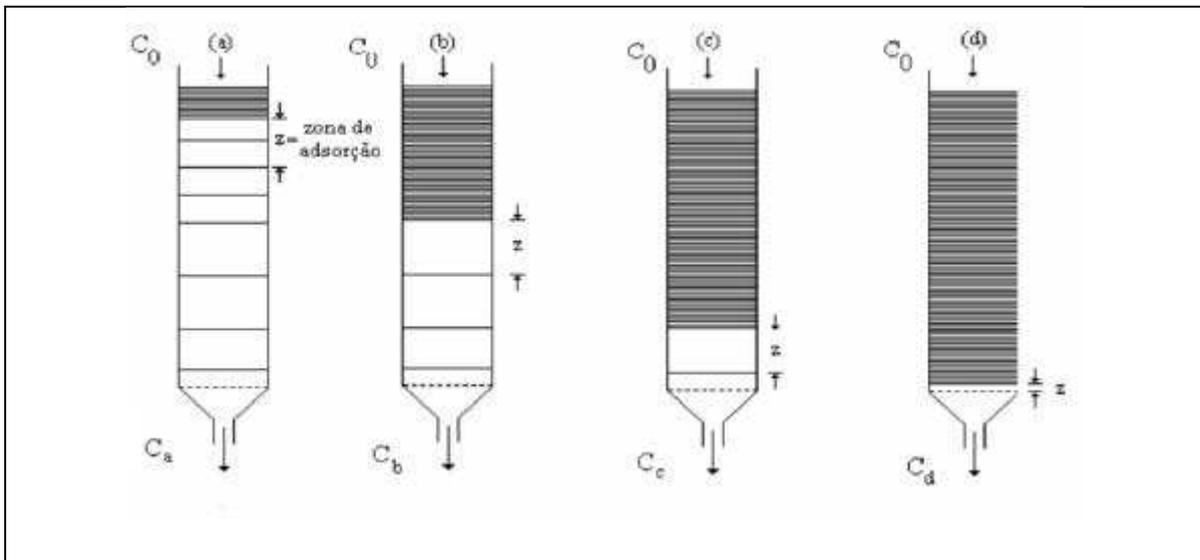


FIGURA 8 - EVOLUÇÃO DE EVENTOS DO SISTEMA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO
 FONTE: ADAPTADO MOURA (2012)

No início, a solução concentrada do eluente entra em contato com o adsorvente livre de adsorvato (FIGURA 8a). O adsorvente retém completamente o adsorvato dissolvido no meio, a análise de uma amostra eluída da coluna nessa condição resultará em zero de concentração. Numa condição ideal, a adsorção ocorre na parte superior do leito e segue gradativamente a saturação. A evolução do eluente irá provocar o aumento da zona de saturação, como indicado na FIGURA 8a, 7b e 7c. Quando praticamente todo leito encontra-se saturado FIGURA 8c, a concentração do adsorvato no efluente começa a aumentar até que as concentrações na entrada e saída da coluna se igualem (SOUZA, 2010).

Este modelo se aplica ao sistema quando há rápida formação de uma zona estável de adsorção e quando a taxa de retenção do adsorvato também é rápida. Assim o processo de adsorção é restrito, a uma região limitada (faixa) do leito, indicada na FIGURA 8 por z (zona de adsorção). Este deslocamento é determinado pela vazão de operação, concentração de soluto e capacidade específica de troca do adsorvente (GEANKOPOLIS, 1993).

A representação gráfica do movimento progressivo da zona de adsorção através do leito é conhecida como curva de ruptura. Os dados para a construção da curva são a razão de concentração C/C_0 , obtida do monitoramento da concentração na saída, e tempo. Uma descrição idealizada de uma curva de ruptura da concentração pelo tempo é mostrada na FIGURA 9.

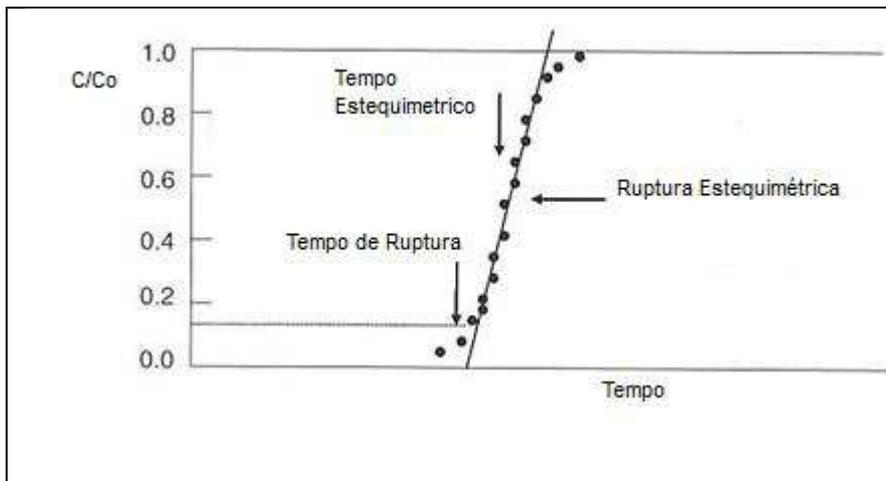


FIGURA 9 - DESCRIÇÃO IDEALIZADA DE PARÂMETROS DE UMA CURVA DE RUPTURA
 FONTE: ADAPTADO WOOD (2002)

O tempo estequiométrico depende da capacidade adsorvativa do leito e da concentração de adsorvato. A ruptura estequiométrica depende da forma da curva. O tempo de ruptura é a intersecção da reta sobreposta aos pontos quando C/C_0 é equivalente a 0,1.

Os dados da curva de ruptura são importantes para o dimensionamento de uma unidade piloto ou até uma unidade industrial. Parâmetros como a velocidade de escoamento do líquido pela coluna, capacidade de adsorção e o tempo de residência podem ser avaliados a fim de determinar as melhores condições operacionais de modo a garantir a máxima eficiência do processo de separação (GEANKOPOLIS, 1998).

2.12 REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO USADO

A adsorção é um processo restrito, pois ocorre a saturação do adsorvente depois de certo tempo. A regeneração ou reativação do adsorvente é necessária para que o processo se prolongue em uso cíclico. O principal objetivo da regeneração é restabelecer a capacidade adsorviva do adsorvente usado além de recuperar os componentes adsorvidos a partir da fase adsorvida. Uma vez que a operação de adsorção é um processo cíclico composto de uma etapa de adsorção e uma etapa de regeneração, eficiência e custo de regeneração tornam-se importantes condições na viabilidade global do processo de adsorção (SUZUKI, 1989).

Os carvões ativados impregnados usados podem ser considerados resíduos perigosos e requerem um especial tratamento, principalmente quando o adsorbato tóxico está presente. Assim, uma regeneração eficiente é necessária para tornar o processo de adsorção por carvão ativado um método de separação industrial viável (SHEINTUCH e MATATOV-MEYTAL, 1999).

Existe uma variedade de alternativas disponíveis para a regeneração dos carvões saturados: Dessorção por fluxo inerte ou fluxo a baixa pressão, dessorção a alta temperatura quando a isoterma de adsorção é consideravelmente favorável a dessorção; dessorção por alteração de afinidade entre o adsorbato e o adsorvente por reagentes químicos; dessorção por extração dos adsorvatos por solventes fortes; remoção de adsorvatos por decomposição térmica ou decomposição bioquímica.

A dessorção por fluxo a baixa pressão e dessorção em alta temperatura são processos geralmente usados em sistemas de adsorção em fase gasosa.

Dessorção por solventes, também conhecida como dessorção química, e a decomposição térmica e bioquímica do adsorbato são processos aplicados quando a adsorção acontece em fase líquida (FERRERO-GARCÍA, *et al.*, 1993). Por exemplo, quando o adsorbato é um ácido orgânico, a adsorção é realizada por uma solução alcalina. Solvente orgânico pode ser usado quando o adsorbato apresenta maior afinidade com o solvente em relação ao adsorvente. Outro exemplo, carvões ativados usados em tratamento de água podem ser recuperados por decomposição

bioquímica e oxidação química quando os adsorvatos forem suscetíveis a esses tratamentos.

Para sistemas em fase líquida o comportamento da dessorção é determinado pela mudança da isoterma de adsorção e a difusão intrapartícula da fase dessorvente. A relação entre a quantidade de dessorvente aplicada pela quantidade de adsorvato presente no adsorvente é uma variável que deve ser considerada. Normalmente, um excesso de solvente é aplicado para que o equilíbrio seja favorável a dessorção.

A regeneração química com solventes orgânicos depende da porosidade das amostras e da natureza do solvente orgânico. Assim, regeneradores de tamanhos menores são capazes de penetrar nos microporos do carvão e deslocar o adsorvato. Neste estágio as interações de superfícies entre adsorvato e adsorvente e a solubilidade do adsorvato no solvente são importantes (FERRERO-GARCÍA, *et al.*, 1993).

Ferrero-Garcia *et al.* (1993) avaliaram a eficiência da regeneração química e térmica de carvões ativados usados na adsorção de clorofenóis e a influência dos grupos funcionais superficiais durante a regeneração. Os solventes testados foram acetona, metanol, etanol e benzeno, sendo que o metanol apresentou melhor resultado. Durante a regeneração térmica, foi observado que os grupos carbonila na superfície do carvão ativado representam um parâmetro importante no processo, pois atuam como centros de quebra para as moléculas de clorofenol adsorvidas formando compostos H_2 , H_2O , CO e CO_2 .

A adsorção de DBT sobre zeólitas modificadas e subsequente dessorção química com etanol foi estudada por Lin *et al.* (2011). Segundo eles, existem várias vantagens em usar solvente na regeneração de carvão usado, entre elas, a eliminação de emissão de SO_x gerados pela regeneração oxidativa ou o H_2S gerado na regeneração redutiva. Além disso, os compostos sulfurados podem ser separados do solvente de extração, concentrados e tratados num reator HDS de pequenas proporções e a fração de orgânicos restante pode ser misturada ao combustível.

As diferentes quantidades dessorvidas nas diferentes zeólitas podem ser explicadas em função do tipo de força de ligação entre os compostos de enxofre e o adsorvente. A melhor dessorção foi observada para a zeólita NaY, na qual podemos admitir que as forças de ligação são fracas, do tipo Van der Waals. No entanto, as

zeólitas AgY e CeY podem formar ligações mais fortes com enxofre tiofênico, que pode dificultar a separação do enxofre dos sítios de adsorção. O tiofeno apresenta dois pares de elétrons não ligados no átomo de enxofre. Um par encontra-se como sexto elétron do sistema π e o outro encontra-se no plano do anel. O tiofeno pode atuar como doador tipo-n pela doação do par de elétrons não ligantes que encontra-se no plano do anel para o adsorvente (ligação σ direta S-M) ou como doador do tipo- π , pela utilização dos elétrons π deslocalizados do anel aromático (ligação π) para formar um complexo do tipo π com o íon metálico. O íon Ag^+ prefere combinar com o enxofre tiofênico principalmente por ligação π e formar complexos do tipo- π , enquanto que Ce^{+4} prefere combinar diretamente por complexação σ . A ordem de força de ligação é: coordenação S-M > complexação- π > forças de Van der Waals. É mais difícil quebrar ligações mais fortes consequentemente mais difícil a dessorção (LIN, *et al.*, 2011)

Para Guo *et al.* (2011), o n-pentano foi o solvente que proporcionou a melhor eficiência na recuperação do carvão ativado usado na remoção de compostos orgânicos refratários da água residual de unidades de coqueamento.

Geralmente processos de regeneração com solvente são aplicados em processos de adsorção reversíveis, como no tratamento de água residual com altos teores de materiais orgânicos na reciclagem de águas contendo metais preciosos. As vantagens do uso de solvente como dessorvedor são: o processo pode recuperar substâncias úteis dos resíduos líquidos; a reativação do adsorvente pode ser realizada na própria coluna de adsorção; O processo técnico é simples de ser implementado em processos industriais; a perda de carvão ativado é a menor entre os processos de regeneração disponíveis.

As desvantagens da regeneração por solvente incluem: o solvente tem de ser capaz de remover diferentes substâncias adsorvidas; a regeneração não é completa devido ao fato dos poros no carvão ativado estarem ocupados com ar afetando a taxa de recuperação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados todos os materiais utilizados durante o trabalho e as metodologias gerais. Para facilitar a leitura e compreensão as particularidades nas metodologias serão descritas junto aos resultados no capítulo 4.

Em materiais estão descritos os equipamentos, vidrarias, reagentes, gases e padrões. Na metodologia são descritas os procedimentos de preparação das soluções de paládio, impregnação do carvão ativado, adsorção de enxofre e nitrogênio em batelada e leito fixo, quantificação nas adsorções e dessorções com solvente, regeneração do adsorvente e recuperação do solvente e do paládio. A FIGURA 10 apresenta um diagrama do trabalho desenvolvido.

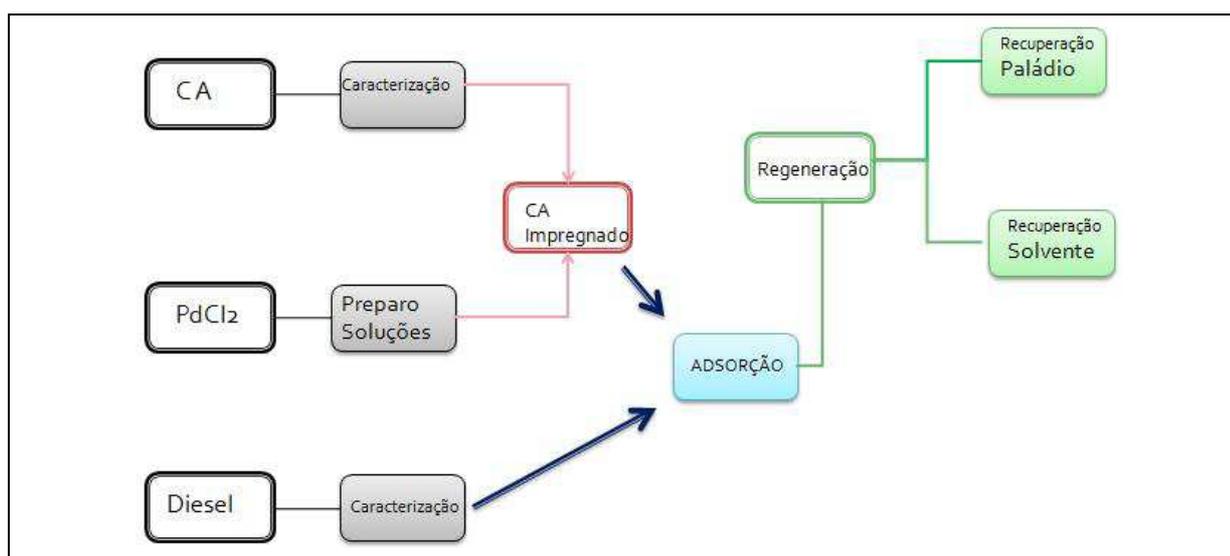


FIGURA 10 - DIAGRAMA DAS ETAPAS DO TRABALHO
FONTE: O AUTOR

3.1 MATERIAIS

O paládio utilizado para impregnar as amostras de carvão ativado teve origem no sal cloreto de paládio II no qual o teor de paládio é de 60%. Foram utilizados reagentes das marcas Aldrich e Vetec a um custo médio de U\$ 100,00 por grama do sal.

Os carvões utilizados no estudo foram fornecidos pela Fábrica Brasileira de Catalisadores. Os carvões de origem vegetal oriundos de coco de babaçu (*Orbignya phalerata*) e madeira de pinus (*Pinus elliottii*).

Os equipamentos utilizados na caracterização do diesel de referência utilizado no trabalho, de propriedade do LACAUT/UFPR foram: Colorímetro ASTM marca Precision Scientific; Analisador Raios X marca Oxford modelo Twin X; Analisador por Infravermelho marca Nicole modelo IR 200 FT-IR; Banho criostático marca Julabo modelo FP 50; Banho térmico marca EVLAB modelo EV 015T; Centrifuga marca Precision modelo Universal Centrifuge; Densímetro automático marca Anton Paar modelo DMA 5000M; Destilador automático marca Herzog modelo OptiDist; IQT Ignition Quality Test marca AET; Ponto de entupimento marca Tanaka modelo AFP-101; Ponto de Fulgor Pensky Martens marca Herzog modelo HPP 360; Ponto de Fluidez e Névoa marca Tanaka modelo MPC-101C; Viscosímetro marca Herzog modelo HVU-482; Cromatógrafo a gás marca Shimadzu modelo 2010 (FIGURA 11); Compressor de ar marca Wayne modelo W64012H;



FIGURA 11 - CROMATÓGRAFO A GÁS SHIMADZU
FONTE: LACAUT/UFPR

Os reagentes usados como padrões de enxofre foram benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dibenzotiofeno da marca Fluka. O padrão de nitrogênio para elaboração da curva analítica foi piridina marca Sigma Aldrich. Os gases usados no cromatógrafo, IQT e Analisador Raio X foram Hélio pureza 99,999 %; Nitrogênio pureza 99,999 %; Ar sintético pureza 99,999 % e Hidrogênio pureza 99,999 %.

Para a caracterização dos carvões foram utilizados os equipamentos: Porosímetro marca Quantachrome modelo Nova 1200 pertencente ao LACTEC; Microscópio eletrônico de varredura marca Jeol modelo JSM – 6360LV (300 mil X) pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR; Difratorômetro de Raios X Philips PW 1830, pertencente ao LAMIR UFPR; Fluorescência por Raio X marca PHILIPS modelo PW 2400 do LAMIR UFPR; Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) marca Multilab modelo ESCA3000 pertencente ao Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) da Universidade Federal do Paraná. Além desses, as propriedades dos carvões ativados fornecidas pelos fabricantes foram determinadas em seus equipamentos.

Para o preparo das soluções de cloreto de paládio e sua avaliação foram usados os equipamentos: Agitador magnético marca BB modelo cc; Banho de ultrasom UNIQUE modelo 1400 A; Espectrofotômetro de Ultravioleta-Visível marca Varian modelo Cary 50 (FIGURA 12); Espectrofotômetro de Absorção Atômica marca Varian modelo 220 FS (FIGURA 13).



FIGURA 12 - ESPECTRÔMETRO DE UV-VIS
FONTE: LACAUT/UFPR



FIGURA 13 - ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA
FONTE: LACAUT/UFPR

Para obtenção de dados da cinética e das isothermas de adsorção foi utilizado Agitador com controle de temperatura Tipo Shaker marca Marconi modelo MA 410.

Os teores de enxofre e nitrogênio nas amostras de diesel foram analisados durante todas as etapas do trabalho, no equipamento Elementar modelo Trace SN Cube (FIGURA 14).



FIGURA 14 - ANALISADOR DE ENXOFRE E NITROGÊNIO ELEMENTAR TRACE SN COM DETECTOR FLUORECÊNCIA UV E DETECTOR DE QUIMILUMINESCÊNCIA
FONTE: LACAUT / UFPR

Os dados de ruptura foram obtidos de ensaios em uma coluna de leito fixo, construída de vidro com camisa para circulação de banho com controle de temperatura. A temperatura foi monitorada por termopares instalados no início e final do leito e controlada com auxílio de banho termostatizado da marca Lauda modelo RE 212. Para a amostra percolar pelo leito foi usada bomba peristáltica marca Gilson modelo miniplus 3. A FIGURA 15 mostra o conjunto completo do sistema utilizado.

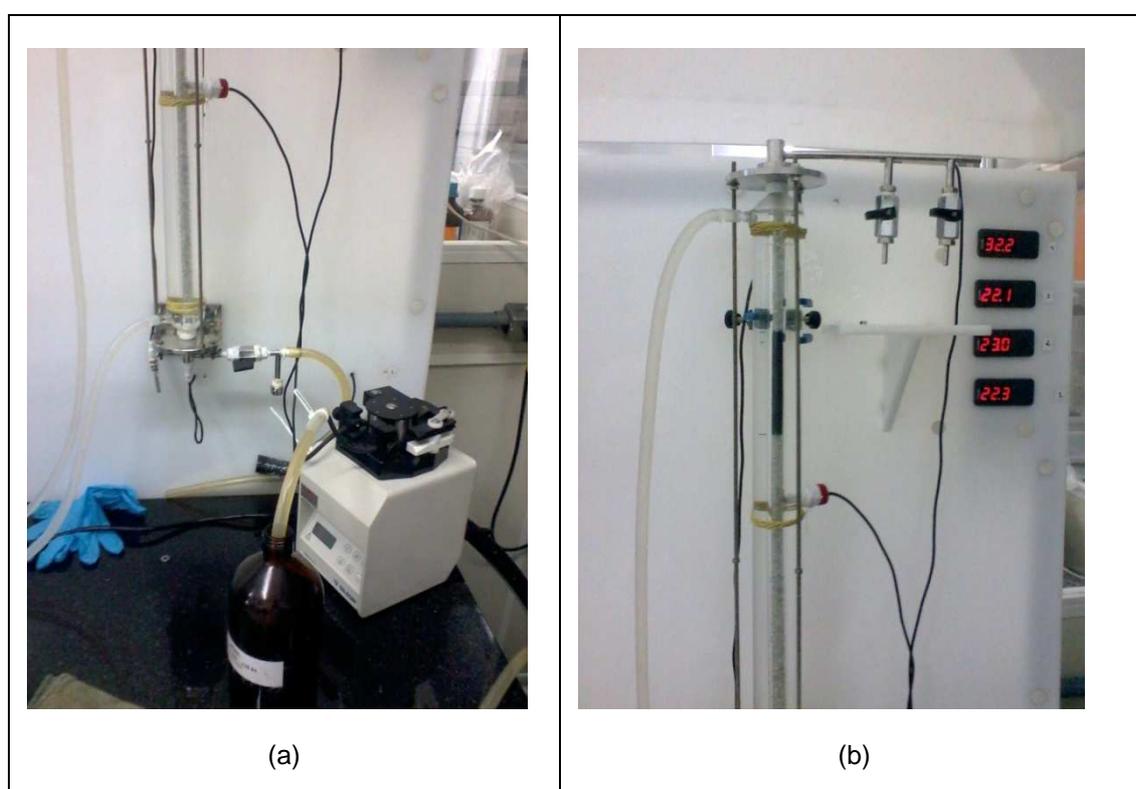


FIGURA 15 - CONJUNTO COLUNA DE LEITO FIXO: (A) ALIMENTAÇÃO; (B) COLETA DE AMOSTRAS E INDICADORES DE TEMPERATURA
FONTE: LACAUT / UFPR

Para a recuperação do paládio impregnado nos carvões foi usado ácido clorídrico PA Merck e forno mufla marca Quimis. As quantidades recuperadas foram analisadas pelo equipamento de absorção atômica mostrado na FIGURA 13.

Para a recuperação do solvente utilizado na dessorção do carvão utilizado na coluna de leito fixo foi montado coluna de destilação fracionada, com balão de fundo redondo de 500 mL, coluna de fracionamento do tipo Vigreux 25 mm de diâmetro x 50 cm de comprimento, conexão de vidro em Y, termômetro -10°C a 300 °C, condensador de Liebig, proveta de 100 mL.

O experimento de modificação dos carvões por oxidação ácida utilizou os reagentes ácido clorídrico Merck, ácido sulfúrico Merck, hidróxido de sódio Merck, carbonato de sódio Merck e bicarbonato de sódio Merck. O sistema para contato de reagentes e carvão foi agitador shaker com temperatura controlada.

A quantificação dos grupos ácidos e básicos foi através de titulação manual com bureta de 50 mL, erlenmeyer de 250 mL e fenolftaleína como indicador, segundo método de Bohem (BOHEM, 1994).

As medidas de pH para obtenção do ponto de carga zero foram realizadas em pHmetro marca Metrohm modelo 827 pHLab. As soluções tampão foram preparadas usando os reagentes HCl PA e NaOH PA Merck.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparo de soluções de impregnação

Para a avaliação preliminar da solubilização do cloreto de paládio, em béquer de 100 mL foram tomados 15 mL de cada solvente: HCl aq., NaOH aq., NH_3OH , Etanol, Acetonitrila. Em seguida, adicionadas sucessivamente pequenas quantidades devidamente pesadas do sal PdCl_2 , agitadas mecanicamente em agitador magnético a temperatura ambiente de aproximadamente 20 °C. Passados 10 minutos, solubilização do sal era verificada visualmente e uma nova quantidade de soluto era adicionada. O processo continuava até observação do início da saturação da solução.

3.2.2 Impregnação do carvão

Após a definição da concentração e tipo de solvente adequado para a solução de cloreto de paládio, foram realizadas as impregnações dos carvões ativados. Em erlenmeyer de 100 mL com tampa, em 2 g de carvão ativado previamente seco em

estufa por 24 horas na temperatura de 120 °C, foram adicionados 5 mL de cada uma das soluções de cloreto paládio. Os erlenmeyers então foram colocados em agitador *shaker* tipo orbital na temperatura de 40 °C por um período de 24 horas. Após a impregnação, os carvões eram filtrados em filtro de papel e lavados com água deionizada até o filtrado encerrar 1000 mL. Em seguida os carvões foram secos em estufa por 24 h na temperatura de 120°C, retirados e mantidos em dessecador para manter livre de umidade até a etapa seguinte.

3.2.3 Adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados

Tendo os carvões ativados impregnados seguiu-se a etapa de adsorção. Foram tomados 2 g de carvão em erlenmeyer, adicionados 20 mL de diesel e mantidos em contato sob agitação em shaker por 24 horas em temperatura especificada para teste. Passado este tempo, o diesel era separado do carvão por filtração, uma alíquota de 2 mL era reservada para análise do teor de enxofre e nitrogênio. O carvão usado era então lavado com solvente n-hexano guardado para a posterior recuperação do paládio impregnado.

3.2.4 Quantificação de enxofre e nitrogênio

Para determinar as quantidades de enxofre e nitrogênio adsorvidos ao carvão impregnado, amostras do diesel antes e depois do processo de adsorção foram quantificadas. A diferença entre o teor inicial e o teor final representa a quantidade adsorvida dos compostos.

Para a determinação de nitrogênio foi realizada curva analítica com padrões na faixa de 0 a 500 mg/kg. A determinação de enxofre seguiu metodologia semelhante atendendo a norma ASTM D 5453.

O aparelho Elementar Trace SN (FIGURA 14) está equipado com um detector de fluorescência de UV para análise de enxofre e um detector de

quimiluminescência (CLD) para análise de nitrogênio. A FIGURA 16 mostra um esquema de injeção, combustão e detecção das amostras.

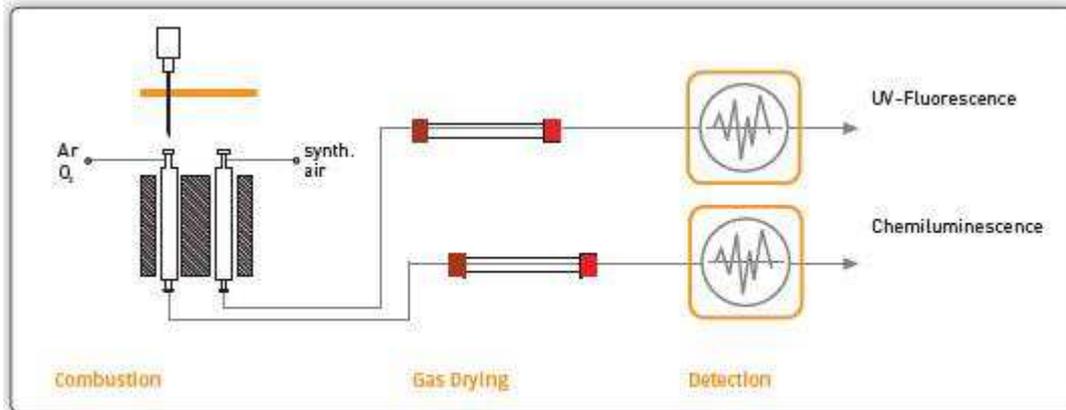


FIGURA 16 - PROCESSO ENVOLVIDO NA ANÁLISE DE ENXOFRE E NITROGÊNIO
 FONTE: <http://www.elementar.de/en/products/elementar-products/trace-sn-cube.html>

Para análise, a amostra é injetada em um forno a alta temperatura onde ocorre a combustão catalítica a 850°C. A pirólise oxidativa causa a conversão de nitrogênio em óxido nítrico, que é medido por CLD. Os compostos sulfurados são convertidos em SO₂ e são analisados por fluorescência de UV.

3.2.5 Adsorção em batelada - coletas de dados de equilíbrio

Para obter os dados de equilíbrio do processo foram preparados amostras de diesel com concentrações variadas. Para preparo das 15 amostras foram misturadas quantidades calculadas de um diesel S10 (10 mg/kg) com um diesel S2000 (2000 mg/kg). As concentrações de enxofre ficaram na faixa de 20 a 1200 mg/kg. Os teores de nitrogênio e enxofre foram quantificados após o preparo para conhecer a concentração exata antes do ensaio de adsorção.

Diferente dos testes preliminares para avaliação de desempenho do carvão impregnado, os ensaios de equilíbrio foram realizados a 60 °C. O motivo para isso foi obter dados na mesma temperatura que os dados de cinética (item 3.2.6) e principalmente com os dados das curvas de ruptura (item 3.2.7). Em ensaios realizados por Shimitt (2013), que determinou os parâmetros da coluna, foi

constatado não ser possível manter constante a temperatura de 70 °C em função da perda de calor para o meio.

3.2.6 Cinética de adsorção

Para obter os dados da cinética de adsorção dos compostos de enxofre, 18 amostras contendo porções de 2 g de carvão impregnado com paládio foram colocadas em contato com 20,0 mL de diesel. As amostras foram levadas ao agitador onde permaneceram por diferentes intervalos de tempo na temperatura de 60 °C. Amostras de diesel foram coletados entre 5 minutos e 48 horas e posteriormente quantificados os teores de enxofre presente.

3.2.7 Adsorção em leito fixo

Devido ao custo do cloreto de paládio usado na impregnação, para diminuir a quantidade de carvão impregnado foi realizado um teste preliminar em uma coluna menor de 12 cm de altura por 0,5 cm de diâmetro. A temperatura escolhida foi de 40 °C e a vazão de diesel era de 1 mL/min. Os resultados mostraram que a quantidade de adsorvente era insuficiente, pois a capacidade de remoção de enxofre foi muito baixa e a saturação acontecia muito rápido.

Devido ao baixo desempenho, as condições do teste foram alteradas e outra coluna com diâmetro de 2 cm preenchida com 44 cm de adsorvente foi montada. Foram coletados dados em duas temperaturas 40 °C e 60 °C. A dimensão maior da coluna permitiu trabalhar com uma vazão maior de diesel e obter os dados de ruptura (saturação) em tempos razoáveis de coleta, em torno de 10 horas.

As coletas de alíquotas do diesel eluído da coluna foram realizadas em tempos variados. Nos primeiros 15 minutos a coleta era feita a cada 3 minutos. Entre 15 e 30 minutos coletas a cada 5 minutos, de 30 a 50 minutos coletas a cada 10 minutos, de 50 até 90 minutos coletas a cada 15 minutos. Passado o tempo seguiram-se coletas a cada 30 minutos, 1 hora e finalmente a cada 2 horas.

Depois de analisados os dados das primeiras curvas de ruptura, conhecendo o comportamento da adsorção nos primeiros minutos, intervalos maiores de coleta foram usados para diminuir o número de amostras para análise.

3.2.8 Regeneração do carvão ativado impregnado

Após a adsorção dos compostos de enxofre e nitrogênio foram estudadas maneiras de regenerar carvão ativado usado. O processo escolhido foi a regeneração química com solvente orgânico.

Para um processo contínuo de adsorção a etapa de regeneração consiste em passar um fluido extrator ou desorvedor sobre o leito adsorvente de carvão para a remoção dos compostos aderidos a superfície do CA.

Antes, porém do teste no leito contínuo, uma avaliação do desempenho de alguns solventes de regeneração em batelada foi realizada. Numa primeira etapa foram testados os solventes querosene iluminante (QI), gasolina automotiva C(GC) e ciclohexano (CiC6). O critério para a escolha dessas substâncias foi a semelhança química (todos são hidrocarbonetos) com os compostos de enxofre e nitrogênio, além da disponibilidade, da toxicidade e baixo custo.

Para avaliar a influência do tempo de contato na dessorção 11 frascos contendo querosene e carvões usados foram mantidos em contato por tempos variados. As amostras do solvente foram submetidas à análise de enxofre e nitrogênio para quantificação dos compostos de enxofre e nitrogênio extraídos.

A comparação da eficiência de regeneração entre os solventes QI, GC, e CiC6 foi realizada da seguinte maneira: Amostras de 5 g de CAI usado foi mantido em contato com 20 mL do solvente de extração por 24 horas; A quantidade de enxofre e nitrogênio extraída foi quantificada; O carvão regenerado foi então submetido a uma nova adsorção e sua capacidade adsorviva determinada. Seguiram assim 4 ciclos de regeneração e adsorção; Os ensaios foram realizados em triplicata e as quantidades adsorvidas e dessorvidas em cada etapa foram medidas.

Em função da baixa eficiência observada para os três solventes testados, um novo solvente, tolueno, foi avaliado sob as mesmas condições experimentais.

3.2.9 Recuperação do paládio impregnado

Para recuperar o paládio impregnado nos carvões usados durante o estudo o método de extração foi avaliado. Foi explorada a propriedade do cloreto de paládio ser solúvel em soluções ácidas, como será apresentado no item 4.1.1.

Para os testes de recuperação, 5 g de carvão impregnado usado, foram mantidas em contato com 20 mL da solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ sob agitação, à temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$) por 24 ou 48 horas. Ao final deste tempo, uma alíquota da solução foi retirada e a quantidade de paládio recuperada determinada por espectrometria de absorção atômica e balanço de massa. Extrações sucessivas foram feitas buscando recuperar o máximo de paládio possível. Na primeira fase do estudo foram realizados 10 ciclos de extração.

Mudança na concentração do ácido e mistura com NaCl foram alternativas usadas para investigar melhorias na extração.

Além disso, o carvão impregnado foi colocado em mufla a 800°C por 48 horas para eliminação dos orgânicos e concentração dos compostos inorgânicos e assim melhorar o rendimento na recuperação.

3.2.10 Recuperação do tolueno usado na regeneração

O tolueno usado como solvente de regeneração na coluna de leito fixo foi armazenado para posterior destinação adequada. Buscando diminuir o impacto ambiental, um estudo para recuperar o solvente foi realizado. Foi montado um equipamento de destilação fracionada (FIGURA 53) com coluna de fracionamento de 40 cm. A coluna foi montada sob um balão de fundo redondo de 500 mL e o aquecimento promovido por manta de 500 mL. O resfriamento do vapor de solvente foi realizado por água. Para evitar o desperdício de água durante o resfriamento, foi utilizada uma bomba de aquário de pressão 2 mca (metro de coluna de água) para promover a circulação e gelo para manter a água em baixa temperatura.

3.2.11 Quantificação dos grupos superficiais ácidos e básicos

Um estudo comparativo entre diferentes maneiras de modificar a superfície dos carvões foi realizado. Foram realizadas modificações por meio da impregnação com cloreto de paládio e oxidação. A modificação por oxidação foi promovido por soluções $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ dos ácidos nítrico, clorídrico e sulfúrico. Os volumes, massas, agitação e tempos de contato envolvidos foram os mesmos aplicados no procedimento na impregnação com cloreto de paládio (item 3.2.2)

Para determinar as quantidades de grupos ácidos e básicos antes e depois dos tratamentos foi utilizada a metodologia proposta por Boehm (BOEHM, 1994). Neste método, aproximadamente 0,5 g de cada amostra de carvão foi mantida em contato com 50,0 mL de solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. A mistura permaneceu sob agitação por 24 horas a 40°C . Ao fim deste período, alíquotas de 10,0 mL da solução resultante foram tituladas empregando NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a quantidade de grupos básicos dada em mili-equivalente por grama de carvão.

A quantificação dos grupos ácidos superficiais foi realizada deixando a amostra de carvão em contato com solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH por 24 h sob agitação. Em seguida foram tomados 10,0 mL da solução resultante que foram acidificadas com 20,0 mL de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Por fim o excesso de HCl foi titulado com solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e a quantidade de grupos ácidos determinada em miliequivalente por grama de adsorvente.

3.2.12 Análise por cromatografia em fase gasosa

As análises de perfil cromatográfico das diferentes amostras de diesel foram realizadas em cromatógrafo em fase gasosa com detetor de ionização por chama de hidrogênio (FID). Os parâmetros do ensaio foram os seguintes:

Injetor do tipo split/splitless com temperatura de 250°C ;

Modo de injeção split na razão de 100:1;

Coluna cromatográfica CP SIL 5CB de 50 m de comprimento com 0,20 mm de diâmetro interno e filme de fase estacionária de $50 \mu\text{m}$ de espessura;

Rampa de temperatura do forno da coluna iniciando em 70 °C permanece por 5 min, aquecimento de 1,7 °C/min até 300 °C e permanece por 10 min totalizando 150,29 min.

Detetor FID temperatura de 300°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante todas as etapas do estudo. Nele estão contemplados desde os resultados preliminares de preparo da solução de impregnação, passando pelas caracterizações dos principais materiais de estudo diesel e carvão ativado e chegando até a apresentação dos valores obtidos para a adsorção em diferentes condições. Também serão apresentados os resultados de equilíbrio, cinética e curvas de ruptura e ao final a regeneração do carvão e recuperação do paládio impregnado usado.

4.1 PREPARO E OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CLORETO DE PALÁDIO

4.1.1 Testes preliminares de preparo de soluções de impregnação

Inicialmente foram realizados testes qualitativos de solubilização do PdCl_2 em diferentes solventes. O objetivo foi buscar alternativas para a preparação de soluções não ácidas em diferentes concentrações. Em trabalhos similares a forma de solubilizar cloreto de paládio foi por meio de solução ácida de ácido clorídrico na concentração de 1,0 mol/L (GURRATH *et al.*, 2000).

Foram realizados testes de solubilização do PdCl_2 em água, em etanol 99%, em solução de HCl 1,0 mol/L, em solução NaOH 1,0 mol/L, e em uma mistura NH_4OH e HCL (ambos 1,0 mol/L) com formação de NH_4Cl . Este último teste tinha como objetivo avaliar a possibilidade da formação de complexos de paládio com o amônio.

Os testes preliminares indicaram que a melhor solubilização acontece com a solução ácida 1,0 mol/L. A solubilidade de PdCl_2 em etanol é praticamente a mesma que em água deionizada. A solubilidade em solução alcalina mostrou-se menor que em solução ácida e pouco melhor que em água deionizada. A formação de

complexos de paládio com solvente hidróxido de amônio não foi observada e houve formação de um precipitado branco.

Além disso, a influência da temperatura na solubilização foi avaliada e observou-se pouca alteração no resultado final. A exposição ao banho de ultrassom foi alternativa experimentada. Houve um efeito momentâneo de melhora da solubilidade com posterior precipitação do sal.

A partir desses resultados preliminares partiu-se para a avaliação quantitativa buscando a condição na qual quantidades máximas de paládio pudessem ser dissolvidas. Nesta etapa foi avaliada também uma mistura de água e acetonitrila. A motivação vem da característica da acetonitrila ser um solvente orgânico polar e aprótico, que o torna interessante por não apresentar características ácidas. A combinação com água forma uma mistura de polaridade variável que pode favorecer a solubilidade do sal, sem o efeito indesejado da acidez.

As soluções testes foram: ácido clorídrico 10,0 mol/L; ácido clorídrico 5,0 mol/L; ácido clorídrico 1,0 mol/L; água deionizada e uma mistura água deionizada/acetonitrila 50:50.

O procedimento para os testes de solubilização estão descritos no item 3.2.1. A observação da saturação foi dificultada para as soluções ácidas, pois a partir de certa concentração a solução ficaria tão escura que já não era possível avaliar a presença de material insolúvel. Este ponto foi considerado como solubilidade máxima. As massas de PdCl₂ dissolvida em 15 mL das soluções foram as seguintes: em ácido clorídrico 10,0 mol/L foi de 1,9143 g; em ácido clorídrico 5,0 mol/L foi de 2,0326 g; em ácido clorídrico de 1,0 mol/L foi de 0,7566 g; em água deionizada foi de 0,0089 g; em solução de água/acetonitrila 50% foi de 0,0843 g. A TABELA 2 traz os valores de solubilidade do cloreto de paládio nas diferentes soluções.

TABELA 2 - RESULTADOS OBTIDOS PARA TESTES DE SOLUBILIZAÇÃO DO PdCl₂

Identificação	Solução	Solubilidade (g/L)
S1	HCl 10,0 mol.L ⁻¹	127,62
S2	HCl 5,0 mol.L ⁻¹	135,50
S3	HCl 1,0 mol.L ⁻¹	50,44
S4	Água deionizada	0,59
S5	Água / acetonitrila	5,62

FONTE: O AUTOR

O resultado mostra que a solução 5,0 mol/L solubilizou quantidade maior de cloreto de paládio que a solução 10 mol/L. Devido à dificuldade de observar a solubilização completa do sal no caso das soluções S1 e S2 devem-se considerar os valores encontrados como indicadores aproximados e não como valores precisos.

4.1.2 Avaliação espectrofotométrica das soluções de impregnação

As soluções de PdCl₂ obtidas com os diferentes solventes apresentavam cor marrom com diferentes tonalidades, variando de escuras a bem claras. As diferentes tonalidades estão relacionadas à forma de complexação entre o paládio e o cloreto. Hubicki *et al.* (2008) em seu estudo para investigar a recuperação de paládio constataram que o paládio pode formar estados complexos em ácido clorídrico dependendo da concentração tais como:



Com uma concentração igual ou maior que 0,1 mol/L de Cl⁻ a espécie predominante na solução é [PdCl₄]²⁻.

Uma forma de verificar a formação de diferentes complexos de paládio e cloreto é fazer a varredura de absorção de energia na região do visível. As

diferentes soluções foram analisadas em espectrofotômetro UV-VIS e os espectros são mostrados na FIGURA 17, FIGURA 18 e FIGURA 19.

A FIGURA 17 apresenta os espectros de UV-VIS de três soluções de PdCl₂ e mais o espectro da água usada como solvente. A água não absorve energia em faixa nenhuma do espectro. As soluções absorvem na região do visível entre 400 e 500 nm. Verifica-se que a medida que a concentração ácida da solução aumenta acontece um deslocamento da máxima absorbância ($\lambda_{\text{máx.}}$) para comprimentos de onda maiores. Para a solução PdCl₂ em água o $\lambda_{\text{máx.}}$ foi de 419,0 nm, para a solução PdCl₂ com HCl 1,0 mol.L⁻¹ o $\lambda_{\text{máx.}}$ foi de 459,0 nm e para a solução PdCl₂ com HCl 5,0 mol.L⁻¹ o $\lambda_{\text{máx.}}$ de 472,5 nm.

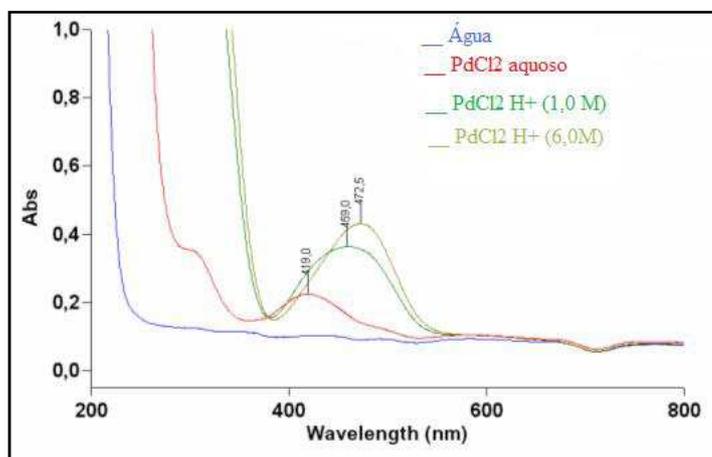


FIGURA 17 - ESPECTRO UV-VIS DO SOLVENTE ÁGUA, SOLUÇÃO DE PdCl₂ EM ÁGUA, HCl 1,0 MOL/L E HCl 6,0 MOL/L
 FONTE: LACAUT/UFPR

Como a intensidade de absorção é proporcional à concentração do complexo, é possível constatar que houve maior solubilização de paládio em concentrações mais altas de HCl.

A influência de um solvente alcalino na solubilização do cloreto de paládio pode ser observada através dos espectros mostrados na FIGURA 18. Acontece um deslocamento do $\lambda_{\text{máx.}}$ para comprimento de onda menor da solução básica em relação ao sal dissolvido apenas em água.

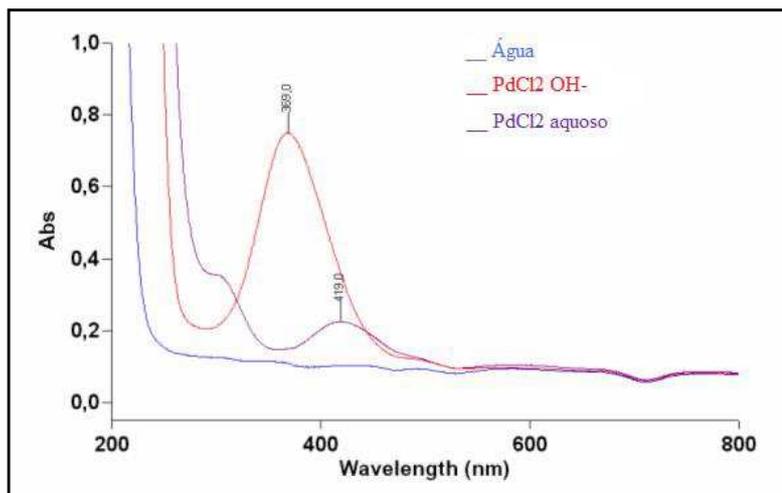


FIGURA 18 - ESPECTRO UV-VIS DO SOLVENTE ÁGUA, SOLUÇÃO DE PdCl₂ EM ÁGUA E SOLUÇÃO DE PdCl₂ EM NaOH 1,0 MOL/L
 FONTE: LACAUT/UFPR

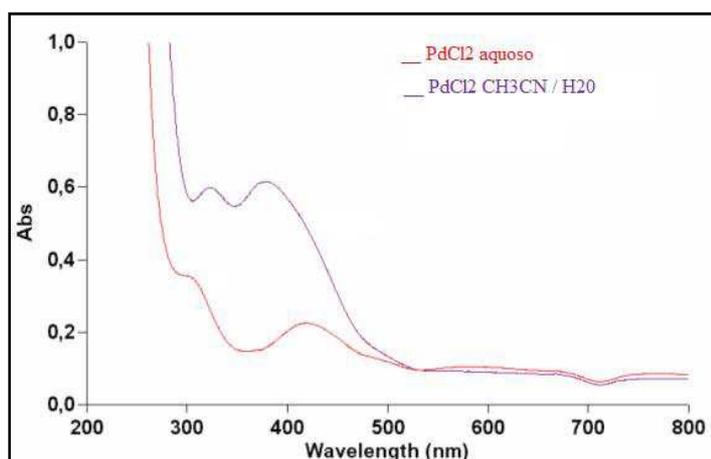


FIGURA 19 - ESPECTRO UV-VIS DA SOLUÇÃO DE PdCl₂ EM ÁGUA E SOLUÇÃO DE PdCl₂ NA MISTURA ÁGUA / ACETONITRILA 50:50
 FONTE: LACAUT/UFPR

A mistura de solventes água e acetonitrila na proporção de 50% melhorou a capacidade de solubilizar o sal cloreto de paládio. Comparando os dois espectros indicados na FIGURA 19, observa-se que a absorvância foi maior para a mistura de solventes em relação a apenas água. A absorvância é proporcional a concentração da espécie presente na solução, logo foi possível solubilizar mais PdCl₂ na mistura.

A análise no UV-VIS confirmou a formação de diferentes complexos de cloreto de paládio em função do solvente utilizado (meio). Este fato foi evidenciado pelo deslocamento das máximas absorvâncias ($\lambda_{m\acute{a}x.}$). A intensidade das bandas de adsorção está relacionada com a concentração do complexo em solução, assim é

possível concluir que presença de prótons H^+ (FIGURA 17) e hidroxila OH^- (FIGURA 18) contribuem para o aumento da solubilidade do sal cloreto de paládio.

4.1.3 Impregnação do carvão e quantificação de paládio impregnado por espectrometria de absorção atômica

A quantidade de paládio impregnado sob o carvão ativado (item 3.2.2) foi determinada pelo balanço de massa entre a concentração inicial e final da solução de impregnação. A solução inicial e o filtrado foram analisados em espectrômetro de absorção atômica. A diferença de concentração antes e depois da impregnação corresponde à quantidade de paládio impregnada (adsorvida) ao carvão. Os valores encontrados são apresentados na TABELA 3.

TABELA 3 - QUANTIDADE DE PALÁDIO IMPREGNADO NO CARVÃO ATIVADO

Identificação	Solução	Pd adsorvido mg/g carvão
S1	HCl 10,0 mol.L ⁻¹	250
S2	HCl 5,0 mol.L ⁻¹	265
S3	HCl 1,0 mol.L ⁻¹	124
S4	Água deionizada	0,1
S5	Água / acetonitrila	1,4

FONTE: LACAUT / UFPR

O resultado da impregnação mostra que o carvão em contato com a solução S2 (HCl 5,0 mol.L⁻¹) foi aquele que mais adsorveu paládio em sua superfície com 265 mg de paládio por grama de carvão. Em seguida vem o carvão em contato com a solução S1 e depois o carvão impregnado com a solução S3 com 250 e 124 mg de paládio por grama de carvão respectivamente. A solução com cloreto de paládio dissolvido em água deionizada foi aquela que transferiu menor quantidade de paládio ao carvão, fato explicado pela baixa solubilidade do sal. A mistura água deionizada/acetonitrila S5, solubilizou quantidade maior do sal PdCl₂ e conseqüentemente o carvão adsorveu uma quantidade maior de paládio, 1,4 mg em comparação com solução S4 0,1 mg de paládio por grama de carvão.

4.1.4 Avaliação da quantidade de enxofre adsorvida

Tendo os carvões impregnados e conhecidas as quantidades de paládio aderidas, foi então conduzida a etapa de adsorção dos compostos sulfurados do diesel comercial.

Além do diesel testado com os carvões impregnados com as soluções S1, S2, S3, S4, S5 (TABELA 3) e S0 (carvão não impregnado), também foi analisado o diesel de referência (Diesel S500 A GP) para cálculo do enxofre adsorvido. Na TABELA 4 são apresentados os resultados da quantidade de enxofre retidos pelos adsorventes estudados.

TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE RETIDO NO CARVÃO

Amostra	S retido (mg/kg) 40 °C	S retido(mg/kg) 70 °C
S1	123,8	137,6
S2	120,1	139,8
S3	111,5	133,6
S4	52,6	56,9
S5	66,0	80,5
S0	46,9	41,4

FONTE: LACAUT / UFPR

Pela análise do teor de enxofre pode-se ver que os carvões impregnados com as soluções S1, S2 e S3 foram aqueles que conseguiram adsorver uma maior quantidade de compostos de enxofre. A quantidade de paládio presente nas amostras S1 e S2 (TABELA 3) é praticamente o dobro da quantidade presente na amostra S3. Assim, comparando a quantidade de paládio impregnado com a remoção de enxofre, concluí-se que a capacidade de adsorção aumenta até certo grau de impregnação. Depois disso, não se justifica aumentar a quantidade de paládio, pois o aumento no custo não traz melhoria significativa no processo.

O carvão não impregnado (S0) reteve 46,9 mg de enxofre por kg de diesel na temperatura de 40 °C, enquanto que todos os carvões impregnados (S1, S2, S3, S4 e S5) adsorveram mais enxofre. Isto demonstra que a impregnação com paládio melhora a capacidade adsorviva do carvão para os compostos sulfurados.

Outro fato relevante é o aumento da quantidade de enxofre retida à temperatura de 70 °C para todos os carvões impregnados. Resultado diferente foi observado para o carvão não impregnado que reteve uma quantidade pouco menor de enxofre, 46,9 para 40 °C contra 41,4 mg por kg de diesel para a temperatura de 70 °C.

A partir dos resultados encontrados neste primeiro teste de adsorção, considerando que o resultado da adsorção dos compostos de enxofre foi semelhante para as soluções S1, S2 e S3, foram preparadas novas soluções com concentrações menores que 1,0 mol/L de HCl buscando otimizar para a de menor concentração de ácido possível. Os valores usados no preparo das soluções são mostrados na TABELA 5.

TABELA 5 - PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES ÁCIDAS DE CLORETO DE PALÁDIO

Identificação	HCl (mol/L)	Massa de PdCl ₂ (g)
3A	0,20	0,7503
3B	0,40	0,7500
3C	0,60	0,7505
3D	0,80	0,7502
3E	1,00	0,7500

FONTE: LACAUT / UFPR

O volume de solução foi 15 mL para todos os níveis de concentração de HCl. Observou-se durante o teste, que o tempo de solubilização completa do sal cloreto de paládio, era menor quanto maior a concentração de HCl.

Com o intuito de avaliar a influência da temperatura na etapa de impregnação do carvão, as soluções indicadas na Tabela 5 foram mantidas em contato com o carvão ativado com agitação por 24 horas em temperaturas diferentes, 40 °C e 70 °C.

Após o período de impregnação a quantidade de paládio impregnado foi quantificada conforme descrito no item 4.1.3. Os valores calculados estão indicados na TABELA 6.

Analisando os resultados, verificamos que a quantidade de paládio impregnado não muda significativamente. Os valores variaram entre 75,00 mg/g e 75,05 mg/g. Com esses resultados é possível concluir que o pH da solução e a temperatura não influenciam o processo de impregnação do carvão para as faixas de concentração de paládio avaliadas.

TABELA 6 - QUANTIDADE DE PALÁDIO IMPREGNADA NOS CARVÕES PARA AS DIFERENTES SOLUÇÕES ÁCIDAS E TEMPERATURAS

Identificação	Pd aderido mg/g carvão	
	40 °C	70°C
3A	75,04	75,04
3B	74,99	75,00
3C	75,04	75,05
3D	75,01	75,02
3E	74,98	74,99

FONTE: LACAUT / UFPR

A capacidade de adsorção dos carvões produzidos foi avaliada em teste com o diesel de referência. A TABELA 7 traz os resultados para os teores de enxofre adsorvidos em duas temperaturas para os carvões impregnados 3A, 3B, 3C, 3D, 3E e também para o carvão não impregnado 3P.

TABELA 7 - QUANTIDADE DE COMPOSTOS DE ENXOFRE RETIDOS NO CARVÃO IMPREGNADO

Identificação	S retido (mg/kg)	
	40 °C	70 °C
3P	44,7	63,4
3A	117,6	128,6
3B	119,2	138,9
3C	114,5	138,5
3D	112,2	134,3
3E	113,3	123,0

FONTE: LACAUT / UFPR

A amostra de carvão 3B (solução 0,4 mol/L de HCl) mostrou melhor desempenho para ambas as temperaturas 40 °C e 70 °C . Contudo a diferença não é grande entre uma e outra amostra de carvão. Percebe-se uma diferença significativa na adsorção entre as temperaturas de 40 °C e 70 °C. O aumento foi em torno de 16% maior para a temperatura de 70°C na maioria dos casos com exceção da amostra 3E, onde houve menor eficiência na adsorção entre as amostras impregnadas. Os dados mostrados na TABELA 7 indicam que a concentração de HCl não influencia na adsorção dos compostos sulfurados.

4.1.5 Otimização da concentração de paládio no carvão ativado

Buscando diminuir o custo na impregnação soluções de cloreto de paládio com concentrações menores foram preparadas e avaliadas quanto ao desempenho na adsorção de compostos de enxofre do diesel comercial.

Para a o estudo de otimização da concentração de paládio impregnado, foi usado solução de HCl 1,0 mol/L , por causa da solubilização mais rápida do sal nesta concentração. Foram preparadas cinco soluções com as quantidades de paládio mostradas na TABELA 8.

TABELA 8 - QUANTIDADE DE ENXOFRE ADSORVIDA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE PALÁDIO

Identificação	Massa de PdCl ₂ (g)	Conc de PdCl ₂ (g/L)	S adsorvido (mg/kg)	
			40 °C	70°C
3P	0,0000	0	49,0	60,7
3AX	0,1500	10	106,5	111,6
3AY	0,2999	20	110,9	135,3
3AZ	0,4501	30	117,1	133,1
3AW	0,6000	40	123,9	143,4
3AT	0,7503	50	121,5	142,7

FONTE: LACAUT / UFPR

Depois da impregnação com paládio os carvões foram secos e submetidos à adsorção dos compostos sulfurados do diesel comercial. A adsorção foi realizada em duas temperaturas diferentes 40 °C e 70 °C. Os resultados mostrados na TABELA 8 confirmam uma pequena melhora na eficiência da adsorção na temperatura de 70 °C quando comparada a temperatura de 40 °C. De uma maneira geral, a quantidade de compostos de enxofre adsorvida aumenta em função da concentração de paládio na solução usada para fazer a impregnação. Contudo as amostras 3AW e 3AT, com quantidade diferentes de paládio impregnado apresentam resultados de adsorção de enxofre muito próximos. Então é possível trabalhar com uma concentração de 40 g/L (4%) de cloreto de paládio e obter uma melhora na capacidade de adsorção equivalente à concentração de 50 g/L (5 %).

O gráfico da FIGURA 20 mostra o percentual de enxofre retido pelos carvões denominados 3P, 3AX, 3AY, 3AZ, 3AW e 3AT em função da concentração de cloreto de paládio presente na solução de impregnação.

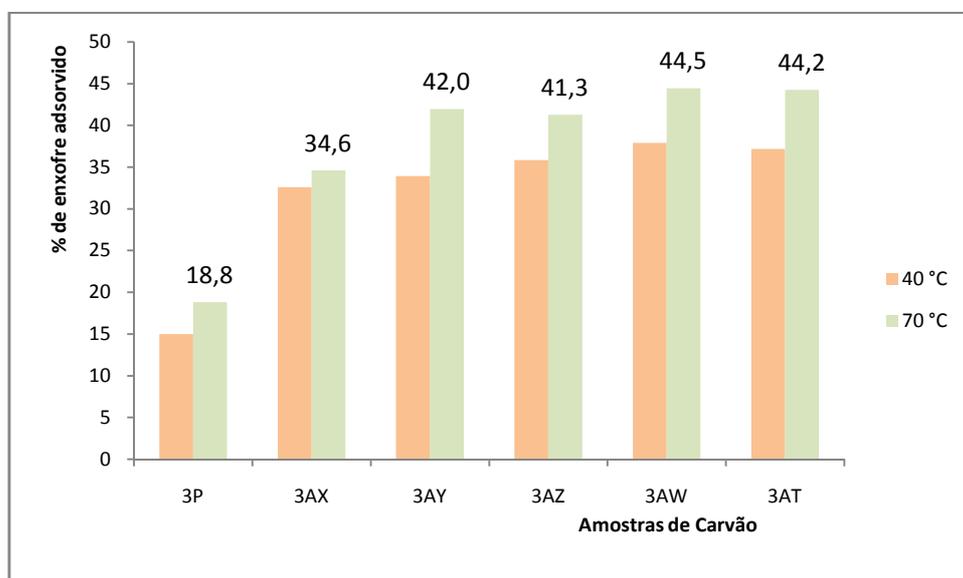


FIGURA 20 - VALORES PERCENTUAIS DE COMPOSTOS SULFURADOS ADSORVIDOS PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PALÁDIO EM TEMPERATURAS DIFERENTES
 FONTE: LACAUT / UFPR

Apesar das amostras 3AX, 3AY e 3AW terem proporcionado melhor remoção de enxofre em relação amostra 3P não impregnada. A condição de impregnação para a amostra 3AW foi escolhida para dar continuidade ao estudo por ter apresentado melhor eficiência no teste de adsorção.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO DIESEL COMERCIAL

O diesel comercial utilizado no trabalho foi do tipo A S500. A letra A representa um diesel oriundo da refinaria isento de biodiesel e S500 o diesel com no máximo 500 mg de enxofre por kg de combustível. Para o estudo foi optado pelo diesel A para simular as condições mais próximas possíveis de uma refinaria de petróleo, e também por considerar que a presença do biodiesel pudesse interferir no resultado dos testes. O biodiesel, de presença obrigatória nos postos revendedores,

encontra-se na concentração de 5% em volume em todos os tipos de diesel comerciais.

O diesel comercial usado foi identificado como DIESEL A GP. As propriedades físico químicas do diesel foram determinadas segundo Resolução da ANP nº 42 de 2009. Os resultados obtidos nos ensaios, assim como a incerteza de medição (EURACHEM, 2012), a especificação do produto e a metodologia utilizada são mostradas na TABELA 9.

TABELA 9 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO DIESEL A GP

Característica	Resultado	Especificação	Método
	Incerteza de medição		
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Visual
Cor visual	Amarela	Incolor a amarelada	Visual
Cor ASTM	L 1,5 ± 0,3	Máx. 3,0	ASTM D 1500
Teor de Biodiesel, % vol.	0,0 ± 0,2	5,0 ± 0,5	EN 14078
Enxofre Total, mg/kg	325 ± 3,6	Máx. 500	ASTM D 5453
Destilação	10 % recuperado	198,3 ± 3,8	Anotar
	50 % recuperado	269,8 ± 2,0	245,0 a 310,0
	85 % recuperado	332,5 ± 3,9	Máx. 360
	90 % recuperado	346,6 ± 5,6	Anotar
Massa específica a 20 °C, kg/m ³	835,8 ± 0,8	820,0 a 865,0	ASTM D 4052
Ponto de Fulgor, °C	49,5 ± 3,8	Mín. 38,0	ASTM D 93
Viscosidade a 40 °C, mm ² /s	2,9 ± 0,03	2,0 a 5,0	ASTM D 445
Número de Cetano Derivado	52,2 ± 1,3	Mín. 45	ASTM D 6890
Água e Sedimentos, % vol.	0,0 ± 0,20	Máx. 0,05	ASTM D 1796
Ponto de Entupimento, °C	-12,0 ± 2,4	Máx. 7,0	ASTM D 6371
Ponto de Fluidez, °C	-15,0	Anotar	ASTM D 2500
Ponto de Névoa	3,0	Anotar	ASTM D 97

FONTE: LACAUT / UFPR

No cálculo da incerteza expandida são consideradas todas as fontes de incerteza envolvidas no ensaio. O resultado da caracterização indica que o diesel encontra-se dentro dos limites da especificação da Agência Nacional do Petróleo para todos os parâmetros, considerando inclusive o desvio relativo à incerteza de medição. O teste teor de biodiesel foi realizado para confirmar a ausência desse aditivo no diesel.

4.2.1 Análise cromatográfica

Para conhecer o perfil de composição química em função da volatilidade do diesel comercial foi realizada a análise cromatográfica. A FIGURA 21 traz o cromatograma com o perfil cromatográfico do diesel de referência denominado DIESEL A GP.

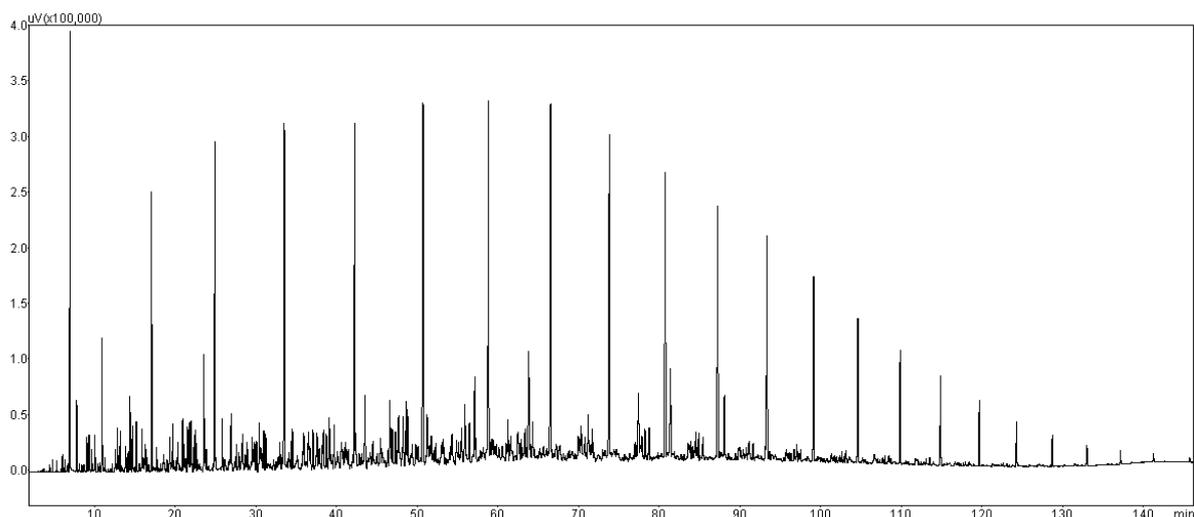


FIGURA 21 - PERFIL CROMATOGRÁFICO DO DIESEL A GP
FONTE: LACAUT / UFPR

O tempo de corrida foi de 150 minutos com uma suave taxa de aquecimento para a coluna cromatográfica. Pelo cromatograma, vê-se que o diesel é constituído por uma quantidade grande de compostos, distribuído em ampla faixa de volatilidade.

Para avaliar a localização dos compostos sulfurados na faixa de volatilidade do diesel, alguns padrões de compostos sulfurados de presença conhecida no diesel foram injetados nas mesmas condições de ensaio. Os padrões investigados foram o

tiofeno, dibenzotiofeno e o 4,6-dimetildibenzotiofeno. A FIGURA 22, a FIGURA 23 e a FIGURA 24 mostram a posição no cromatograma em que esses compostos eluem.

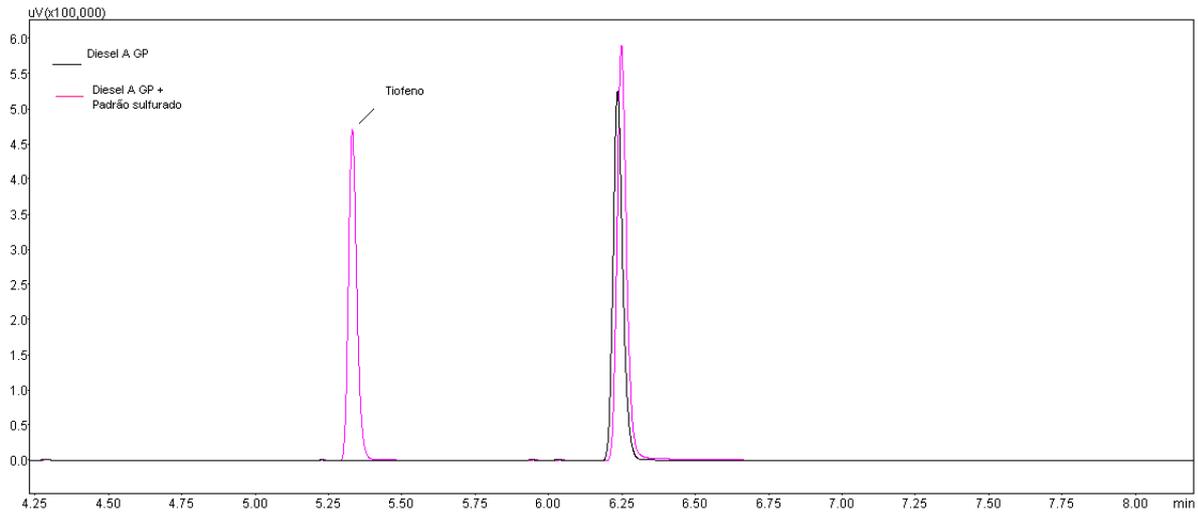


FIGURA 22 - CROMATOGRAMA DO DIESEL A GP + PADRÃO DE TIOFENO
FONTE: LACAUT/UFPR

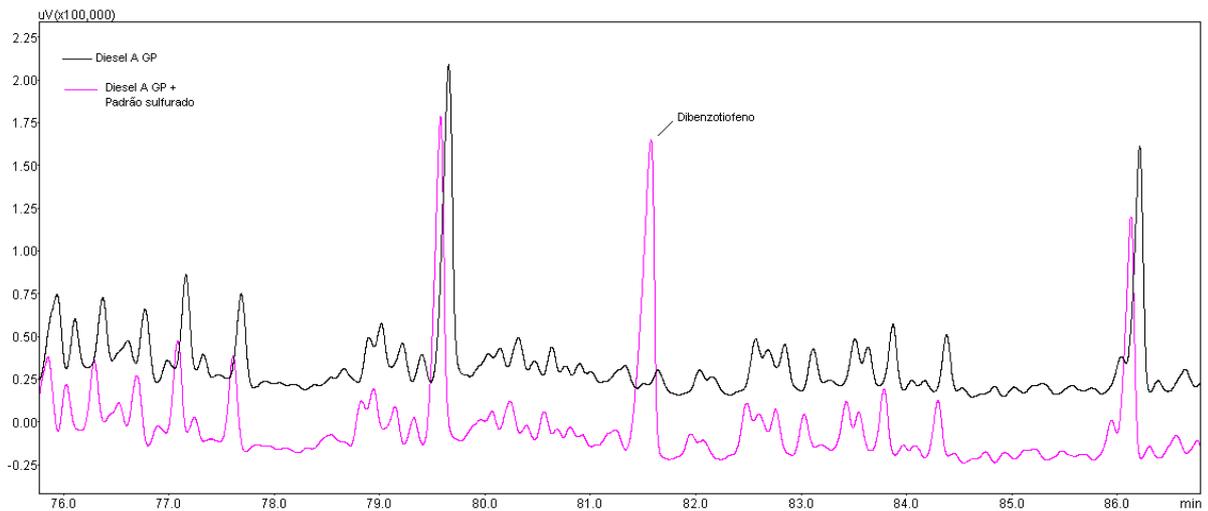


FIGURA 23 - CROMATOGRAMA DO DIESEL A GP + PADRÃO DE DIBENZOTIOFENO
FONTE: LACAUT/UFPR

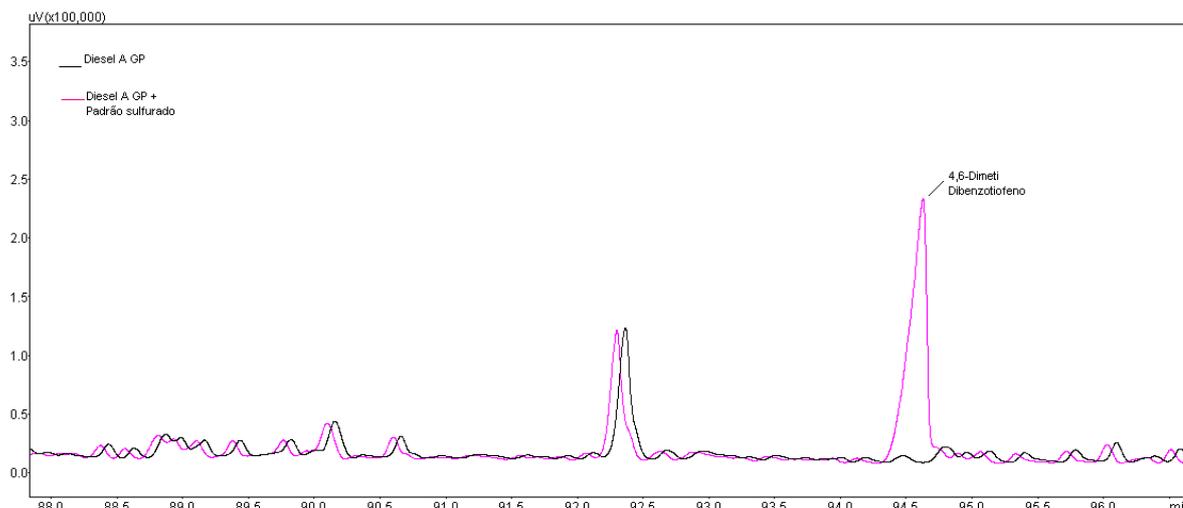


FIGURA 24 - CROMATOGRAMA DO DIESEL A GP + PADRÃO DE 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO
 FONTE: LACAUT / UFPR

Verifica-se que os compostos de enxofre analisados se distribuem ao longo da faixa de volatilidade do diesel. O tiofeno (FIGURA 22) não está presente no diesel de A GP e elui em aproximadamente 5 minutos.

O dibenzotiofeno (FIGURA 23) elui em 82 minutos e pela comparação entre às áreas dos picos, verifica-se que sua concentração no diesel de referência é muito baixa.

O pico do 4,6-dimetildibenzotiofeno (FIGURA 24) com tempo de retenção de 94 minutos, também aparece no diesel A GP.

A técnica de cromatografia usada (GC-FID) fornece informação qualitativa, não sendo possível quantificar com precisão os compostos de enxofre presentes no diesel A GP.

Considerando que a técnica de remoção de enxofre por adsorção estudada neste trabalho, poderia ser aplicada a diferentes correntes de produção nas refinarias, outros tipos de diesel disponíveis no mercado foram analisados por cromatografia. A FIGURA 25, a FIGURA 26 e a FIGURA 27 mostram os cromatogramas com as amostras de diesel S1800, S50 e S10 respectivamente.

As figuras mostram cromatogramas sobrepostos de dois tipos diferentes de diesel. A semelhança na composição química do Diesel Comercial S500 (A GP) e do diesel comercial S1800 pode ser observado na FIGURA 25.

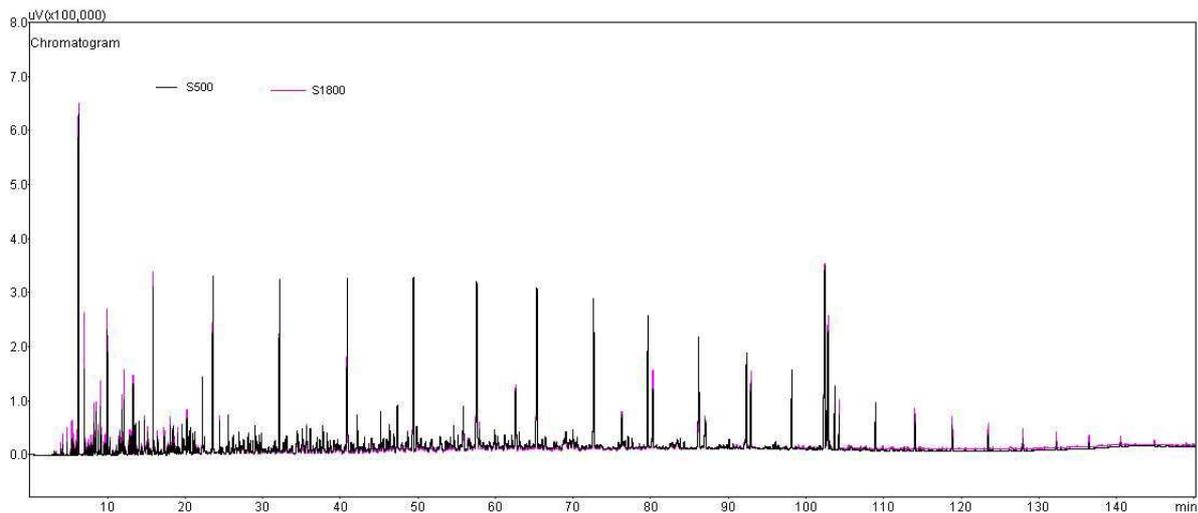


FIGURA 25 - CROMATOGRAMA DO DIESEL S500 (A GP) X DIESEL S1800
FONTE: LACAUT / UFPR

O cromatograma da FIGURA 25 mostra que o diesel S1800 é semelhante ao diesel A GP usado nos testes de adsorção com o carvão ativado impregnado. Já o diesel S50, apresenta uma diferença principalmente pela baixa concentração de leves quando comparada ao S500, ilustrado na FIGURA 26. Uma distribuição não uniforme ao longo da faixa de volatilidade é observada para o diesel S10 vista na FIGURA 27. Durante o processo de hidrodessulfurização para remover compostos de enxofre, ocorre à formação de parafinas. Os insaturados hidrogenam e os sulfurados perdem enxofre na forma de H_2S , este deve ser o motivo para a diferença entre a composição dos diferentes tipos de diesel. Tem-se que considerar que S50 utilizado no estudo veio de outra refinaria e não se conhece a particularidade do processo.

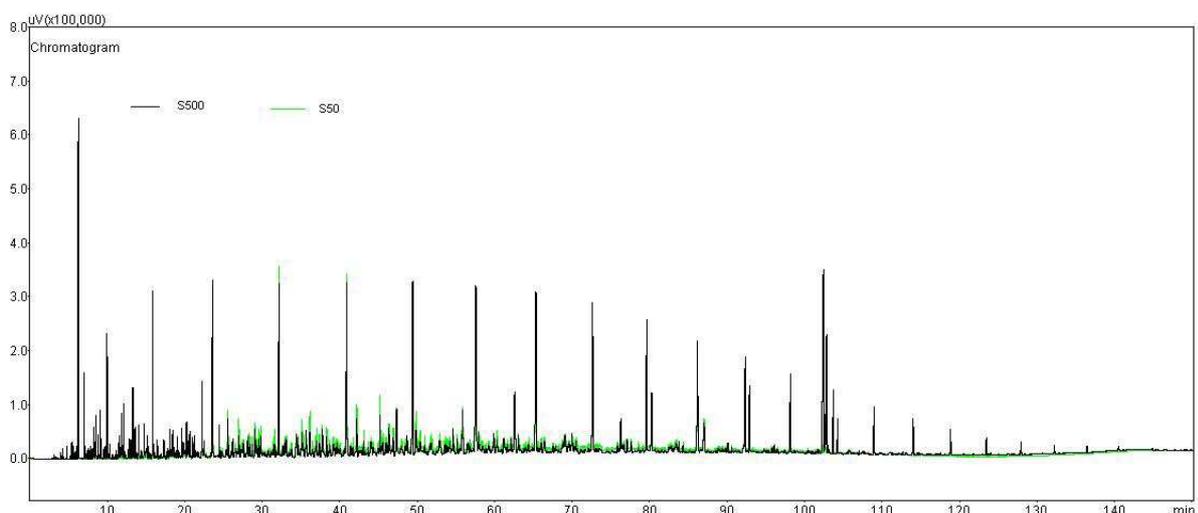


FIGURA 26 - CROMATOGRAMA DO DIESEL S50 X DIESEL S500
FONTE: LACAUT / UFPR

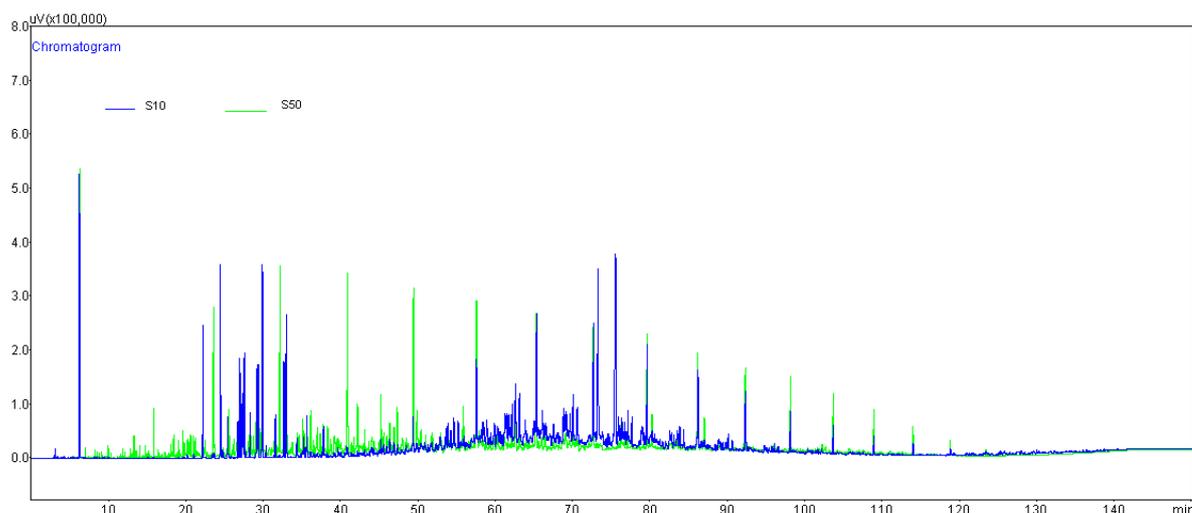


FIGURA 27 - CROMATOGRAMA DO DIESEL S10 X DIESEL S50
 FONTE: LACAUT / UFPR

A diferença de composição química entre o diesel S10 e diesel S50 pode ser constatada pela comparação entre os cromatogramas apresentados na FIGURA 27. O diesel S10 é aparentemente composto por três frações distintas, leve, média e mais pesada, já o diesel S50 apresenta uma distribuição mais uniforme de compostos.

Os perfis cromatográficos dos diferentes tipos de diesel e os cromatogramas dos padrões sulfurados dão uma idéia da complexidade da composição e reforçam a importância de uma técnica de remoção seletiva para os compostos de enxofre, que se encontram distribuídos nas diferentes frações.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

4.3.1 Caracterização físico química do carvão ativado

As amostras de carvão ativado comercial foram fornecidas pela Fábrica Brasileira de Catalisadores (FBC). As características de granulometria, matéria prima e forma de apresentação entre outras são mostradas na TABELA 10.

TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO DOS DIFERENTES CARVÕES DISPONÍVEIS

Nomenclatura adotada	Precursor	Apresentação	Nome Comercial	Empresa Fornecedora	Granulometria (Mesh)
CAC1	Casca de coco	Granulado	FILTRON-A	FBC	12X40
CAC2	Casca de coco	Granulado	FILTRON-A	FBC	12X40
CAC3	Casca de coco	Granulado	FILTRON-A	FBC	12X20
CAP4	Pinho	Granulado	FILTRON-A	FBC	12X50
CAP5	Pinho	Granulado	FILTRON-A	FBC	12X25

FONTE: LACAUT / UFPR

As amostras CAC são oriundas de casca de coco e as amostras CAP são oriundas de pinus. A diferença entre as amostras é o tamanho do grão e são separadas por faixas de peneiras. Além das características físicas, o fornecedor realiza ensaios físico-químicos de qualificação dos produtos e os resultados desses ensaios são apresentados na TABELA 11.

O índice de iodo definido anteriormente é a quantidade em miligramas de iodo de uma solução aquosa, adsorvidas por grama de carvão ativado. Ele fornece um índice de porosidade relativo aos pequenos poros (MUCCIATO, 2006). Avaliando os valores da TABELA 12, verifica-se que as amostras de carvão CAC3 e CAC2 são aquelas que apresentam maior quantidade de pequenos poros.

TABELA 11 - PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS DOS CARVÕES FORNECIDAS PELO FABRICANTE

Amostra	Índice de Iodo (mg de I ₂)	Teor de Melão (%)	pH	Umidade (%)	Cinzas (%)	Dureza (%)	Densidade Aparente (g/cm ³)
CAC1	809	15	10	4,5	10,8	94	0,50
CAC2	919	25	10	5,0	11,3	93	0,47
CAC3	1005	55	10	5,5	17,9	88	0,43
CAP4	754	55	10	3,5	6,8	92	0,41
CAP5	801	75	10	6,0	7,6	91	0,37

CAC1 e CAC2 coco 12x40; CAC3 coco 12x20; CAP4 pinus 12x50 e CAP5 pinus 12x25

FONTE: FORNECEDORES CARBOMAFRA E FBC

Por outro lado, o teor de melaço indica a capacidade do carvão adsorver moléculas de tamanhos maiores. A amostra CAP5 apresenta o maior valor para o teor de melaço e a amostra CAC3 está em segundo lugar em relação a essa propriedade.

Os resultados mostrados na TABELA 12 indicam que as amostras CAC2 e CAC3 foram aquelas que apresentaram maior área superficial e maiores valores de área e volume de microporos. Estas características são importantes na adsorção física dos compostos sulfurados e nitrogenados, pois existem muitos poros com tamanhos de mesma ordem de grandeza que as moléculas do adsorvato. Observando os resultados da área B.E.T. pode-se perceber que as áreas variam em sua maioria de 650 a 784 m²/g, sendo que a única amostra que se apresenta fora destes limites é a CAP4 com área BET de 557,4 m²/g.

TABELA 12 - CARACTERIZAÇÃO DOS POROS DAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO

Adsorvente	Área BET (m ² g ⁻¹)	Área superficial externa (m ² g ⁻¹)*	Área de microporo (m ² g ⁻¹)*	Volume de microporo (cm ³ g ⁻¹)*	Diâmetro médio dos poros (Å)
CAC1	665,1	46,52	618,6	0,3157	22,26
CAC2	727,8	62,81	665,0	0,3397	22,65
CAC3	783,9	85,52	698,4	0,3550	23,13
CAP4	557,4	58,17	499,2	0,2565	23,25
CAP5	650,7	85,3	565,4	0,2877	24,40

(*) Valores determinados pela aproximação Método-t (Equação de Harkins-Jura, Gregg e Sing, 1982).
FONTE: PEREIRA, 2011

Segundo a classificação da IUPAC todas as amostras são caracterizadas como mesoporosas (2-50 nm ou 20-500 Å).

No que se referem ao diâmetro médio dos poros todas as amostras apresentam diâmetros semelhantes.

4.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas pelo equipamento X Philips PW 1830. Os difratogramas resultantes da análise de DRX para as amostras CAC1, CAC2 e CAC3 são apresentados na FIGURA 28a, os dos carvões de pinho CAP4 e CAP 5 na FIGURA 28b.

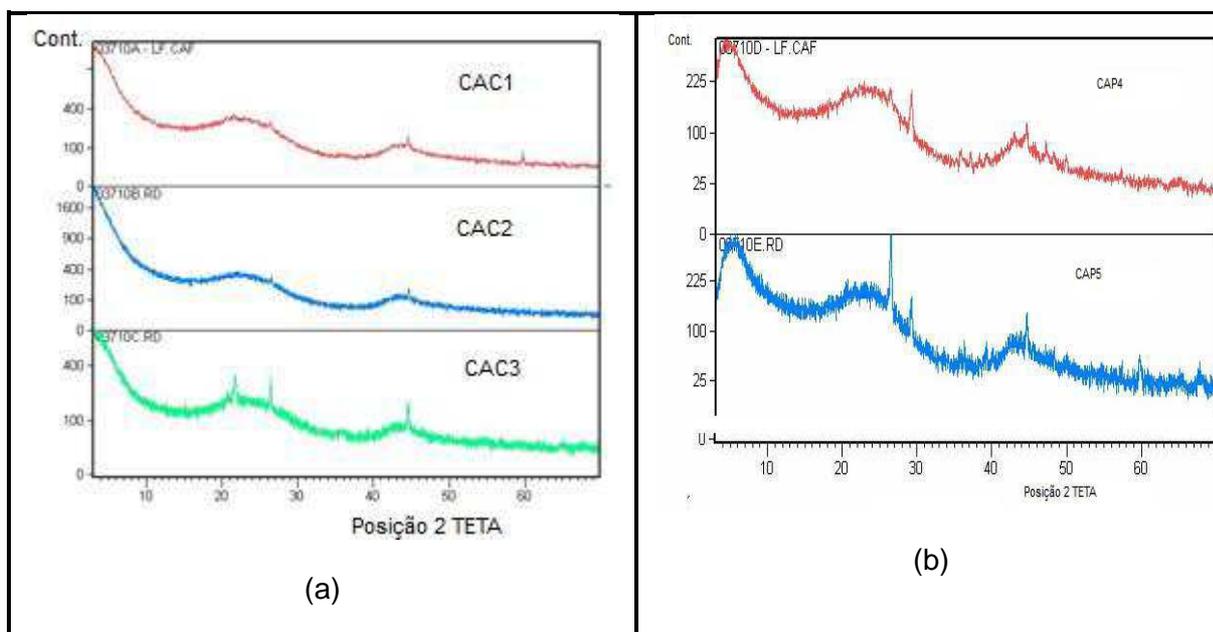


FIGURA 28 - DIFRATÔMETROS DE RAIOS X: (A) AMOSTRAS CAC1, CAC2 E CAC3; (B) AMOSTRAS CAP4 E CAP5
 FONTE: PEREIRA, 2011

Analisando os difratogramas observa-se que todos eles não apresentam linha de base horizontal, o que indica que a maior parte das amostras é amorfa, o que condiz com o fato das amostras serem de carvão ativado. Entretanto, alguns picos de difração emergem da linha de base, indicando a presença de pequena quantidade de material cristalino. Os picos referentes a $2,03 \text{ \AA}$ ou $2\theta = 44,6^\circ$ presentes em todos os difratogramas correspondem ao porta-amostra de alumínio (PEREIRA, 2011).

A interpretação dos resultados se deu com o auxílio do software X-Pert High Score PW3209 Release Notes 2002 acoplado ao equipamento, que contém uma biblioteca dos possíveis cristais correspondentes às difrações de acordo com a probabilidade de sua existência naquela amostra. As difrações identificadas para cada uma das cinco amostras estão apresentadas na TABELA 13.

Analisando os resultados pode-se perceber que a maioria das amostras acusou provável presença de silício na forma cristalina de quartzo e também a grafita. O silício pode ter vindo como impureza agregado a matéria prima utilizada na produção do carvão ativado.

TABELA 13 - RESULTADOS DIFRAÇÃO DE RAIOS X - AMOSTRA E SEUS PROVÁVEIS CRISTAIS

ADSORVENTE	PROVÁVEIS CRISTAIS
CAC1	Grafita (C) e Quartzo (SiO ₂)
CAC2	Grafita (C)
CAC3	Grafita (C) e Quartzo (SiO ₂)
CAP4	Grafita (C) e Quartzo (SiO ₂)
CAP5	Grafita (C) e Quartzo (SiO ₂) e Calcita (Ca(CO) ₃)

FONTE: PEREIRA, 2011

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

4.3.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

O percentual de massa de substâncias voláteis das amostras foi determinado pelo ensaio de perda ao fogo. Esse valor será usado para normalizar o total de material inorgânico e quantificar os elementos individualmente.

A análise realizada é semi-quantitativa e o limite de sensibilidade é de 0,1% em massa. Na TABELA 14 são apresentados os resultados obtidos no FRX para os carvões originais, os valores apresentados são porcentagens mássicas dos elementos presentes na amostra analisada. O valor de carbono é expresso como CO₂ e foi determinado pelo ensaio de perda ao fogo.

TABELA 14 - RESULTADO DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DOS CARVÕES ATIVADOS COMERCIAIS

Elemento	(% EM MASSA).				
	CAC1	CAC2	CAC3	CAP4	CAP5
*CO ₂	90,5	91,5	80,1	91,8	89,7
Si	5,1	5	9,6	1,3	2,7
K	2	1,3	6,5	1,8	2,2
Fe	1	1	1,5	1,9	1,5
Ca	0,7	0,6	1,1	2,3	3,0
P	0,4	0,3	0,8	0,2	0,2
S	0,1	0,1	0	0,1	0,2
Al	0,1	< 0,1	0,1	0,1	0,2
Mn	0,1	< 0,1	0,1	0,1	0,1
Mg	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1
Cl	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ti	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	0,1
Cu	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cr	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

* Determinado pelo ensaio de perda ao fogo
 FONTE: PEREIRA, 2011

A análise dos resultados indica a presença de vários compostos inorgânicos, tais como silício, potássio, ferro, cálcio, fósforo, enxofre, alumínio, entre outros. Possivelmente estes compostos sejam resquícios dos precursores dos carvões ativados que não foram consumidos durante a carbonização e ativação destes materiais.

4.3.4 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada em equipamento Jeol modelo JSM 6360LV pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR.

A superfície do material é bastante heterogênea para a mesma amostra apresentando desde grandes poros, estruturas densas e formação de camadas e

canais. As micrografias mostradas na FIGURA 29 fornecem uma idéia da variabilidade da estruturas.

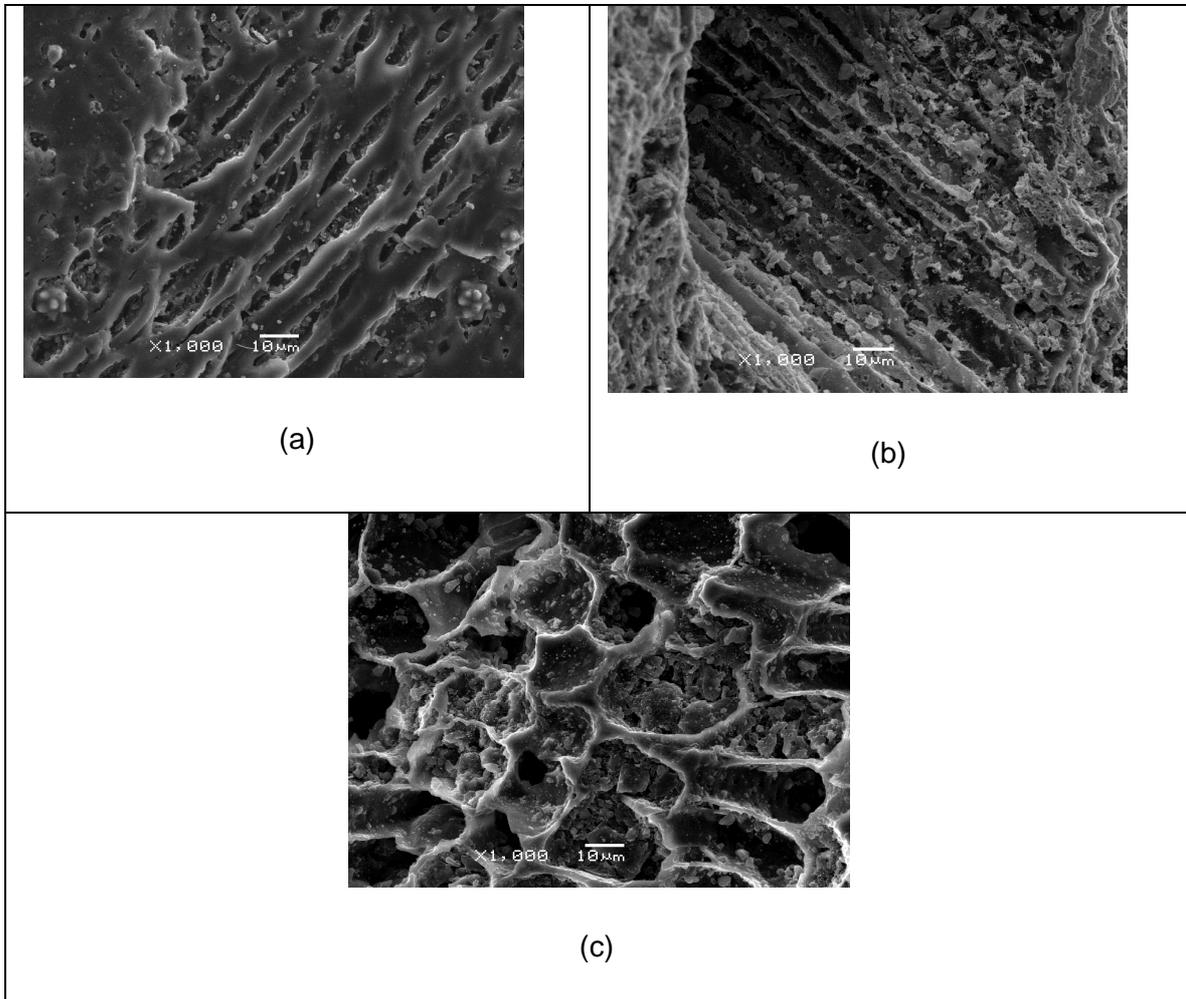


FIGURA 29 - MICROGRAFIAS COM AMPLIAÇÃO 1000 VEZES DE AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO: (A) E (B) AMOSTRAS 3A E (C) AMOSTRA 3E

A micrografia do carvão impregnado com paládio é mostrada na FIGURA 30. O paládio está representado pelos pontos mais claros da figura, indicado pelo círculo na figura. Pode-se verificar que o paládio ficou aderido de forma aleatória na superfície do carvão, concentrando-se em algumas regiões. Os pontos de cor cinza que apresentam uma distribuição organizada (FIGURA 30a e FIGURA 30b) foram identificados como compostos de silício pelo EDS. Zuim *et al.* (2011) encontraram estrutura de silício semelhante em seu estudo sobre adsorção de aromas de café em carvão ativado de casca de coco.

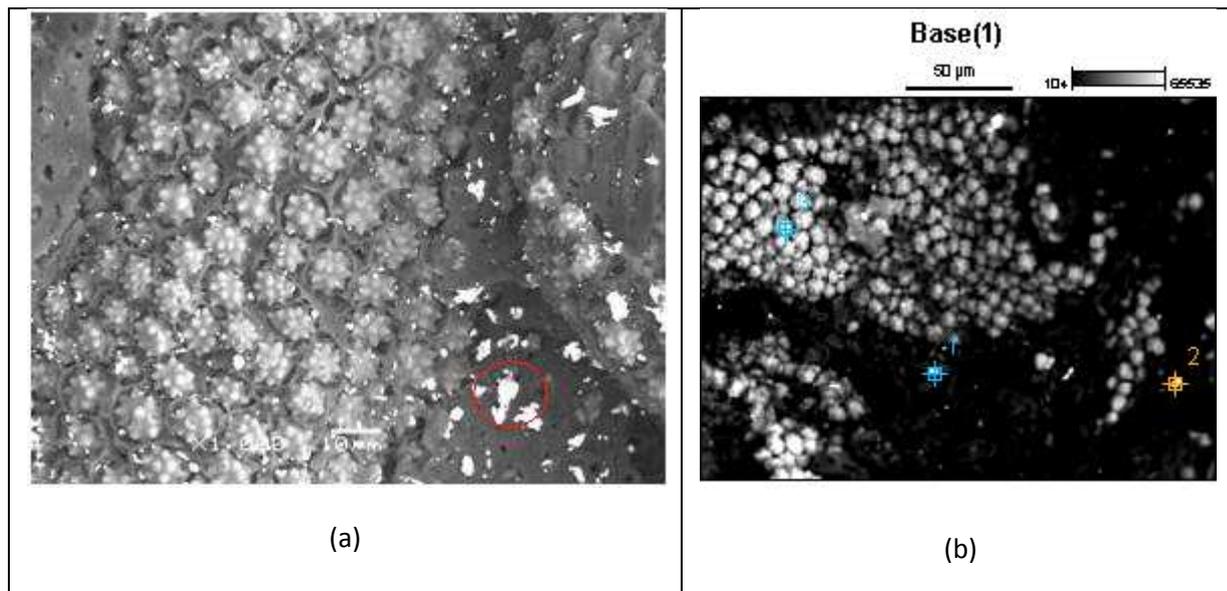


FIGURA 30 - MICROGRAFIA DO CARVÃO IMPREGNADO: (A) AMPLIAÇÃO 1000X E (B) PONTOS SELECIONADOS PARA ANÁLISE QUÍMICA POR EDS.

FONTE: CME / UFPR

Foram selecionados 3 pontos em posições diferentes da amostra (FIGURA 30b) para análise química por EDS. A tabela com os resultados (TABELA 15) mostra que o ponto 2 é caracterizado por alta concentração de paládio. No ponto 3 existe predominância de silício e oxigênio, portanto sílica SiO_2 . O ponto 1 selecionado é composto por cobre, zinco, além de sílica. Não existe uma razão lógica para isso. É possível que cobre e zinco estejam presentes, mas em concentrações muito baixas e não na ordem de grandeza mostrada. É possível que sobreposição de bandas de energia tenha levado a tal resultado.

TABELA 15 - ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DOS PONTOS CLAROS SELECIONADOS

Ponto	Massa (%)								
	C	O	Al	Si	Fe	Cu	Zn	Pd	Ag
1	0,00	13,21	2,54	22,71	-	38,86	22,68	0,00	-
2	-	-	-	1,72	3,60	2,87	4,80	80,63	6,39
3	0,00	28,16	-	71,84	-	-	-	0,00	-

FONTE: CME / UFPR

Buscou-se nas imagens identificar a forma como o paládio ficou aderido ao carvão. Na amostra apresentada na FIGURA 31 foram selecionados três pontos para análise química. O resultado está mostrado na TABELA 16. O ponto 1 na face

do contorno do poro (parte clara) indicou pela análise EDS a presença de silício e isenção de paládio. No ponto 2 foi identificado paládio e cloreto. O ponto 3, representando a parte mais densa do material foi encontrado pequena quantidade de paládio e cloro. Pela imagem pode-se ver que a dimensão do poro é superior aos pontos concentrados de paládio e, portanto não é visível obstrução desses poros pelo material impregnado. No entanto, é possível que poros menores que não são visíveis nesta micrografia, estejam encobertos ou obstruídos pelo paládio impregnado.

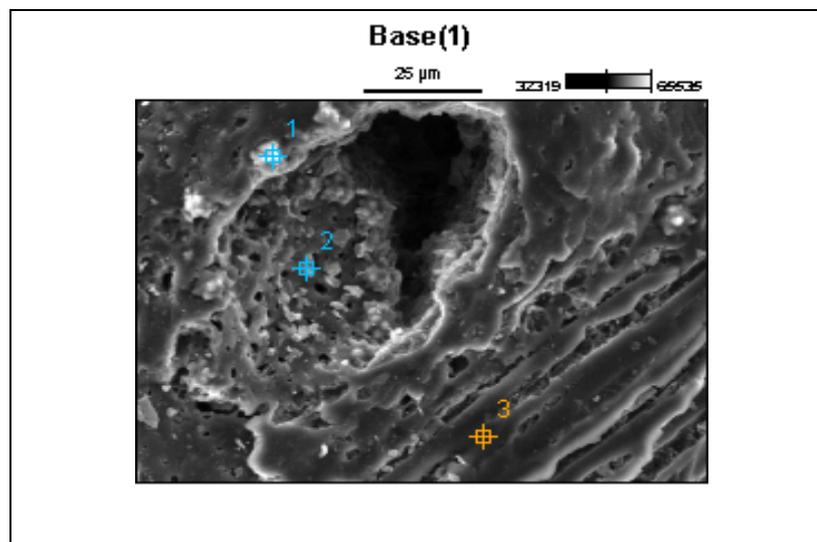


FIGURA 31 - AMOSTRA SELECIONADA PARA ANÁLISE EDS
 FONTE: CME / UFPR

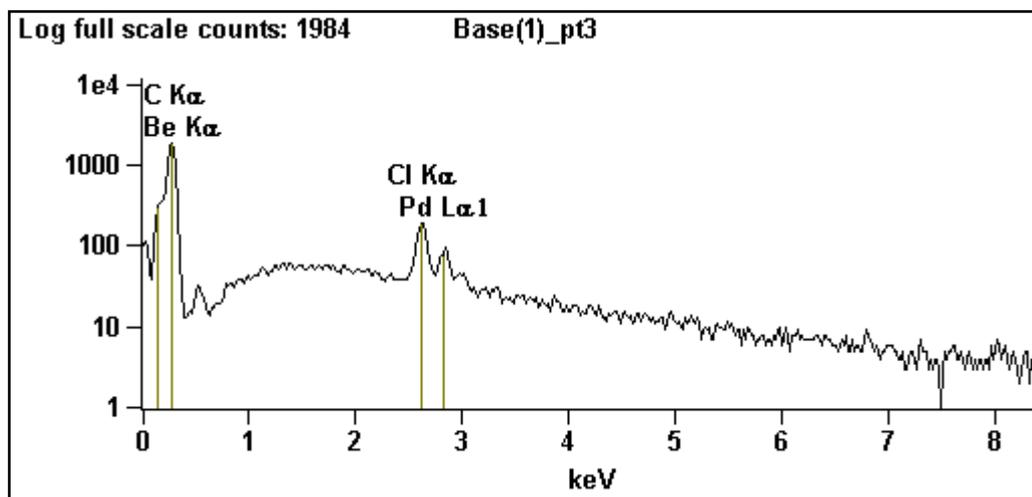


FIGURA 32 - VARREDURA DA AMOSTRA COM INDICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA
 FONTE: CME / UFPR

A FIGURA 32 mostra a presença de cloreto e paládio indicando que o cloreto está presente. A análise química por EDS mostrada na TABELA 16 indica o percentual de átomos de cloro para átomos de paládio, mas como o ensaio não fornece precisão analítica, não se pode afirmar qual é a proporção de paládio metálico para o sal cloreto de paládio. O paládio zero pode ser originado pela redução do paládio 2+ dependendo do meio em que se encontra.

TABELA 16 - ANÁLISE QUÍMICA (EDS) NOS PONTOS SELECIONADOS

Ponto	% de átomos				
	C	O	Si	Cl	Pd
1	60,69	28,07	11,23	-	-
2	79,79	-	0,18	1,45	1,75
3	80,54	-	-	1,76	0,43

FONTE: CME / UFPR

4.3.5 Escolha do carvão ativado comercial para realizar o estudo

Finalmente, era preciso realizar um teste para a escolha de qual adsorvente, entre os disponíveis, seria utilizado no estudo. Para isso impregnação com cloreto de paládio foi realizada em cinco amostras de carvão ativado comercial e em seguida avaliada a sua capacidade adsorviva para compostos sulfurados e nitrogenados do diesel comercial. O resultado deste teste é mostrado na TABELA 17.

TABELA 17 - RESULTADO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS DO DIESEL COMERCIAL PARA OS DIFERENTES ADSORVENTES

Carvão impregnado	mg S adsorvido / g CAI	mg N adsorvido / g CAI
CAC1	1,22	0,57
CAC2	0,88	0,84
CAC3	1,64	1,03
CAP4	0,85	0,86
CAP5	1,07	0,93

FONTE: LACAUT / UFPR

O carvão ativado comercial que após impregnação com PdCl_2 apresentou melhor capacidade adsorptiva foi a amostra denominada CAC3. Ela apresentou um desempenho cerca de 35% melhor que o segundo colocado CAC1 para os compostos sulfurados e aproximadamente 10% melhor que o CAP5 para os compostos nitrogenados.

O melhor desempenho da amostra CAC3 pode estar relacionado às propriedades físico químicas, como área superficial e índice de iodo, que foram apresentadas no item 4.3.1

4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA O ENXOFRE

Os testes experimentais para a isoterma de adsorção foram realizados a 60 °C utilizando o carvão CAC3 impregnado. O motivo para isso foi obter dados na mesma temperatura que os dados de cinética (item 4.6) e que os dados das curvas de ruptura (item 4.7). A coluna usada para os testes em leito fixo apresentava limitação para manter a temperatura de 70 °C constante durante o tempo de coleta de dados.

A isoterma de adsorção (60°) em carvão ativado impregnado com paládio (CAI) para os compostos sulfurados foi obtida e os valores experimentais foram avaliados quanto ao modelo mais adequado. A Equação 14 traz o modelo de Freundlich e a Equação 16 refere-se ao modelo de Langmuir. Fazendo a linearização da Equação 14 tem-se a Equação 15, plotando o gráfico é possível obter os valores de K_F e n que permitem calcular q_e e plotar a curva correspondente ao modelo no gráfico da FIGURA 33.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (14)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (15)$$

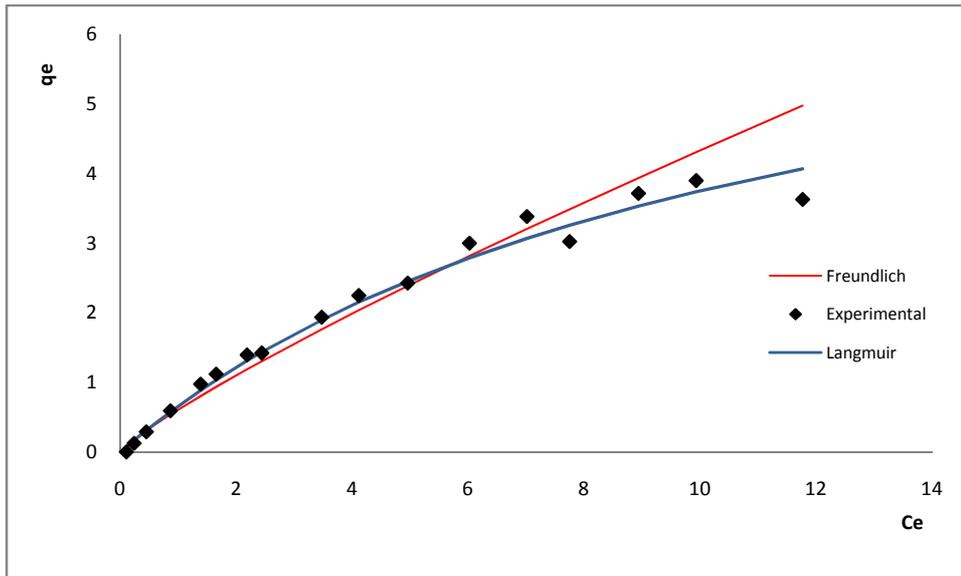


FIGURA 33 - DADOS EXPERIMENTAIS E DADOS CALCULADOS PELO MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH E LANGMUIR DO ENXOFRE A 60 °C
 FONTE: O AUTOR

Plotando o gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ temos $\ln K_F$ como coeficiente linear da reta e $1/n$ como coeficiente angular. Assim é possível calcular os valores de K_F e n . Se o valor de n for maior que 1, a isoterma é do tipo favorável e se for menor que 1 é do tipo não favorável (LÁZARO *et al.*, 2008).. A FIGURA 34 ilustra os valores e regressão da linearização.

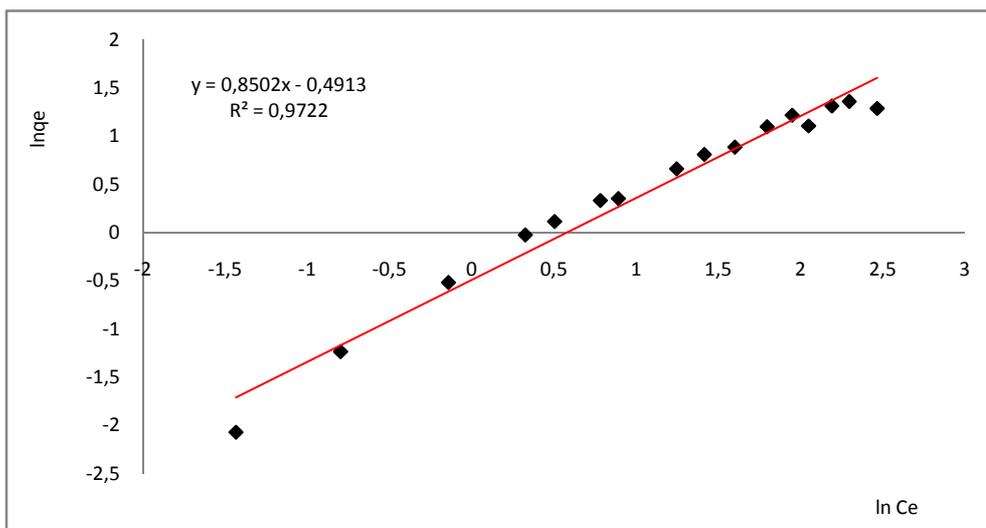


FIGURA 34 - LINEARIZAÇÃO PARA A EQUAÇÃO DE FREUNDLICH
 FONTE: O AUTOR

Fazendo a linearização para equação de Langmuir mostrada na Equação 16 obtem-se a Equação 17. Construindo o gráfico C_e/Q_e x C_e obtem-se o valor do coeficiente de regressão que é um indicativo da correspondência entre os dados experimentais e o modelo (FIGURA 35).

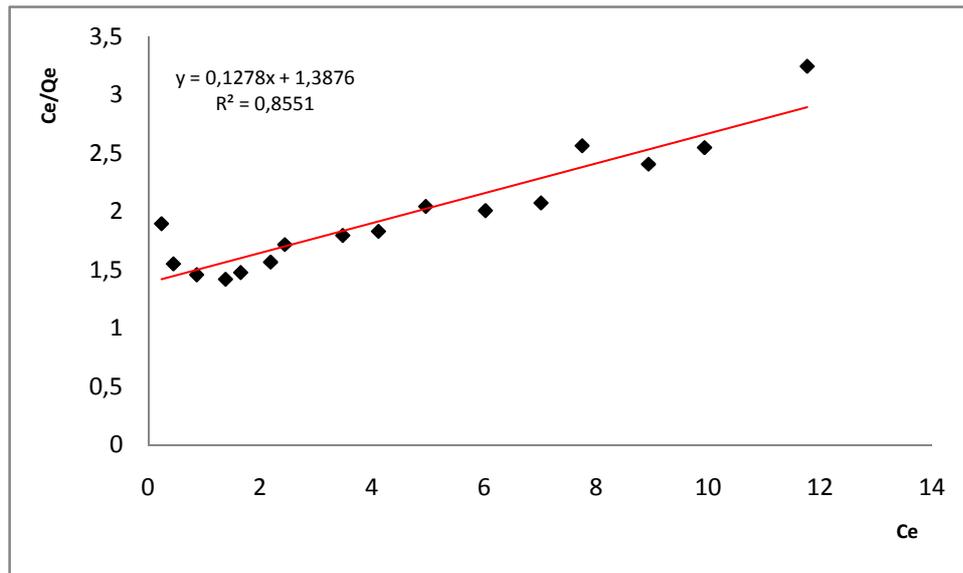


FIGURA 35 - LINEARIZAÇÃO PARA A EQUAÇÃO DE LANGMUIR
 FONTE: O AUTOR

$$q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (16)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (17)$$

Onde q_e é a massa de enxofre adsorvido por unidade de massa de carvão ativado em equilíbrio com C_e , a concentração de enxofre no diesel. K_F e K_L são, respectivamente, constantes das equações de Freundlich e Langmuir. Q_m é a máxima quantidade do adsorvato que pode ser adsorvido em um sólido que obedeça os pressupostos da modelagem feita por Langmuir, isto é que o adsorvato forma uma única camada de recobrimento na superfície do adsorvente. As TABELAS 18 e 19 mostram os valores dos parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir.

TABELA 18 - PARÂMETROS PARA OS DADOS DAS ISOTERMAS PARA ENXOFRE AJUSTADOS PARA O MODELO FREUNDLICH

Parâmetro	n	K_F	R^2	EMR (%)	RMS (%)
Valor (40 °C)	1,098	0,577	0,984	12,82	11,96
Valor (60 °C)	1,176	0,612	0,972	9,71	10,70

FONTE: O AUTOR

TABELA 19 - PARÂMETROS PARA OS DADOS DAS ISOTERMAS PARA ENXOFRE AJUSTADOS PARA O MODELO LANGMUIR

Parâmetro	Q_m	K_L	R^2	EMR (%)	RMS (%)
Valor (40°C)	10,11	0,066	0,809	5,33	5,85
Valor (60°C)	7,82	0,092	0,855	6,22	6,85

FONTE: O AUTOR

Para uma avaliação da adequação do modelo de isoterma, além do coeficiente de correlação R^2 calculado pela Equação 18, foram considerados outros dois índices, o erro médio relativo EMR calculado pela Equação 19, e o RMS (*root mean square error*) calculado pela Equação 20.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^d (S_i^{calc} - S_i^{exp})^2}{\sum_{i=1}^d (S_i^{exp} - \bar{S})^2} \quad (18)$$

$$EMR = \frac{1}{d} \sum_{i=1}^d \left| \frac{S_i^{exp} - S_i^{calc}}{S_i^{obs}} \right| \times 100 \quad (19)$$

$$RMS = 100 \times \left(\frac{1}{d} \sum_{i=1}^d \left| \frac{S_i^{exp} - S_i^{calc}}{S_i^{exp}} \right|^2 \right)^{1/2} \quad (20)$$

Onde d representa o número de dados, S_i^{exp} é o valor experimental de q_e e S_i^{calc} é valor calculado de q_e utilizando os parâmetros estimados do modelo. O valor de \bar{S} representa a média global dos valores experimentais de q_e .

Como pode ser verificado nos dados indicados na TABELA 18 e 19, apesar do valor de R^2 ser maior para o modelo de Freundlich, indicando ser este o modelo mais favorável, os valores dos erros calculados (EMR e RMS) foram maiores indicando que este não foi o melhor ajuste.

O comportamento das isotermas a 40°C e a 60°C (FIGU RA 36) é o mesmo no início das curvas e apresenta uma discrepância para os valores mais altos de concentração inicial (C_e). Este fato pode ser explicado pela metodologia de quantificação da concentração de enxofre. A curva analítica utilizada na

quantificação cobria uma faixa de 0 a 500 mg/kg, por limitação da sensibilidade do aparelho. Assim, as amostras que apresentavam maior concentração que a faixa de calibração, necessitaram de diluição para enquadramento na curva. Este foi o caso para amostras correspondentes aos últimos 5 pontos da curva. As diluições em maior proporção levam a maiores variações no resultado, o que pode estar causando a distorção observada no final da curva.

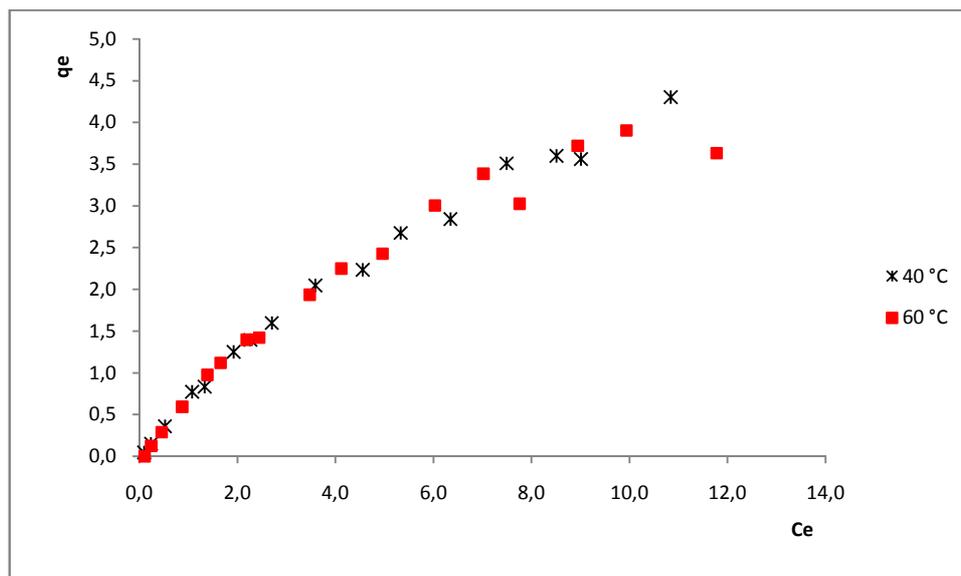


FIGURA 36 - COMPARAÇÃO ENTRE AS ISOTERMAS DO ENXOFRE A 40 °C E A 60 °C
 FONTE: O AUTOR

A isoterma de Temkin (TEMKIN e PYZHEV, 1940) contém um fator que mostra como ocorrem as interações entre o adsorvato e o adsorvente. Esta isoterma assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento, devido a interações adsorvato-adsorvato e, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (DOTTO *et al.*, 2011). A isoterma de Temkin é representada pela Equação 21.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e) \quad (21)$$

Onde, k_T é a constante de equilíbrio de ligação ($L \cdot mg^{-1}$), RT/b representa o termo de Temkin que é relacionada ao calor de adsorção em $J \cdot mol^{-1}$. (AHMAD e RAHMAN, 2011), R é a constante universal dos gases ($8,314 J K^{-1} mol^{-1}$) e T é a temperatura (K). Quando a adsorção obedece ao modelo de Temkin, a variação da

energia de adsorção e a constante de equilíbrio podem ser obtidas a partir dos coeficientes angular e linear quando plotamos $q_e \times \ln C_e$ na forma linearizada da Equação 22.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (22)$$

A TABELA 20 traz os valores para os parâmetros calculados para o modelo de Temkin.

TABELA 20 - PARÂMETROS PARA OS DADOS DAS ISOTERMAS PARA ENXOFRE AJUSTADOS PARA O MODELO DE TEMKIN

Parâmetro	RT/b (J/mol)	K_T (g/mg)	R^2	EMR (%)	RMS (%)
Valor (40 °C)	1,106	2,281	0,894	56,15	144,80
Valor (60 °C)	1,066	2,401	0,917	54,82	145,45

FONTE: O AUTOR

Na TABELA 20 vê-se que o coeficiente de correlação foi melhor para a isoterma na temperatura de 60 °C. Apesar de satisfatórios os valores de R^2 , os valores dos erros foram altos, o que indica que o modelo de Temkin não representa o sistema de adsorção estudado.

O modelo de Redlich-Peterson é usado como um meio termo entre os modelos de Langmuir e Freundlich e pode ser escrita na forma vista na Equação 23 (REDLICH e PETERSON, 1959).

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (23)$$

A Equação 23 pode ser escrita na forma linearizada como na Equação 24.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{\alpha_{RP}}{K_{RP}} C_e^\beta \quad (24)$$

Onde K_{RP} , α_{RP} e β são as constantes de Redlich-Peterson. Os valores de β encontram-se entre 0 e 1. As constantes de Redlich-Peterson podem ser calculadas pelo gráfico de C_e/q_e versus C_e^β . No entanto, isso não é possível, pois a Equação linearizada apresenta três parâmetros desconhecidos α_{RP} , K_{RP} e β . Portanto, procedimento de minimização é adotado para maximizar o coeficiente de correlação

R^2 , entre os dados teóricos para q_e preditos a partir da forma linearizada da Equação e os dados experimentais. A FIGURA 37 traz as curvas linearizadas para diferentes valores de beta (β).

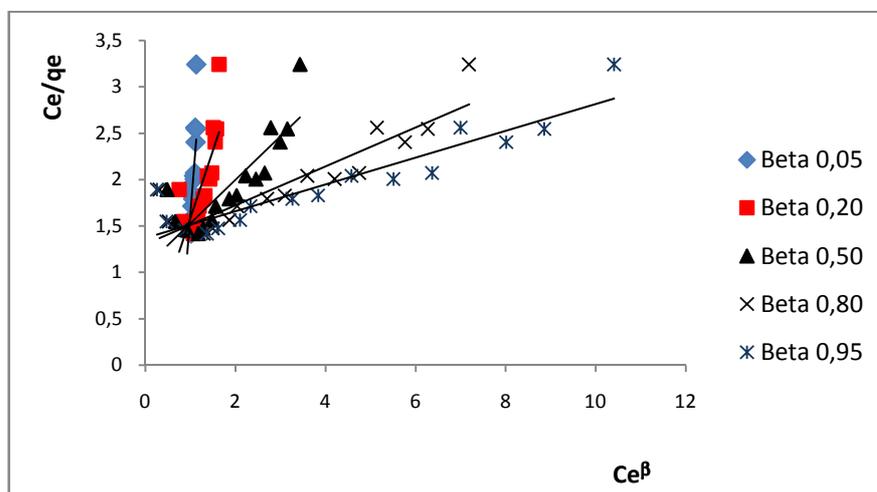


FIGURA 37 - LINEARIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE REDLICH-PETERSON PARA ALGUNS VALORES DE BETA DO ENXOFRE A 60 °C
 FONTE: O AUTOR

Os coeficientes de correlação R^2 , as constantes K_{RP} e α_{RP} para os diferentes valores de Beta (β) nas duas temperaturas estão indicados na TABELA 21.

TABELA 21 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA ENXOFRE PARA DIFERENTES VALORES DE BETA EM 40 °C E 60 °C PARA O MODELO DE REDLICH-P ETERSON

Valores de Beta (β)	0,05	0,20	0,50	0,80	0,95
R^2 40 °C	0,748	0,811	0,899	0,938	0,944
K_{RP}	-0,231	5,852	0,927	0,759	0,723
α_{RP}	-1,363	7,993	0,394	0,141	0,092
R^2 60 °C	0,523	0,598	0,726	0,815	0,846
K_{RP}	-0,222	7,901	0,945	0,769	0,730
α_{RP}	-1,360	11,504	0,443	0,161	0,106

FONTE: O AUTOR

Dentre os valores testados para beta (β), 0,95 foi aquele que forneceu melhor correlação na linearização, ou seja, maior valor de R^2 . Isso é válido para as duas temperaturas 40 °C e 60 °C. Vê-se que à medida que o valor de beta tende a 1, a

correlação melhora. Isso confirma o fato do modelo de Langmuir ser o mais adequado a esse processo, pois quando β é igual a 1 a equação de Redlich-Peterson é equivalente à equação de Langmuir.

4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA O NITROGÊNIO

O mesmo tratamento de dados de adsorção para os compostos sulfurados foi aplicado aos compostos nitrogenados, e, portanto, são válidas as Equações 14, 15, 16 e 17. A FIGURA 38 apresenta os dados comparativos entre os valores experimentais e os valores obtidos segundo modelos de Freundlich e Langmuir. Comparado a FIGURA 33 onde são mostrados os modelos para sulfurados, vê-se na FIGURA 38 que graficamente houve melhor correlação para os nitrogenados tanto para o modelo de Freundlich quanto para o modelo de Langmuir.

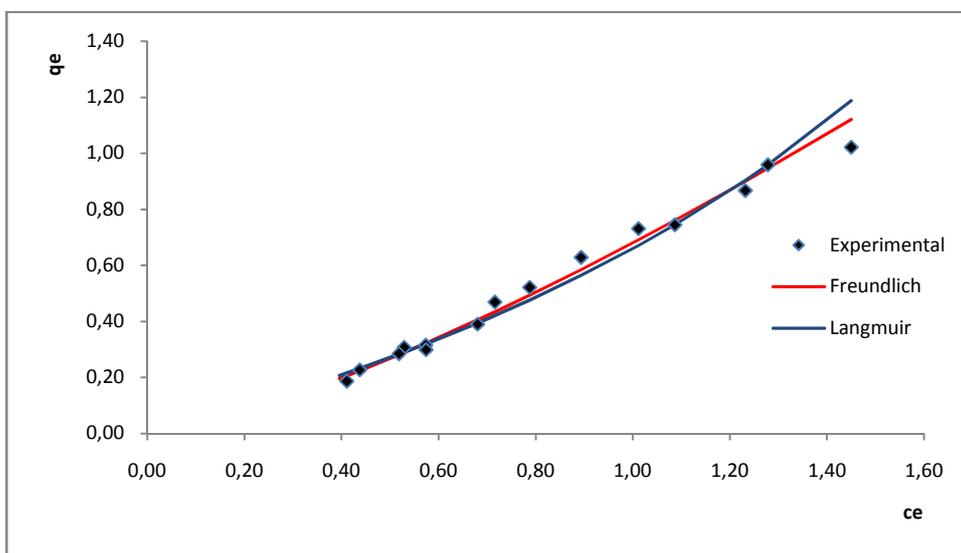


FIGURA 38 - DADOS EXPERIMENTAIS E DADOS CALCULADOS PELO MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH E LANGMUIR PARA NITROGÊNIO A 60 °C
 FONTE: O AUTOR

Os valores calculados para os parâmetros de n e K_F Freundlich para os compostos nitrogenados em função da linearização da equação são apresentados na TABELA 22. Os valores para os parâmetros Q_m e K_L de Langmuir são apresentados na TABELA 23.

TABELA 22 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA NITROGÊNIO AJUSTADOS PARA O MODELO FREUNDLICH

Parâmetro	n	K_F	R^2	EMR (%)	RMS (%)
Valor (40 °C)	0,551	0,599	0,948	11,27	15,31
Valor (60 °C)	0,745	0,680	0,988	4,66	5,35

TABELA 23 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA NITROGÊNIO AJUSTADOS PARA O MODELO LANGMUIR

Parâmetro	Q_m	K_L	R^2	EMR (%)	RMS (%)
Valor (40 °C)	-0,573	-0,489	0,539	18,40	23,34
Valor (60 °C)	-1,527	-0,302	0,722	6,09	8,03

Os valores dos erros EMR e RMS para os modelos na temperatura de 40 °C foram bem mais altos que para os modelos em 60 °C. Comparando os valores (TABELAS 22 e 23), percebe-se que o modelo mais adequado para os compostos nitrogenados foi o modelo de Freundlich a 60 °C enquanto que o modelo de Langmuir não representa os dados da isoterma a 40 °C. No gráfico da FIGURA 39 é possível visualizar o desvio.

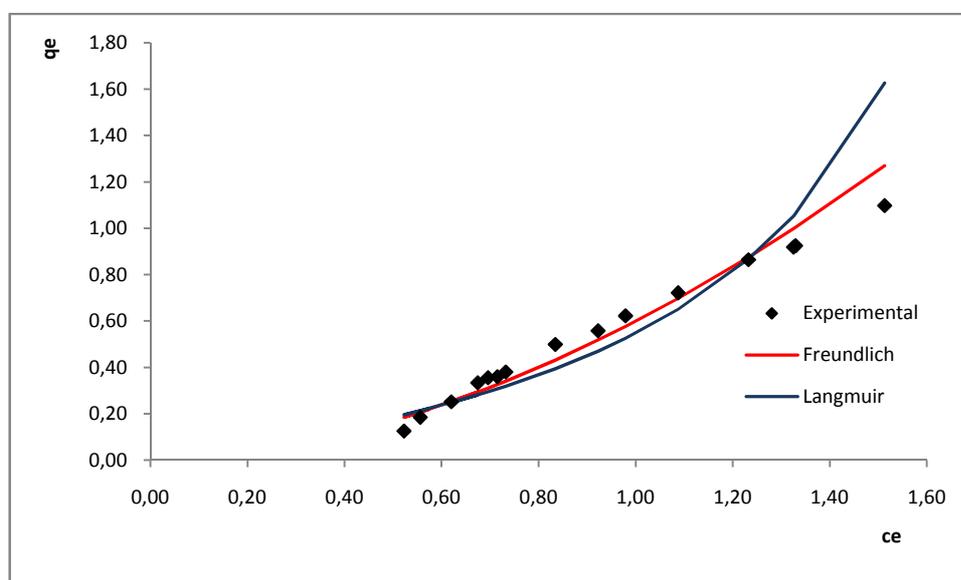


FIGURA 39 - DADOS EXPERIMENTAIS E DADOS CALCULADOS PELO MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH E LANGMUIR PARA NITROGÊNIO A 40 °C
 FONTE: O AUTOR

A TABELA 24 traz os valores dos parâmetros das isotermas ajustadas de acordo com o modelo de Temkin para os compostos nitrogenados.

TABELA 24 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA NITROGÊNIO AJUSTADOS PARA O MODELO DE TEMKIN

Parâmetro	RT/b (J/mol)	K_T (g/mg)	R^2	EMR (%)	RMS (%)
Valor (40°C)	0,900	2,103	0,989	10,27	19,88
Valor (60°C)	0,675	2,919	0,977	9,55	13,49

FONTE: O AUTOR

As isotermas para o nitrogênio nas temperaturas de 40 °C e 60 °C ajustam-se bem ao modelo de Temkin. Os valores de R^2 , EMR e RMS indicados na TABELA 24 são considerados satisfatórios, com a isoterma a 60 °C apresentando menores erros. A correlação é satisfatória quando os valores de EMR e RMS estão abaixo de 10.

O modelo de Redlich-Peterson foi avaliado através da linearização, e assim puderam ser calculados os coeficientes de correlação R^2 e as constantes K_{RP} e α_{RP} . Os valores observados para diferentes valores de beta (β) nas temperaturas de 40 °C e 60 °C estão dispostos na TABELA 25.

TABELA 25 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS PARA NITROGÊNIO PARA DIFERENTES VALORES DE BETA EM 40 °C E 60 °C PARA O MODELO DE REDLICH-PETERSON

Valores de Beta (β)	0,05	0,20	0,50	0,80	0,95
R^2 40 °C	0,498	0,485	0,460	0,435	0,422
K_{RP}	0,020	0,071	0,147	0,201	0,222
α_{RP}	-0,964	-0,870	-0,724	-0,614	-0,568
R^2 60 °C	0,469	0,453	0,423	0,393	0,379
K_{RP}	0,047	0,152	0,276	0,347	0,371
α_{RP}	-0,932	-0,776	-0,586	-0,472	-0,429

FONTE: O AUTOR

Os valores de correlação R^2 para as duas temperaturas e valores de beta (β) selecionados, mostrados na TABELA 25, foram muito baixos. Os valores negativos encontrados para α_{RP} é uma indicação que a correlação não foi boa. Com isso, constata-se que o modelo de Redlich-Peterson não representa satisfatoriamente a isoterma de adsorção para os compostos nitrogenados presentes no diesel.

4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os valores da quantidade de enxofre adsorvida em função do tempo de contato estão indicados na TABELA 26. Para obter os dados, porções de 2 g de carvão impregnado CAC3 foram mantidas em contato com 20 mL de diesel sob agitação, em 18 erlenmeyers com tampa na temperatura de 60 °C. Decorridos os tempos pré estabelecidos (TABELA 26), amostras foram coletadas para análise do teor de enxofre.

TABELA 26 - DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES AO EFEITO DO TEMPO NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

tempo (min)	S adsorvido mg/g
5	0,89
11	1,48
20	1,88
40	2,02
60	2,07
120	2,47
180	2,67
240	2,73
300	2,77
360	2,85
420	2,85
450	2,85
480	2,86
510	2,83
540	2,87
900	3,24
1440	3,05
3000	3,08

FONTE: LACAUT / UFPR

Os valores da TABELA 26 foram plotados no gráfico apresentado na FIGURA 40, onde pode-se observar a evolução do processo adsorvivo ao longo do tempo. A capacidade adsorviva máxima é atingida (equilíbrio) quando a massa de enxofre é de cerca de 3,1 mg por grama de carvão no tempo de 900 minutos. No início da adsorção verifica-se que a taxa de transferência do adsorvato da fase fluida para o adsorvente é elevada. Isto se deve à elevada força motriz para a transferência de massa e a disponibilidade de sítios ativos com maior afinidade. Com o passar do

tempo é sensível a redução da transferência de massa. Isto se deve à redução da concentração de compostos sulfurados na fase fluida e à ocupação de sítios ativos, após isso apenas restam aqueles sítios ativos de difícil acesso, nos quais a adsorção ocorre lentamente. 95% da capacidade adsortiva máxima já é observada em cerca de 540 minutos de ensaio.

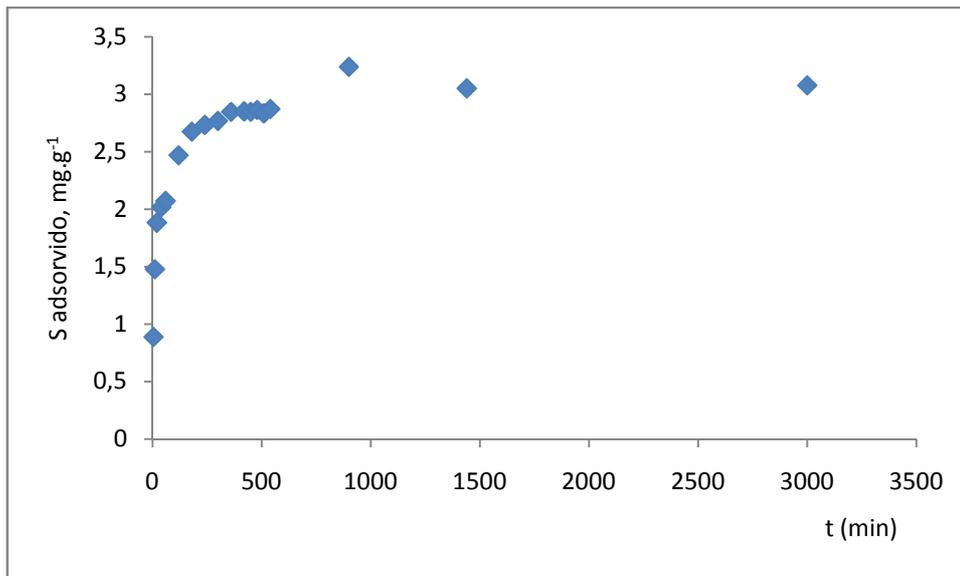


FIGURA 40 - DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO
 FONTE: O AUTOR

Para determinar a cinética de adsorção, dois diferentes tipos de modelos cinéticos foram empregados. Os modelos de pseudo primeira ordem de Lagergren (LAGERGREN, 1898) e de pseudo segunda ordem de Ritchie (HO, 2006) são mostrados abaixo.

O modelo de pseudo primeira ordem é definido pela Equação 25.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (25)$$

Onde t é o tempo de contato (min), k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}) e q_{eq} e q_t são as quantidades de enxofre adsorvido no carvão no equilíbrio (mg.g^{-1}) e no tempo t , respectivamente. A integração da Equação 25 com as condições iniciais $q_t = 0$ em $t = 0$ leva à Equação 26.

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t \quad (26)$$

Os valores da constante da taxa k_1 foram determinados de $\ln(q_{eq} - q_t)$ em termos da dependência de t .

O modelo de pseudo segunda ordem é definido pela Equação 27.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (27)$$

Onde k_2 é a constante da taxa de segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Integrando e rearranjando a Equação 27 obtém-se a Equação 28.

$$\frac{1}{q_{eq} - q_t} = k_2 t + \frac{1}{q_{eq}} \quad (28)$$

No ajuste dos modelos cinéticos foi empregada a técnica de mínimos quadrados. A FIGURA 41 mostra, o ajuste com o modelo de pseudo primeira ordem e o ajuste de pseudo segunda ordem.

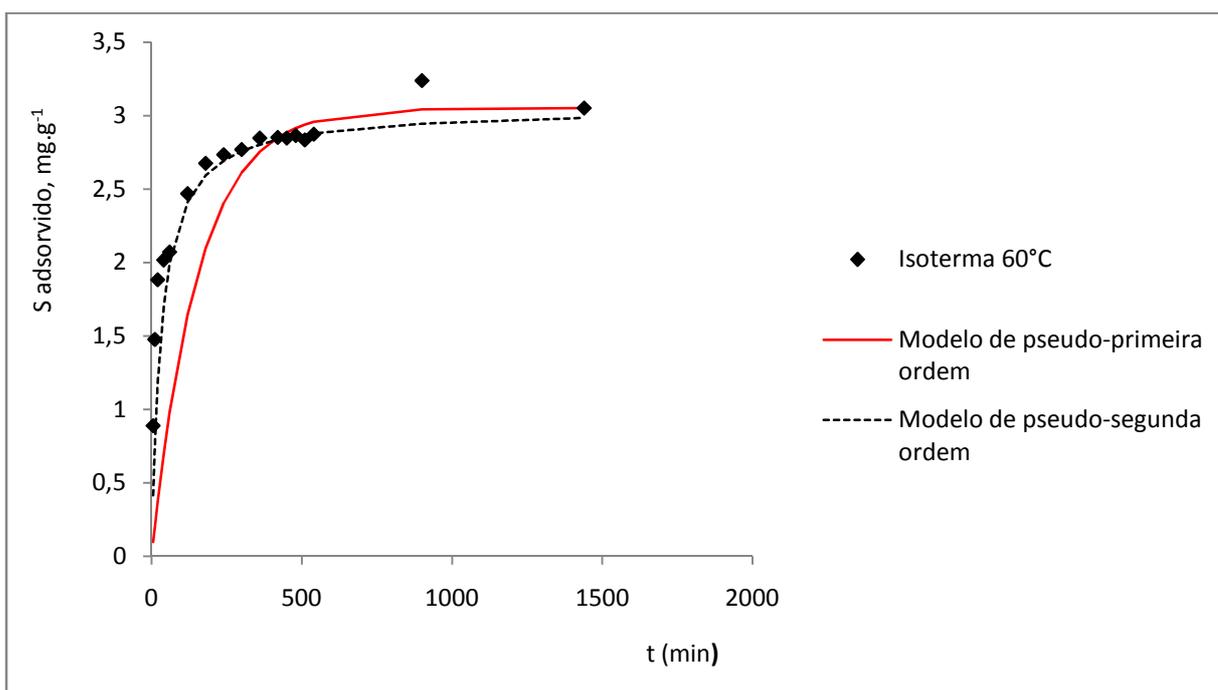


FIGURA 41 - MODELOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO
 FONTE: LACAUT / UFPR

Na TABELA 27 podem ser encontrados os parâmetros de ajuste do modelo.

TABELA 27 - PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DE PSEUDO PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO SEGUNDA ORDEM

Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
$q_{eq}, mg \cdot g^{-1}$	k_1, min^{-1}	R^2	$q_{eq}, mg \cdot g^{-1}$	$k_2, g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$	R^2
3,05	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,45	2,98	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,95

FONTE: O AUTOR

Segundo Ergene *et al.* (2009), o modelo de pseudo primeira ordem proporciona boas correlações especialmente para baixas concentrações de adsorvato onde as interações físicas são predominantes. Nesta situação a adsorção ocorre com taxa proporcional á concentração da espécie de interesse. O modelo de pseudo segunda ordem, por sua vez, é desenvolvido tendo como hipótese que a etapa controladora da taxa é a reação de transferência, isto é, a adsorção.

Analisando a FIGURA 41 e os dados da TABELA 27 é possível constatar que o modelo de pseudo segunda ordem proporcionou melhor ajuste do fenômeno estudado. Isso mostra que a adsorção de compostos de enxofre do diesel comercial tem a etapa adsorção como etapa limitante.

4.7 CURVAS DE RUPTURA

4.7.1 Determinação da porosidade do leito

Para medir a porosidade do leito uma seringa graduada de 100 mL foi utilizada. Nesta seringa foi adicionado um volume correspondente a 100 mL de CA e a massa do carvão foi determinada por diferença de pesagem. Água ultrapura foi adicionada ao carvão até a marca de 100 mL. As bolhas de ar visíveis no interior do leito foram retiradas com auxílio de vácuo e um bastão de arame. O volume de água foi cuidadosamente ajustado com o volume de CA. Neste momento a água contida no recipiente representava os espaços vazios no CA e, portanto a porosidade. A massa de água escoada com auxílio de pressão positiva foi medida e seu volume

determinado pela equação da densidade. O aparato montado para auxiliar na determinação da porosidade é mostrado na FIGURA 42. Foram realizadas três medidas e os valores encontrados foram:

- a) 37,01 g
- b) 37,87 g
- c) 39,16 g

O valor médio para a porosidade do leito encontrada através deste método de medida foi de 0,38 ou 38%.



FIGURA 42 - APARATO MONTADO PARA DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO
FONTE : LACAUT / UFPR

4.7.2 Curvas de ruptura para o enxofre

Inicialmente foi realizado teste em coluna a 40 °C de 12 cm de altura por 1,0 cm diâmetro vazão de diesel de 1 mL/min. A FIGURA 43 traz o gráfico com a curva de ruptura para essas condições

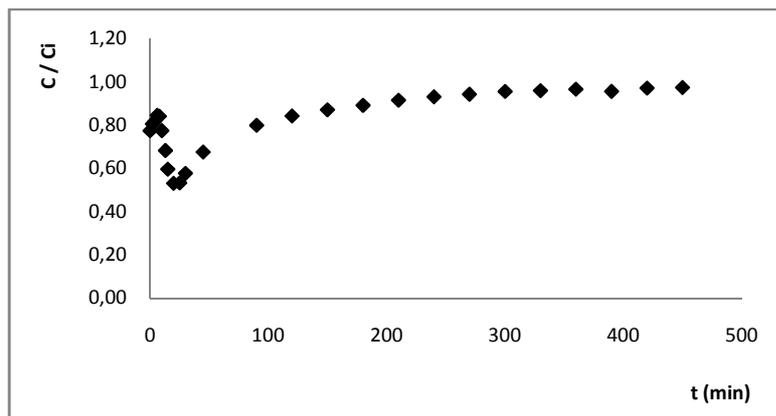


FIGURA 43 - CURVA DE RUPTURA PARA LEITO DE 12 CM X 1,0 CM A 40 °C COM VAZÃO DE 1 ML/MIN

FORTE : LACAUT / UFPR

O resultado não foi satisfatório, pois já nos primeiros instantes a coluna parece saturada com enxofre. Em seguida ocorre a diminuição dos valores (aumento da adsorção) até o mínimo de 0,53 C/Ci em 20 minutos quando a curva começa um comportamento normal. Para solucionar o problema, foi adotada a técnica de preencher a coluna com diesel de baixíssimo teor de enxofre antes de percolar o diesel S300. Também foi alterado o tamanho da coluna para 44 cm de altura e 2 cm de diâmetro utilizando assim uma maior quantidade de adsorvente. Nestas condições a vazão de diesel pode ser aumentada para 3 mL/min. Foram realizados testes em duas temperaturas, 40 °C e 60 °C. Os novos testes resultaram nas curvas mostradas na FIGURA 44.

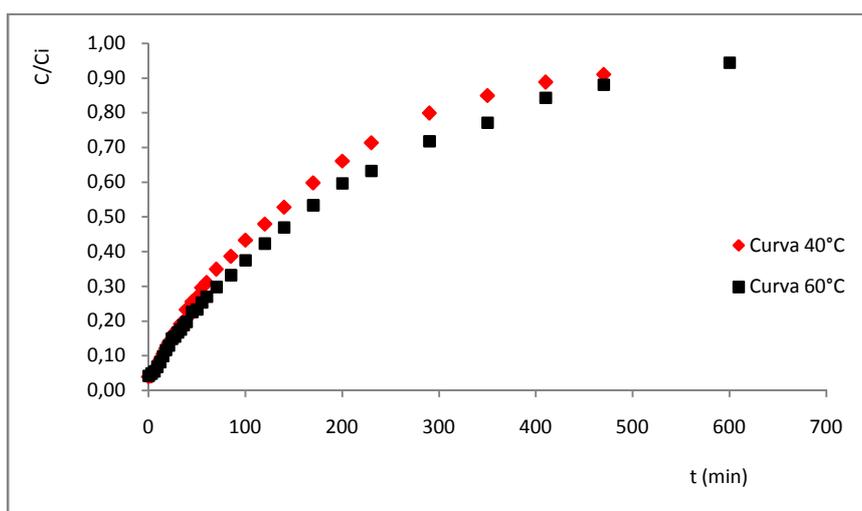


FIGURA 44 - CURVAS DE RUPTURA PARA LEITO DE 44 CM X 2,0 CM A 40 °C E 60 °C COM VAZÃO DE 3 ML/MIN

FORTE : LACAUT / UFPR

Observa-se que a forma da curva com as novas condições está condizente com a teoria. Não é possível, no entanto, observar a forma sigmoidal (S) para a curva. Isto significa que a concentração do fluido eluido não permanece constante por um determinado tempo antes de iniciar a forma S convencional da curva. Nos testes em batelada, para obtenção dos dados para as isotermas já foi constatado que não era possível a remoção total dos compostos sulfurados do diesel, mesmo em concentrações baixas, por exemplo, 20 mg/kg.

É possível observar que a curva de ruptura a 40 °C está ligeiramente mais inclinada que a curva a 60 °C. Isto significa que na temperatura menor o leito tende a saturar mais rápido. Na verdade este comportamento é observado entre 50 e 450 minutos, pois C/C_i atinge 0,90 no mesmo tempo praticamente nas duas temperaturas.

Na temperatura de 60 °C foi realizada a regeneração do leito utilizando tolueno. Um estudo da avaliação de diferentes líquidos para a regeneração é apresentado no item 4.8. Após a regeneração, o ensaio para obtenção de dados para uma nova curva de ruptura foi realizado. Foram coletadas no total dados para três curvas.

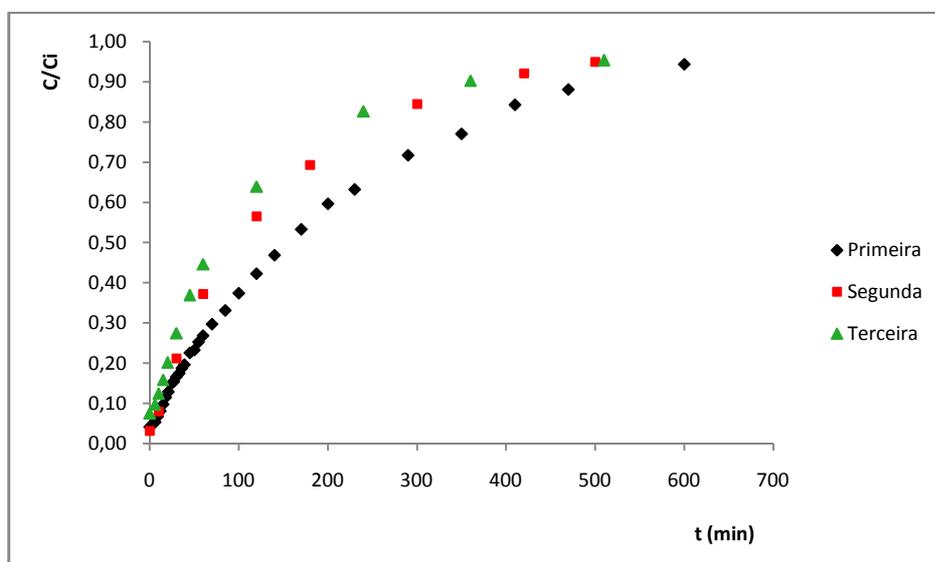


FIGURA 45 - CURVAS DE RUPTURA SUCESSIVAS PARA O ENXOFRE APÓS REGENERÇÃO COM TOLUENO
 FONTE : LACAUT / UFPR

A FIGURA 45 mostra as curvas de ruptura para os três ciclos de adsorção. A segunda e a terceira posteriores às regenerações por dessorção com o solvente tolueno. Na primeira adsorção foram coletadas amostras em intervalos de tempo

menores. Para minimizar o número de análise, para a segunda e terceira curvas foram coletadas amostras em intervalos de tempo maiores. Analisando a FIGURA 45 pode-se verificar uma alteração na inclinação das curvas ao longo dos três ciclos. Na primeira adsorção 50% de saturação da coluna acontece em 150 minutos, já para a terceira adsorção essa saturação acontece próximo dos 90 minutos. A saturação de 95% do leito na primeira corrida acontece em 600 minutos, na segunda e na terceira corridas ocorre em 500 minutos. O tempo de saturação de 95% da coluna foi 83% menor para terceira corrida de adsorção em relação a primeira.

4.7.3 Curvas de ruptura para o nitrogênio

O recurso utilizado de inundar a coluna com diesel S10 de baixa concentração de enxofre (10 mg/kg) para obtenção dos valores iniciais, não promoveu o mesmo resultado para os dados de nitrogênio. O diesel S10 continha 50 mg/kg de compostos nitrogenados e em função disso a forma inicial da curva de ruptura para o nitrogênio foi semelhante aquela para o enxofre mostrado na FIGURA 40. Passado o tempo inicial de cerca de 30 minutos, que era o tempo para o diesel S500 percolar pelo leito, a concentração cai ao valor mínimo de 0,1 C/Ci. A partir deste tempo a concentração de nitrogenados no diesel tratado aumenta proporcionalmente com o tempo. Na FIGURA 46 é possível observar esse comportamento, e, além disso, comparar o comportamento para os dois adsorvatos enxofre e nitrogênio. Ao final de 600 minutos, quando já havia saturação para o enxofre, o nitrogênio atingiu aproximadamente 50% da saturação do leito.

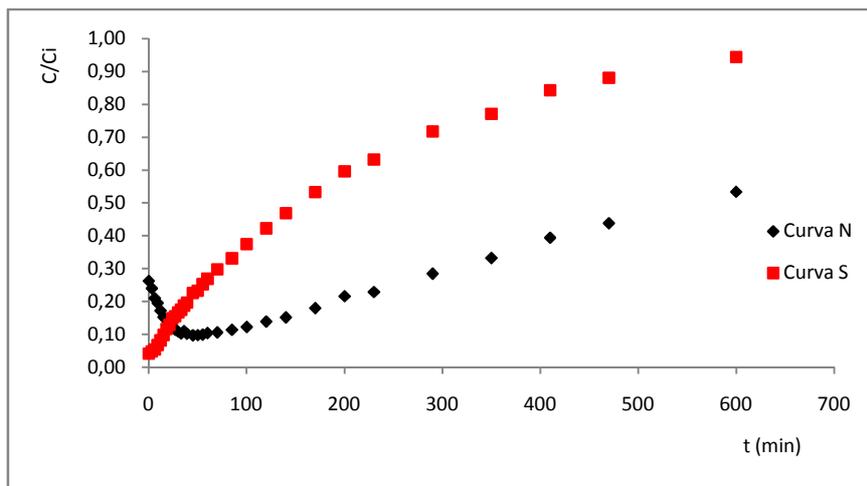


FIGURA 46 - CURVAS DE RUPTURA PARA ENXOFRE E PARA NITROGÊNIO
 FONTE : LACAUT / UFPR

A comparação entre as curvas de ruptura do nitrogênio e enxofre indicam que ocorre a saturação para os compostos de enxofre e não acontece para os nitrogenados. Este resultado foi obtido por Mariath (2014), onde para diferentes tipos de carvão ativado o tempo de saturação do leito foi de 500 minutos para enxofre e 1100 minutos para o nitrogênio.

Quando se comparam as três curvas de ruptura para o nitrogênio (FIGURA 47), do mesmo carvão submetido à regeneração por tolueno, observa-se que a regeneração foi eficiente, pois nos tempos abaixo de 50 minutos a capacidade adsortiva do leito é equivalente nas três curvas. Conforme o tempo passa, a saturação do leito acontece em tempos menores para a segunda e terceira corridas. Mesmo com a diminuição da capacidade adsortiva para os compostos nitrogenados o leito permanece eficiente. A capacidade adsortiva para cada uma das curvas foi calculado de acordo com procedimento descrito no item 4.7.4. Para a primeira corrida o valor foi 2,16 mg S/g CA, houve uma diminuição de cerca de 15% após a primeira regeneração (1,83 mg S/g CA) e uma diminuição de 50% após a segunda regeneração (1,20 mg S/g CA). Após a segunda regeneração no tempo de 510 minutos não havia ainda ocorrido a saturação completa (95%) do leito. A saturação nesse tempo era de 73% ($C/C_i = 0,73$).

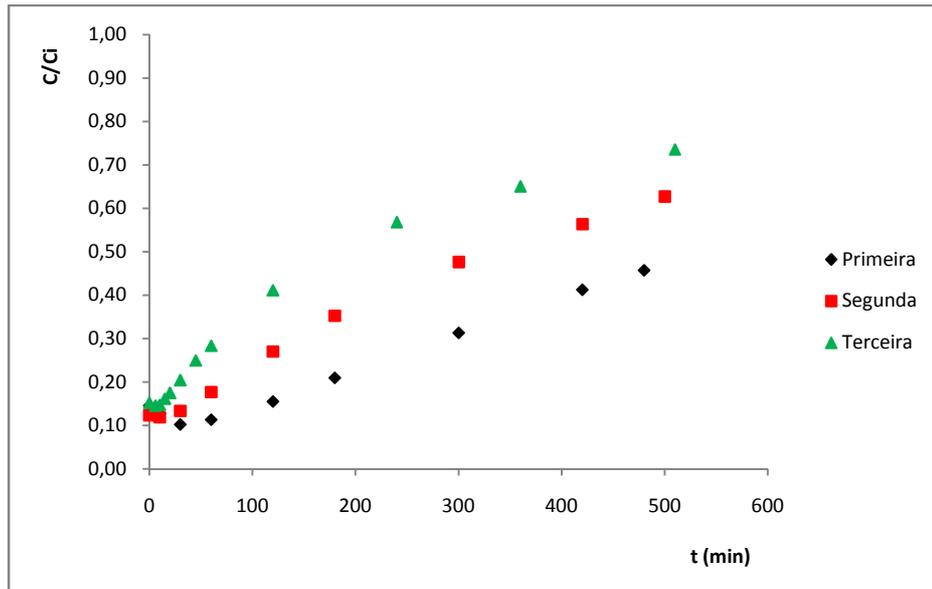


FIGURA 47 - CURVAS DE RUPTURA SUCESSIVAS PARA O NITROGÊNIO APÓS REGENERAÇÃO COM TOLUENO
 FONTE: LACAUT / UFPR

4.7.4 Cálculo da capacidade adsorptiva para o enxofre através da curva de ruptura

Para determinar a capacidade adsorptiva do adsorvente a partir da curva de ruptura, o total de enxofre presente no diesel depois da coluna foi calculado pela integração da área abaixo da curva. Conhecendo a concentração inicial de enxofre no diesel o valor adsorvido é obtido pela diferença entre a concentração na entrada e na saída.

Para exemplificar, é apresentado em seguida o cálculo para a curva de ruptura de uma das corridas (FIGURA 48), com leito de 44 cm de altura por 2 cm de diâmetro na temperatura de 60 °C. O tempo de saturação foi de 500 minutos e massa de carvão no leito de 59,4 g.

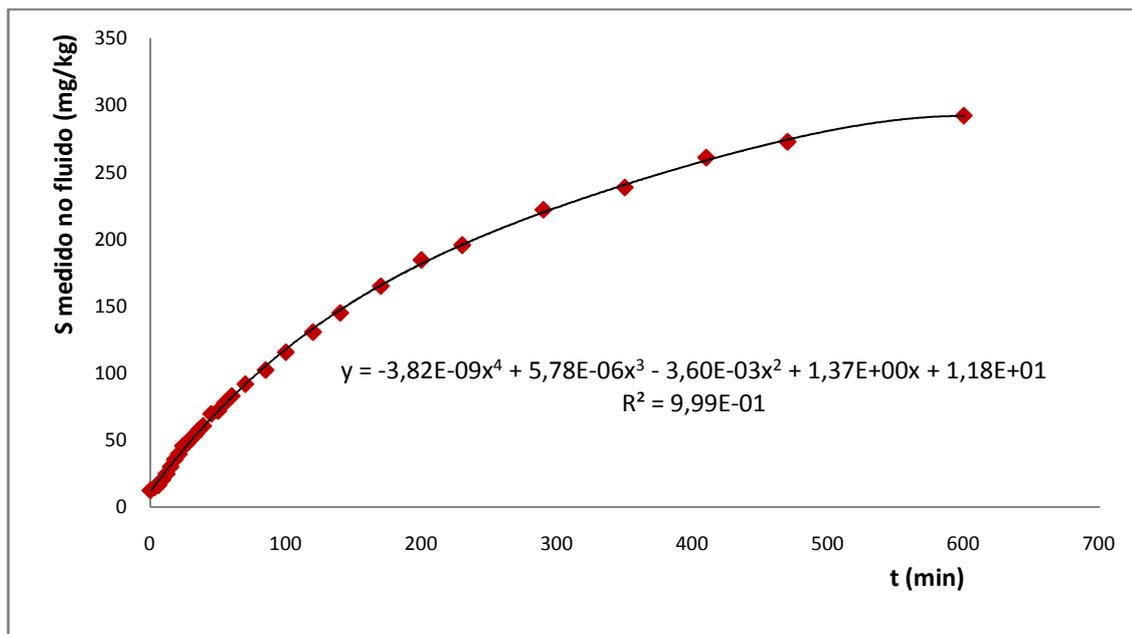


FIGURA 48 - AJUSTE POLINOMIAL PARA A CURVA DE RUPTURA A 60 °C
 FONTE: LACAUT / UFPR

Do ajuste polinomial, com programa Excel, obteve-se a Equação 29 que relaciona concentração de enxofre por tempo:

$$C = -3,82 \times 10^{-9}t^4 + 5,78 \times 10^{-6}t^3 - 3,60 \times 10^{-3}t^2 + 1,37t + 11,8 \quad (29)$$

Para C em mg/kg e t em minutos. Integrando a Equação 29 no intervalo de tempo de 500 minutos

$$\int_0^{500} (-3,82 \times 10^{-9}t^4 + 5,78 \times 10^{-6}t^3 - 3,60 \times 10^{-3}t^2 + 1,37t + 11,8) dt$$

$$C = 93643,1 \frac{mg}{kg} min$$

Portanto, a quantidade de enxofre não adsorvida que elui da coluna é dada por

$$S_{nads} = 93643,1 \frac{mg}{kg} min \times \frac{3ml}{min} \times 0,8358 \frac{g}{ml} \times 1 \frac{kg}{1000g}$$

$$S_{nads} = 234,80 mg$$

A quantidade de enxofre presente no diesel eluido da coluna se não houvesse adsorção, sabendo que a concentração inicial é 310,0 mg/kg, seria:

$$S_{total} = 310,0 \frac{mg}{kg} \times 500min \times 3 \frac{ml}{min} \times 0,8358 \frac{g}{ml} \times \frac{1kg}{1000g}$$

$$S_{total} = 388,65 mg$$

Portanto a quantidade de enxofre adsorvida no leito foi:

$$S_{ads} = S_{total} - S_{nads}$$

$$S_{ads} = 388,65 mg - 234,80 mg$$

$$S_{ads} = 153,85 mg$$

A capacidade adsortiva no leito com 59,4 g de carvão ativado impregnado foi:

$$Capacidade\ adsortiva = \frac{153,85 mg}{59,4 g CA} = 2,59 \frac{mgS}{g CA}$$

4.8 REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO

Para avaliar o tempo necessário de contato entre solvente e carvão, 10 amostras de 5 g de CAI foram expostas ao contato com 20 mL querosene. As amostras foram analisadas e resultado da quantidade de enxofre extraída pelo querosene em função do tempo é mostrado na FIGURA 49.

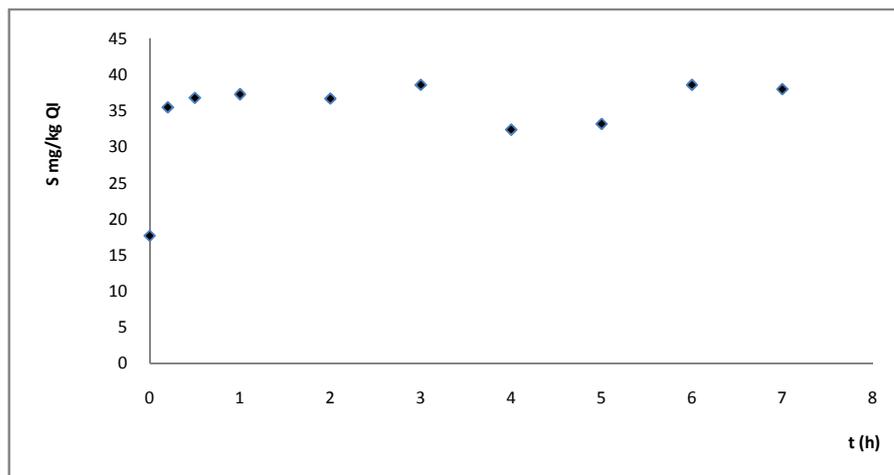


FIGURA 49 - DESSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS EM QI EM FUNÇÃO DO TEMPO
 FONTE: LACAUT/UFPR

Pelo gráfico mostrado na FIGURA 49, constata-se que algumas variações são observadas ao longo do tempo, entretanto, a quantidade de enxofre removida pelo querosene atinge valor máximo a partir de 1 hora de contato.

Para a continuidade da investigação com outros solventes foi escolhido o tempo de 24 horas de extração. A TABELA 28 traz os resultados e os desvios nas medidas para o ciclo adsorção dessorção para a extração com os solventes querosene iluminante (QI), gasolina C (GC) e ciclohexano (CiC6).

Analisando os desvios dos resultados, verifica-se que para algumas determinações eles foram expressivos. O motivo mais provável foi à dificuldade de retirada total do diesel aderido ao carvão entre uma etapa e outra.

Quando usado o QI como solvente, a primeira dessorção foi a mais eficiente com a retirada de 0,772 mg de enxofre por grama de carvão em média. Nas dessorções subsequentes o valor dessorvido foi menor. Já a partir da terceira dessorção os valores mantêm em torno de 0,35 mg S/g CA. Avaliando a capacidade de regeneração do adsorvente, verifica-se que o valor de enxofre retirado do diesel (adsorção), diminui a cada ciclo de forma gradual. Fazendo um cálculo aproximado de balanço de massa constata-se que a cada ciclo certa quantidade de enxofre fica retida no CA, mostrando que o processo de regeneração não é totalmente eficiente.

TABELA 28 - VALORES DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ENXOFRE PARA OS SOLVENTES QUEROSENE, GASOLINA E CICLOHÉXANO

ciclo	Querosene iluminante		Gasolina C		Ciclohexano	
	adsorção mg S/g CA	dessorção mg S/g CA	adsorção mg S/g CA	dessorção mg S/g CA	adsorção mg S/g CA	dessorção mg S/g CA
1°	-	0,772 ± 0,055	-	0,324 ± 0,051	-	0,078 ± 0,032
2°	0,799 ± 0,035	0,263 ± 0,016	0,490 ± 0,028	0,315 ± 0,182	0,580 ± 0,027	0,398 ± 0,114
3°	0,541 ± 0,052	0,350 ± 0,028	0,167 ± 0,019	0,450 ± 0,242	0,255 ± 0,020	0,501 ± 0,018
4°	0,276 ± 0,013	0,388 ± 0,031	1,145 ± 0,009	0,353 ± 0,042	0,999 ± 0,010	0,257 ± 0,028
5°	0,316 ± 0,065	0,371 ± 0,033	0,098 ± 0,085	0,501 ± 0,176	0,355 ± 0,029	0,263 ± 0,011
Total	2,715	2,144	1,900	1,943	2,189	1,497

FONTE: LACAUT / UFPR

Quando utilizada gasolina como solvente, observa-se valores dessorvidos variando durante os 5 ciclos. O valor encontra-se na média de 0,350 mg de enxofre por grama de carvão. Já na adsorção percebe-se perda de eficiência com diminuição da quantidade adsorvida ao longo dos ciclos.

O ciclohexano foi o solvente que retirou menor quantidade enxofre retido no carvão na soma dos 5 ciclos. Foram 1,497 mg contra 1,943 mg na gasolina e 2,144 mg para o querosene. A maior eficiência na regeneração com gasolina e querosene se deve ao fato desses solventes serem constituídos por vários tipos de hidrocarbonetos. Uma ampla faixa de tamanhos de moléculas e a presença de heteroátomos conferem maior afinidade com os compostos sulfurados retidos no carvão. Especificamente os compostos aromáticos da gasolina e querosene atraem com mais força os compostos sulfurados removidos do diesel pelo carvão ativado.

O carvão que foi regenerado com maior eficiência promoveu a maior adsorção de compostos de enxofre do diesel, 2,715 mg S/g CA regenerado usando o querosene.

Em relação aos mecanismos de dessorção, é de se esperar que além do estado de equilíbrio, outros fatores influenciam a retirada dos compostos de enxofre aderido ao CA impregnado. O solvente deveria ter uma força interativa maior com os compostos sulfurados do que é esta interação entre os compostos de enxofre e a superfície do carvão. Pode-se supor que moléculas sulfuradas que estejam aderidas por adsorção física podem ser retiradas pelo solvente, aquelas moléculas aderidas por adsorção química com forças de ligação mais fortes não são deslocadas para o solvente no processo de dessorção. Lin *et al.* (2011) compararam a força necessária para a quebra da ligação de compostos sulfurados com os sítios de diferentes adsorventes. Com seus resultados concluíram que a dessorção será mais eficiente quando menor for força atrativa enxofre-adsorvente.

TABELA 29 - VALORES DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO PARA OS SOLVENTES QUEROSENE, GASOLINA E CICLOHEXANO

ciclo	Querosene iluminante		Gasolina C		Cicloexano	
	adsorção mg N/g CA	dessorção mg N/g CA	adsorção mg N/g CA	dessorção mg N/g CA	adsorção mg N/g CA	dessorção mg N/g CA
1°	-	0,112 ± 0,007	-	0,0 ± 0,000	-	0,032 ± 0,019
2°	1,046 ± 0,009	0,014 ± 0,002	0,437 ± 0,021	0,184 ± 0,085	0,945 ± 0,009	0,066 ± 0,019
3°	0,954 ± 0,019	0,038 ± 0,004	0,780 ± 0,034	0,219 ± 0,036	0,795 ± 0,012	0,095 ± 0,014
4°	0,844 ± 0,012	0,054 ± 0,004	1,040 ± 0,061	0,0 ± 0,000	1,036 ± 0,005	0,040 ± 0,006
5°	0,770 ± 0,008	0,068 ± 0,004	0,746 ± 0,058	0,065 ± 0,057	0,790 ± 0,017	0,075 ± 0,021
Total	3,614	0,286	3,003	0,468	3,566	0,308

FONTE: LACAUT / UFPR

Comportamento semelhante aos compostos sulfurados foi observado para os compostos nitrogenados, com a diferença de que na adsorção a redução de desempenho é mais suave considerando que a capacidade adsortiva dos carvões é maior para os nitrogenados. A TABELA 29 traz os dados com os valores adsorvidos e desorvidos de nitrogênio para os três solventes.

Comparando a adsorção em vários ciclos para nitrogênio e enxofre (TABELAS 28 e 29) confirma-se que a capacidade adsortiva para os compostos de nitrogênio é maior que para os compostos sulfurados.

O tolueno foi avaliado como alternativa para a dessorção dos compostos sulfurados e nitrogenados retidos no carvão ativado impregnado. Han *et al.* (2014) utilizaram tolueno como solvente na regeneração de carvão ativado, e encontraram que a capacidade adsortiva foi mantida por mais ciclos de adsorção em comparação a outros métodos de recuperação.

TABELA 30 - VALORES DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO PARA O SOLVENTE TOLUENO

ciclo	adsorção mg S/g CA	dessorção mg S/g CA	adsorção mg N/g CA	dessorção mg N/g CA
1°	-	0,406 ± 0,036	-	0,061 ± 0,002
2°	0,957 ± 0,009	0,723 ± 0,065	0,902 ± 0,007	0,105 ± 0,008
3°	0,910 ± 0,011	0,838 ± 0,074	0,873 ± 0,001	0,138 ± 0,010
4°	1,167 ± 0,417	0,705 ± 0,085	0,864 ± 0,113	0,165 ± 0,008
5°	0,903 ± 0,169	-	0,708 ± 0,004	-
Total	3,937	2,672*	3,347	0,469*

* Soma de 4 ciclos de dessorção
 FONTE: LACAUT / UFPR

Apesar de ser considerado tóxico, o tolueno apresenta vantagens em relação a outros solventes. Possui uma estrutura química semelhante aos compostos de nitrogênio e enxofre de interesse, além de custo baixo e facilidade de separação das impurezas extraídas. A estrutura aromática do tolueno está presente nos compostos sulfurados (FIGURA 3) e aumenta o poder de solubilização dos compostos.

Comparando os resultados, é possível constatar que a quantidade de enxofre desorvida quando o tolueno (TABELA 30) foi usado como solvente foi superior aquela obtida com o querosene (TABELA 28), mesmo considerando que na desorção com o tolueno foram realizados 4 ciclos ao invés de 5 ciclos para o querosene. A soma da quantidade adsorvida no carvão após as regenerações para o tolueno foi superior em 45% em relação ao querosene. Han *et al.* (2014) obtiveram resultado semelhante quando comparando a capacidade de regeneração entre os solventes dimetilformamida e tolueno, o tolueno mostrou-se mais eficiente na remoção de dibenzotiofeno do carvão usado.

Para o nitrogênio (TABELA 30), a quantidade adsorvida no carvão regenerado foi um pouco maior quando querosene foi usado como solvente, apesar do tolueno ter retirado mais nitrogênio nas etapas de regeneração. No estudo de Han *et al.* (2014) os compostos nitrogenados carbazol e indol foram removidos do carvão com maior eficiência pelo solvente dimetilformamida do que pelo tolueno. Tem-se que considerar que nosso estudo foi realizado com diesel comercial, de composição química muitas vezes mais complexa que o sistema binário ou ternário avaliado por Han e colaboradores.

Os testes de batelada indicaram que o tolueno é um bom regenerador se comparado aos outros solventes usados: gasolina, querosene e cicloexano.

4.8.1 Regeneração da coluna de adsorção

Como indicado no item 4.7.1 uma coluna com leito de 44 cm de altura por 2 cm de diâmetro com porosidade de 0,38 foi usada para realizar os ensaios de curva de ruptura. Após a adsorção, foi avaliada a eficiência da regeneração frente a dois solventes, querosene e tolueno. Estes foram os dois solventes que apresentaram melhor desempenho nos teste em batelada. A alimentação dos solventes foi

realizada na mesma vazão que o diesel. Amostras do fluido extrator pós coluna foram coletadas em intervalos de tempo e analisados. A FIGURA 50 mostra o comportamento da dessorção para o tolueno ao longo do tempo.

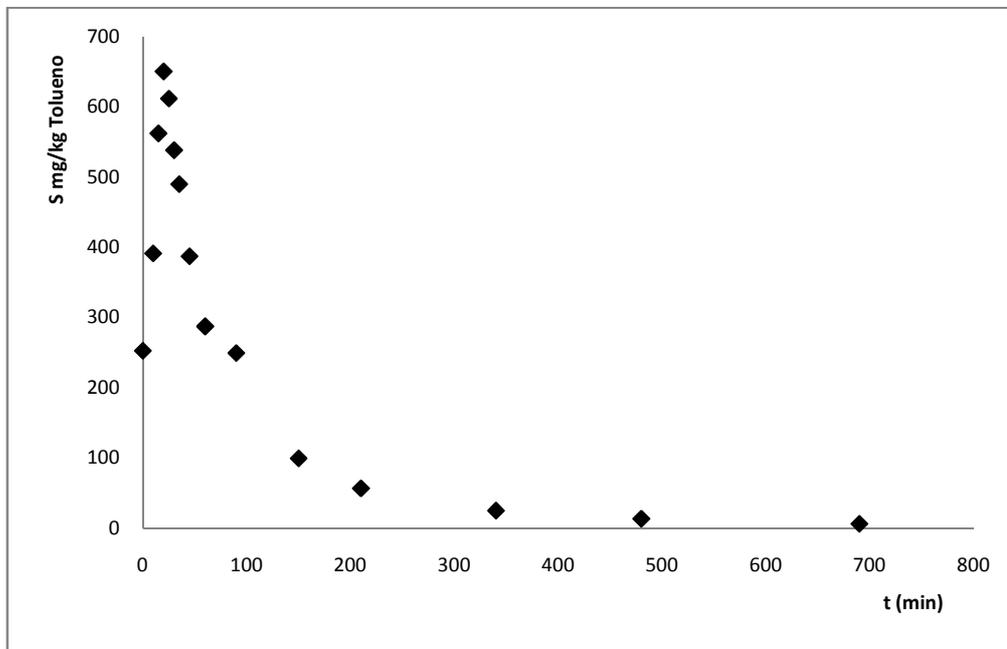


FIGURA 50 - CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE NO TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO APÓS DESSORÇÃO DA COLUNA DE LEITO DE CARVÃO ATIVADO
FONTE: LACAUT / UFPR

Observa-se pelos valores indicados no gráfico da FIGURA 50 que a primeira fração analisada de tolueno efluente da coluna apresenta um valor de 250 mg/kg de enxofre. Este aumenta até um valor máximo de 650 mg/kg e vai diminuindo ao longo do tempo. Possivelmente, isto acontece porque no início da regeneração existe ainda um resíduo de diesel no seio do leito, isso causa um efeito de diluição dos compostos dessorvidos. Passados 20 minutos, o diesel remanescente foi retirado e o fluido extrai o máximo de compostos de enxofre que estavam aderidos ao carvão. A taxa de dessorção é alta nos primeiros 200 minutos e diminui daí para frente. Passados 690 minutos a quantidade dessorvida é aproximadamente 6 mg/kg, ou seja, praticamente todo o enxofre aderido foi removido. O carvão está preparado para uma nova etapa de adsorção.

Na FIGURA 51 estão indicadas as curvas de ruptura para o enxofre depois da regeneração onde é possível comparar a eficiência da dessorção do tolueno com o querosene. Nas curvas de adsorção observa-se que a regeneração com o tolueno

foi mais eficiente. A capacidade adsortiva após a regeneração com tolueno foi 1,71 mg S/g CA e regeneração com querosene foi 1,04 mg S/g CA.

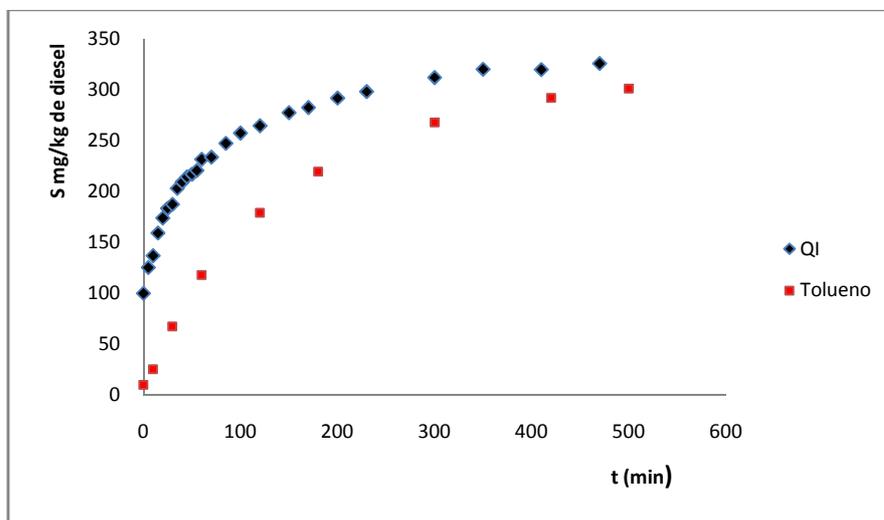


FIGURA 51 - CURVA DE RUPTURA PARA ENXOFRE APÓS REGENERAÇÃO COM TOLUENO E QUEROSENE
 FONTE: LACAUT / UFPR

O comportamento do carvão regenerado por 2 ciclos com tolueno frente a uma nova adsorção pode ser verificado nos itens 4.7.2 e 4.7.3. A FIGURA 45 apresenta o gráfico com três curvas de ruptura sucessivas para o mesmo adsorvente regenerado com tolueno. As capacidades adsortivas calculadas conforme procedimento descrito no item 4.7.4 foram: 2,59 mg S/g CA para primeira adsorção (carvão original); 2,13 mg S/g CA segunda adsorção e 1,71 mg S/g CA para a terceira adsorção. Com esses valores, observa-se que após a primeira regeneração a capacidade adsortiva foi 82,2% da capacidade inicial e que após a segunda regeneração a capacidade adsortiva foi 66,0 % da capacidade inicial.

4.9 RECUPERAÇÃO DO PALÁDIO

Devido ao alto custo do produto e também a preocupação com a questão envolvendo o descarte do material usado, foram estudadas maneiras de recuperar o paládio aderido ao carvão impregnado após o seu uso como adsorvente.

Após a otimização da concentração de cloreto de paládio para a impregnação, a quantidade de paládio aderida ao carvão era de 6% em massa, ou seja, 60 mg de paládio por grama de carvão ativado.

Foram usadas amostras de 5 g de carvão impregnado e realizadas extrações com 20 mL ácido clorídrico diluído em triplicata durante 10 ciclos. O resultado é mostrado na TABELA 31.

TABELA 31 - RESULTADO DA RECUPERAÇÃO DE PALÁDIO USANDO HCL 1,0 MOL. L⁻¹ COMO SOLVENTE EXTRATOR

Extração	Tempo de contato (h)	Paládio recuperado (mg)			
		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média
1	24	7,4	9,6	10,6	7,9
2	24	6,8	7,8	8,2	7,6
3	24	6,0	6,4	6,3	6,2
4	48	13,0	13,1	13,5	13,2
5	48	11,1	10,7	10,4	10,7
6	24	8,1	7,5	7,1	7,6
7	48	13,6	13,0	12,1	12,9
8	24	8,0	7,8	8,0	7,9
9	24	4,4	4,2	5,4	4,7
10	24	4,6	4,4	4,5	4,5
Total	312	83,2	84,4	86,2	84,6
Não Recuperado	-	216,8	215,6	213,8	215,4

FONTE: O AUTOR

O resultado mostrou que parte dos 300 mg originalmente aderida ao carvão, aproximadamente 28,2 % do paládio, foi recuperada. A maior parte de paládio ainda permaneceu aderida ao carvão.

Em função disso, alternativas de recuperação foram experimentadas: Extração por 20 dias seguidos (480 h) de contato; Extração com solução ácida na concentração de 37% (PA); Extração com solução mista de HCL e NaCl 1,0 mol.L⁻¹. Em todas as situações o volume de solvente foi de 20 mL. A presença do NaCl aumenta a concentração de Cl⁻ no meio favorecendo o deslocamento do equilíbrio em direção a formação do PdCl₂, demonstrado nas Equações 30, 31 e 32 . O resultado da recuperação por meio dessas técnicas está mostrado na TABELA 32.



TABELA 32 - RESULTADO DA RECUPERAÇÃO DE PALÁDIO USANDO TRÊS MÉTODOS ALTERNATIVOS DE EXTRAÇÃO

Solução	Tempo de contato (h)	Paládio recuperado (mg)			
		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média
HCl 1,0 mol.L ⁻¹	480	27,6	27,2	23,4	26,1
HCl 37 % (PA)	24	42,7	45,9	50,3	46,0
HCl 1,0 mol.L ⁻¹ + NaCl 1,0 mol.L ⁻¹	24	14,3	16,5	17,4	16,1

FONTE: O AUTOR

Os métodos experimentados, adição de NaCl e aumento da concentração de ácido, produziram melhores resultados (TABELA 32) quando comparados a extração com HCl 1,0 mol.L⁻¹ por 24 horas (TABELA 31). A presença do NaCl aumentou em torno de 50% a massa de paládio recuperado e o ácido PA recuperou perto de 350% mais paládio que o ácido 1,0 mol.L⁻¹ para um ciclo de 24 h de contato. No experimento com tempo de contato de 480 h o total de paládio recuperado foi menor que o mesmo tempo em extrações sucessivas. Na extração por ciclos mostrado na TABELA 31, ao final de 312 h foi recuperado 84,6 mg, já no experimento de 480 h (TABELA 32) foi recuperado 26,1 mg de paládio. Portanto, a extração por ciclos é mais eficiente, considerando que a cada ciclo uma nova solução de HCl é adicionada e assim aumentando a taxa de transferência de massa.

Buscando melhorar ainda mais a recuperação, carvão impregnado (CAI) e não impregnado (CA) foram calcinados em mufla. Esperava-se que todo material orgânico queimasse e restasse apenas o paládio junto com outros compostos inorgânicos presentes no CA, em pequena quantidade. As amostras de carvão não tiveram calcinação completa (FIGURA 52) a 800 °C ao final de 8 horas e a queima foi conduzida por mais tempo até 24 horas. A amostra de CA impregnado ficou com coloração marrom avermelhada característica da cor do sal cloreto de paládio usado na impregnação. Terminada a calcinação o teor de cinzas foi calculado e os valores

foram 9,48% para o CA e 9,60% para o CAI. Esta diferença no percentual de cinzas é devida, teoricamente, ao paládio aderido.

Uma massa de cerca de 0,5 g de material calcinado foi submetida à extração com 20 mL de HCl 1,0 mol.L⁻¹ e 20 mL HCl 37% por 24 horas, de modo a garantir que a quantidade total de paládio alimentado ao sistema fosse de 300 mg. Foi obtido 138 mg de Pd da extração com HCL 37% e 0,72 mg de Pd com HCl 1,0 mol.L⁻¹.



FIGURA 52 - CARVÕES CA E CAI SUBMETIDOS A CALCINAÇÃO A 800 °C
FONTE: O AUTOR

Com objetivo de aumentar a superfície de contato entre o líquido extrator e o paládio aderido, certa quantidade de carvão impregnado foi triturado em almofariz e em seguida submetido a extração sobre as mesmas condições que os testes anteriores. Para o carvão triturado a quantidade de paládio recuperada foi cerca de 37% maior comparada ao carvão na forma granulada original.

A recuperação do paládio, a partir do CAI calcinado, utilizando como líquido extrator HCl 37%, foi o método que apresentou maior eficiência. Foram recuperados 46% do paládio aderido em uma única extração.

Foi realizada uma segunda extração no mesmo material CAI, buscando recuperar mais paládio. A quantidade recuperada foi menor que 1 mg. Portanto, a segunda extração da amostra calcinada não conseguiu extrair mais paládio.

4.10 RECUPERAÇÃO DO SOLVENTE DE REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O tolueno usado como solvente de regeneração na coluna de leito fixo totalizava um volume aproximado de 1800 mL. Além dos compostos sulfurados e nitrogenados, encontravam-se presentes no tolueno todos os outros compostos presentes no diesel. Isso aconteceu porque uma quantidade de diesel ficou aderida no carvão do leito e foi arrastada quando realizada a dessorção.

Com o objetivo de minimizar a quantidade de material residual, assim diminuindo o impacto ambiental, um experimento de recuperação do solvente tolueno utilizado como fluido regenerador foi conduzido. Considerando que a volatilidade do tolueno é menor que os compostos do diesel, a destilação foi a operação unitária avaliada. Foi montado um equipamento de destilação fracionada (FIGURA 53) com coluna de fracionamento de 40 cm. A coluna foi montada sob um balão de fundo redondo de 500 mL e o aquecimento promovido por manta de 500 mL. O resfriamento do vapor de solvente foi realizado por água utilizando uma bomba de aquário de pressão 2 mca para promover a circulação.



FIGURA 53 - EQUIPAMENTO DE DESTILAÇÃO FRACIONADA UTILIZADO NA RECUPERAÇÃO DO TOLUENO
FONTE: LACAUT / UFPR

A composição inicial do líquido de alimentação era de 168 mg/kg de enxofre, o destilado apresentou teor de enxofre 2 mg/kg e o fundo da destilação continha 4134 mg/kg de enxofre.

A quantidade de nitrogênio no fluido antes da destilação era de 74 mg/kg. O destilado continha em torno de 3 mg/kg de nitrogênio e o fundo da destilação concentrou 1336 mg/kg. Para confirmar a efetiva purificação do tolueno foram realizadas análises cromatográficas das três correntes.

O resultado da cromatografia mostra que a separação foi eficiente, pois o destilado é composto apenas por tolueno puro, enquanto que os outros componentes ficaram no fundo da destilação (FIGURA 54 e FIGURA 55). A quantidade de recuperação de tolueno foi de 90% restando 10% de resíduo de fundo.

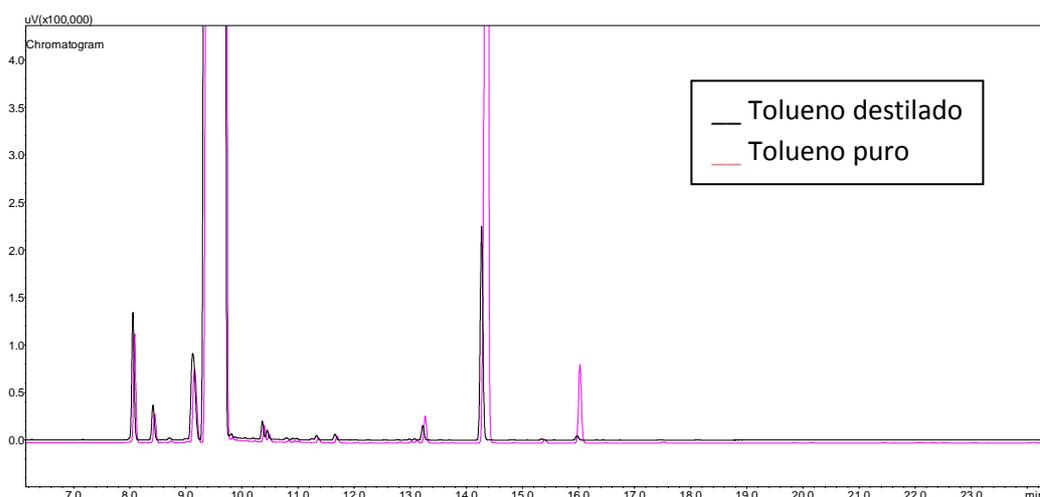


FIGURA 54 - CROMATOGRAMA DO TOLUENO PURO E TOLUENO DESTILADO
FONTE: LACAUT/UFPR

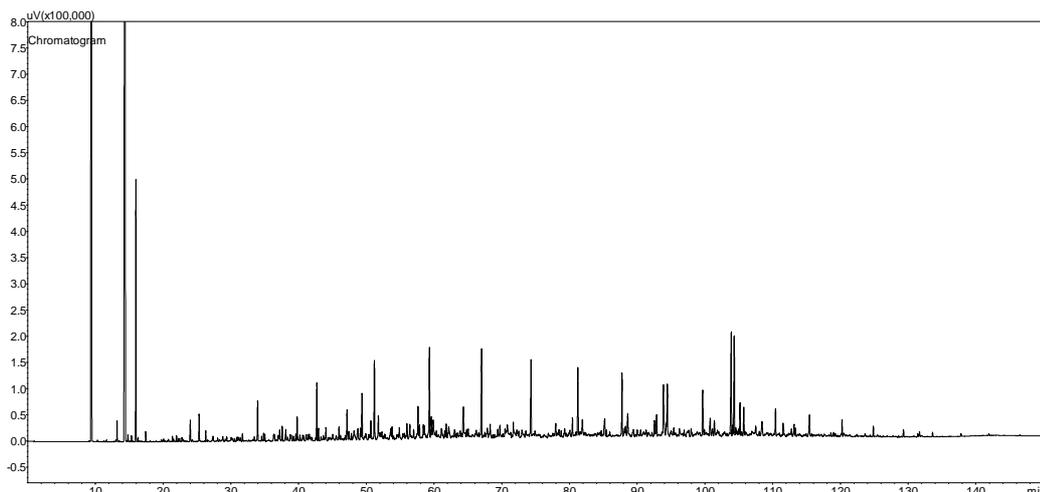


FIGURA 55 - CROMATOGRAMA DO FUNDO DA DESTILAÇÃO
 FONTE: LACAUT/UFPR

4.11 MODIFICAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS POR OXIDAÇÃO ÁCIDA

Um estudo comparativo entre diferentes maneiras de modificar a superfície dos carvões foi realizado. Foram realizadas modificações por impregnação com cloreto de paládio e oxidação promovida através do contato com os ácidos nítrico, clorídrico e sulfúrico na concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Os volumes, massas, agitação e tempos de contato envolvidos foram os mesmos aplicados no procedimento na impregnação com cloreto de paládio.

Foram determinados a quantidade de grupos ácidos e básicos antes e depois dos tratamentos pelo método de Boehm (BOEHM, 1994).

Os resultados da quantificação dos grupos básicos e ácidos presentes na superfície das amostras de carvão comercial (antes de qualquer tratamento) são apresentados na TABELA 33. Observa-se que existe maior quantidade de grupos básicos nos adsorventes produzidos a partir de madeira de pinos em comparação a carvões que possuem como matriz a casca de coco de babaçu. A amostra CAC3, derivada da casca de coco, apresenta maior quantidade de grupos ácidos frente às outras amostras testadas, é de se esperar que tal característica promova uma maior adsorção de compostos de enxofre do diesel.

TABELA 33 - QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS SUPERFICIAIS DAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Adsorvente	Grupos Básicos (mEq.g ⁻¹) (mEq/g de carvão)	Grupos Ácidos (mEq.g ⁻¹) (mEq/g de carvão)
CAC1	0,48	0,39
CAC2	0,40	0,39
CAC3	0,58	0,55
CAP4	0,96	0,39
CAP5	0,82	0,46

FONTE : LACAUT / UFPR

A TABELA 34 apresenta os resultados da quantificação de grupos ácidos e básicos superficiais para as amostras de carvão após a impregnação com cloreto de paládio. A primeira observação que pode ser feita é que após a impregnação, ocorre significativa redução da quantidade de grupos básicos superficiais das amostras em relação ao observado nas amostras em que não houve tratamento. Esta redução foi de 45% para a amostra CAC2 e maior que 80% para os outros carvões. Pode-se constatar também um aumento na quantidade de sítios ácidos. Após a impregnação, a amostra CAP4 apresentou um aumento de mais de quatro vezes em sua maior quantidade de sítios ácidos superficiais. As outras amostras apresentaram aumento de grupos ácidos na ordem de três a quatro vezes o valor inicial.

TABELA 34 - QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS SUPERFICIAIS DAS AMOSTRAS DE CARVÃO IMPREGNADAS COM PdCl₂

Adsorvente	Grupos Básicos (mEq.g ⁻¹)	Grupos Ácidos (mEq.g ⁻¹)
CAC1	0,09	1,54
CAC2	0,22	1,68
CAC3	0,06	1,72
CAP4	0,09	1,81
CAP5	0,16	1,74

FONTE : LACAUT / UFPR

Além da determinação dos sítios ácidos e básicos em uma das amostras foi realizado o ensaio de Ponto de Carga Zero (PCZ), que é uma determinação relativa a acidez ou basicidade do carvão. O PCZ é o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. Em pH abaixo do PCZ, cargas positivas vão se formando na

superfície devido à protonação dos grupos básicos e ácidos, enfraquecendo as interações com o substrato e aumentando a afinidade com o solvente, se o pH for maior que o PCZ estará carregado negativamente. Assim, os carvões ácidos têm um PCZ menor do que 7, enquanto que os básicos têm um PCZ maior do que 7 (DAIFULLAH *et al.*, 2007). A análise de PCZ foi realizada para a amostra CAC3 impregnado com cloreto de paládio. A FIGURA 56 mostra os valores de pH quando porções da amostra foram colocadas em contato com soluções de pH que variavam de 2 a 13. O valor onde o pH manteve-se praticamente constante após o período de contato (PCZ) foi 9,8.

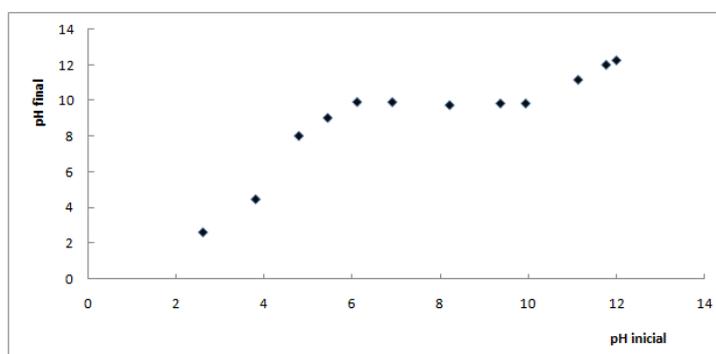


FIGURA 56 - PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) PARA A AMOSTRA CAC3 IMPREGNADO
 FONTE: LACAUT / UFPR

Para realizar a modificação das superfícies dos carvões por oxidação ácida foram escolhidas as amostras CAC2 e CAC3. O motivo foi que estas duas amostras apresentaram valores altos para o índice de iodo e teor de melaço, como mostrado na TABELA 11. Os resultados da quantificação dos sítios básicos e ácidos após a oxidação são apresentados na TABELA 35. Verifica-se que não houve um aumento de sítios ácidos para o CA oxidado com ácido clorídrico e nítrico na mesma magnitude que quando submetido a impregnação com paládio. No entanto, a oxidação com ácido nítrico apresenta um aumento aproximado de duas vezes o número dos grupos ácidos superficiais da amostra de carvão ativado CAC2. É verificada uma diminuição na quantidade de grupos básicos para o tratamento com os três ácidos.

TABELA 35 – QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS E BÁSICOS APÓS AS MODIFICAÇÕES

Tratamento	Grupos Básicos (mEq.g ⁻¹)		Grupos Ácidos (mEq.g ⁻¹)	
	CAC 2	CAC 3	CAC 2	CAC 3
Oxidação com HCl 1,0 mol.L ⁻¹	0,16	0,07	0,54	0,58
Oxidação com HNO ₃ 1,0 mol.L ⁻¹	0,06	0,00	0,90	1,19
Oxidação com H ₂ SO ₄ 1,0 mol.L ⁻¹	0,00	0,00	1,79	2,00
Impregnado com PdCl ₂ 40 g/L	0,22	0,06	1,68	1,72

FONTE: LACAUT / UFPR

A oxidação com H₂SO₄ provocou um aumento de praticamente duas vezes o número de sítios ácidos em relação à oxidação com o ácido nítrico. Possivelmente a causa para este resultado é a presença de um segundo hidrogênio ionizável no ácido sulfúrico.

Há de se considerar que a solução de impregnação de cloreto de paládio encontrava-se em meio ácido, logo é de se esperar que o aumento dos grupos ácidos depois da impregnação também seja influenciado pela acidez do meio e não apenas pelo paládio aderido a superfície do carvão.

Para avaliar se o aumento de grupos ácidos promoveria um aumento da capacidade adsorviva dos carvões para compostos de enxofre e nitrogênio, ensaios de adsorção foram realizados. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos para amostras de carvões não modificados.

A TABELA 36 mostra a quantidade de enxofre adsorvida do diesel comercial tipo A S500, pelos diferentes adsorventes modificados e não modificados (comercial).

TABELA 36 – MASSA DE ENXOFRE ADSORVIDA PELAS AMOSTRAS COMERCIAL E MODIFICADAS DE CARVÃO CAC2 E CAC3

Adsorvente	mg S ads/g carvão				
	Comercial	Oxidado HCl	Oxidado HNO ₃	Oxidado H ₂ SO ₄	Impregnado
CAC2	0,47	0,53	0,57	0,51	0,88
CAC3	0,66	0,70	0,80	0,72	1,64

FONTE: LACAUT / UFPR

O carvão ativado comercial CAC3 foi o que apresentou melhor desempenho para remoção de enxofre, justamente aquele que apresenta maior número de grupos ácidos superficiais. Isso mostra que a remoção de enxofre é favorecida pela presença de superfície preferencialmente ácida, como constatado no trabalho de Zhou *et al.* (2009) e Ania *et al.* (2009).

Como os carvões CAC são oriundos de um mesmo processo com mesma matéria prima e mesmas condições de ativação, a observação de diferenças na quantidade de grupos ácidos e básicos deve estar relacionada à área superficial disponibilizada pela amostra de carvão ativado. A amostra CAC3 que possui maior quantidade de grupos ácidos superficiais apresenta também a maior área BET. Esta observação parece natural, uma vez que, com uma maior área exposta, a formação de grupamentos com oxigênio na superfície do carvão devido a processos oxidantes deve ser mais favorável.

A oxidação das amostras CAC2 e CAC3 com soluções ácidas de HCl, HNO₃ e H₂SO₄ aumentou a capacidade adsortiva para compostos de enxofre. O carvão CAC3 apresentou-se mais susceptível ao processo de oxidação com ácidos, novamente devendo estar este fato relacionado ao aumento da área superficial disponível. Verifica-se que as amostras de carvão oxidadas com ácido sulfúrico possuem maior acidez superficial que aquelas oxidadas com ácido nítrico, porém as amostras expostas a ácido nítrico adsorveram maior quantidade de compostos com enxofre. A impregnação dos carvões com cloreto de paládio levou uma significativa melhora na sua capacidade de remoção de compostos de enxofre do diesel. Segundo os estudos de Bedia *et al.* (2010), o paládio é fisicamente adsorvido na superfície do carvão ficando no estado de oxidação 2+ (Pd²⁺) e atuando como um eletrófilo. Desta forma, o paládio aumenta a acidez superficial do carvão. É importante salientar também que o número de grupos ácidos superficiais apresentados pelas amostras CAC2 e CAC3 impregnadas com paládio é menor que a das mesmas amostras oxidadas com ácido sulfúrico, porém a impregnação é mais eficiente na remoção de enxofre. Este fato mostra que a presença do paládio na superfície do carvão colabora de forma significativa e atua conjuntamente com os grupamentos ácidos na interação com os compostos sulfurados.

A adsorção de compostos nitrogenados nas amostras de carvão ativado comercial e modificados são indicados na TABELA 37.

TABELA 37 – MASSA DE NITROGENADOS ADSORVIDA PELAS AMOSTRAS COMERCIAL E MODIFICADAS DE CARVÃO CAC2 E CAC3

Adsorvente	mg N ads/g carvão				
	Comercial	Oxidado HCl	Oxidado HNO ₃	Oxidado H ₂ SO ₄	Impregnado
CAC 2	0,55	0,55	0,59	0,70	0,84
CAC 3	0,67	0,62	0,63	0,74	0,99

FONTE: LACAUT / UFPR

O carvão modificado por impregnação com paládio apresentou melhor desempenho para retirar compostos nitrogenados presentes no diesel S500 comercial. Dentre eles o CAC3 foi o carvão oriundo de casca de coco com maior valor de nitrogênio adsorvido. Isto é válido para os CAs modificados por oxidação com H₂SO₄ e impregnação. O tratamento com HCl e HNO₃ não caracterizou em aumento da capacidade adsortiva. O comportamento do CAC2 e CAC3 foram equivalentes para tratamento com HCl e HNO₃.

TABELA 38 – MASSA DE ENXOFRE E NITROGÊNIO ADSORVIDA PELAS DIFERENTES AMOSTRAS DE CARVÃO COMERCIAL E IMPREGNADAS

Adsorvente	mg S ads/g carvão		mg N ads/g carvão	
	Comercial	Impregnado PdCl ₂	Comercial	Impregnado PdCl ₂
CAC1	0,46	0,85	0,53	0,78
CAC2	0,47	0,88	0,55	0,84
CAC3	0,66	1,64	0,67	0,99
CAP4	0,45	0,85	0,56	0,86
CAP5	0,50	1,08	0,58	0,89

FONTE: LACAUT / UFPR

Dos resultados apresentados na TABELA 38, é possível constatar que os carvões oriundos de madeira de pinus, CAP4 e CAP5, apresentaram desempenhos adsortivos semelhantes entre os dois adsorventes, antes e depois do tratamento de impregnação. A impregnação aumentou a capacidade adsortiva para enxofre e também nitrogênio.

As amostras provenientes da madeira de pinus apresentaram correlação idêntica, maiores áreas superficiais estão ligadas a maior quantidade de grupos ácidos que, por sua vez, promovem maior remoção de compostos com átomos de enxofre. A amostra CAP5 foi a que apresentou maior capacidade de remoção de enxofre.

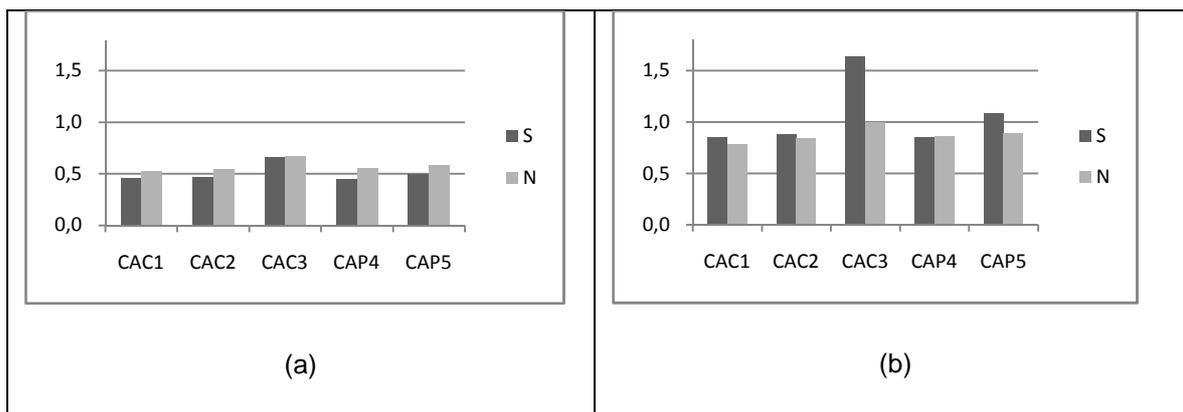


FIGURA 57 - EFEITO DA IMPREGNAÇÃO COM PdCl_2 NA CAPACIDADE ADSORTIVA: (A) CA COMERCIAL E (B) CA IMPREGNADO
 FONTE: LACAUT / UFPR

A comparação entre os valores adsorvidos no CA comercial e no CA impregnado, representada no gráfico da FIGURA 57 mostra que apesar da impregnação aumentar a capacidade adsortiva de todos os tipos de carvão, para o CAC3 o efeito foi mais pronunciado. Vale destacar também que o CAC3 foi a amostra que apresentou a maior diferença entre a capacidade adsortiva de compostos sulfurados em relação aos nitrogenados, a capacidade para adsorver compostos de enxofre é quase duas vezes maior que a capacidade de adsorver compostos de nitrogênio.

Comparando os resultados de adsorção de nitrogenados e sulfurados (TABELA 39), verifica-se que houve aumento da capacidade adsortiva para os sulfurados, quando os carvões foram tratados com ácido clorídrico e ácido nítrico. O mesmo não aconteceu em relação aos compostos nitrogenados. Este resultado sugere que a adsorção de compostos de enxofre é mais favorecida pela presença de sítios ácidos em comparação a adsorção de compostos de nitrogênio. Outra constatação é que a presença do elemento paládio na superfície do carvão favorece a adsorção dos nitrogenados para todos os tipos de adsorventes (TABELA 38). Tais propriedades podem ser exploradas na produção de adsorventes seletivos ao enxofre ou ao nitrogênio.

TABELA 39 - QUANTIFICAÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO ADSORVIDO DO DIESEL COMERCIAL EM FUNÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE TRATAMENTO PARA O CAC3

Tratamento	S adsorvido %	S adsorvido mg S/g CA	N adsorvido %	N adsorvido mg N/g CA
Carvão ativado	25,68	0,66	61,47	0,67
Oxidado HCl	26,86	0,70	67,48	0,62
Oxidado HNO ₃	31,71	0,80	68,11	0,63
Oxidado H ₂ SO ₄	26,47	0,72	79,13	0,74
Impregnado PdCl ₂	64,70	1,64	86,51	0,99

FONTE: LACAUT / UFPR

Segundo Koriakin *et al.* (2010), os catalisadores usados no processo HDS apresentam uma maior habilidade de adsorverem compostos nitrogenados quando comparados aos derivados tiofênicos aromáticos. Além disso, a reação de desnitração (HDN) é uma reação mais difícil e mais lenta que a HDS, assim os resíduos de compostos nitrogenados permanecem nos sítios ativos do catalisador competindo ou inutilizando sítios reativos para as moléculas de compostos sulfurados.

Assim, se a adsorção por carvão ativado comercial ou modificado, for capaz de reduzir a quantidade de compostos de nitrogênio na carga do reator de HDS, haverá um aumento na produtividade e conseqüente redução de custos na produção de diesel com baixos teores de enxofre.

5 CONCLUSÃO

A adsorção em carvão ativado, impregnado com paládio, foi a alternativa para a dessulfurização do diesel comercial investigada neste trabalho. As condições adequadas de concentração e tipo de solvente das soluções de paládio para a impregnação foram obtidas em testes de batelada, com variação de temperatura e agitação, seguida da avaliação da eficiência na adsorção. Obteve-se como resultado que é necessário utilizar solução ácida, sendo que quanto maior a concentração do ácido maior será a solubilização. Este fato se deve à formação e estabilidade de diferentes complexos entre Pd^+ e Cl^- , em função do pH, como indicado pelo deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ observado nos espectros de UV-VIS. O valor ótimo encontrado no estudo para a solução de cloreto de paládio foi de 40 g/L em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹.

As análises de cromatografia dos óleos diesel comercializados no Brasil, com diferentes teores de enxofre mostraram que eles apresentam composições químicas diferentes. Estas diferenças podem promover interações particulares entre diesel e adsorvente durante o processo de adsorção.

Os resultados de caracterização, dos carvões ativados comerciais, mostraram que a amostra CAC3 foi aquela que apresentou maior área superficial e maior área de microporo. Este carvão foi aquele que apresentou maior capacidade para adsorver tanto moléculas pequenas quanto moléculas grandes nos testes de índice de iodo e índice de melação. Em função destes, e dos resultados obtidos nos testes preliminares de adsorção de compostos sulfurados, o CAC3 foi carvão escolhido para o desenvolvimento do estudo.

As imagens de micrografia mostraram que carvão ativado apresenta superfície bastante heterogênea com canais e poros de tamanhos variados. O paládio impregnado ficou aderido de forma aleatória à superfície do carvão, não sendo observada obstrução dos poros. Não foi possível identificar, com segurança, o estado de oxidação do paládio aderido, mas a presença de paládio e cloro num mesmo ponto da amostra analisado por EDS indica que o paládio encontra-se na forma Pd^{2+} .

As isotermas de Freundlich e Langmuir representaram bem as condições de equilíbrio do processo de adsorção de enxofre nas temperaturas de 40 °C e 60 °C.

Para o modelo de Freundlich obteve-se o melhor coeficiente de correlação enquanto que para o modelo Lagmuir foram obtidos os menores erros em relação aos dados experimentais. Os resultados sugerem que o processo de adsorção acontece em mais de uma camada e que tanto adsorção física quanto adsorção química está acontecendo.

Como a adsorção de compostos nitrogenados foi mais bem ajustada pelo modelo de Temkin, conclui-se que o calor de adsorção, de todas as moléculas que recobrem o adsorvente, diminui linearmente em função do recobrimento devido à interações adsorvato-adsorvato e adsorvato-adsorvente.

Considerando os fenômenos de difusividade, a adsorção de compostos de enxofre, do diesel comercial, teve sua cinética governada pela etapa de adsorção. Após 600 minutos, o equilíbrio é atingido e o modelo cinético de pseudo segunda ordem representa melhor o fenômeno de adsorção.

Os resultados nos testes das isotermas, da cinética e das curvas de ruptura indicaram que não ocorre a remoção total de compostos de enxofre do diesel sob as condições avaliadas. Da quantidade inicial de enxofre, em torno de 5% permanecem no diesel. Essa limitação se deve, possivelmente, pela competição entre os compostos sulfurados e outros compostos aromáticos presentes. Como consequência, as curvas de ruptura não exibiram a forma típica de S e apresentaram uma ampla faixa na zona de adsorção. A saturação de 90% da coluna para compostos de enxofre foi atingida em aproximadamente 500 minutos.

A saturação da coluna em leito fixo acontece em um tempo, aproximadamente, duas vezes maior para os compostos de nitrogênio do que para os compostos de enxofre. Isso se deve ao fato da concentração inicial no diesel S500, ser de 320 ppm de enxofre e de 150 ppm de nitrogênio. Portanto, é possível tratar um volume duas vezes maior de diesel quando o objetivo for retirar compostos nitrogenados.

A capacidade adsortiva do carvão impregnado, nos testes em coluna, foi em média 2,5 mg de enxofre por grama de adsorvente. Com um quilograma de adsorvente, considerando remoção completa, pode-se tratar 8,3 L do diesel com 320 ppm de enxofre ou 16,6 L com 150 ppm de nitrogênio. Para purificar um diesel S50 até diesel S10 seria possível tratar 62,5 L de combustível.

A modificação do carvão, por oxidação, aumentou a capacidade adsortiva do enxofre, em 30%, quando ácido nítrico foi usado como oxidante. Apesar do aumento

não ser tão expressivo, quanto o tratamento por impregnação, o custo de fabricação desse adsorvente é significativamente menor. Além disso, foi constatado que é possível produzir carvões ativados com certa seletividade na adsorção de enxofre ou nitrogênio.

A regeneração química, do carvão ativado, foi cerca de 60% mais eficiente quando tolueno foi usado como agente dessorvedor, em comparação com o uso do querosene. As capacidades adsorptivas apresentaram queda ao longo de uma sequência de adsorção e dessorção, tanto em batelada quanto em coluna.

Após a primeira regeneração com tolueno a capacidade adsorptiva manteve-se em 82,2% da capacidade inicial, e após a segunda regeneração, a capacidade adsorptiva foi 66,0 % da capacidade inicial.

O tolueno, contaminado com compostos sulfurados e nitrogenados, utilizado na dessorção foi eficientemente recuperado por destilação fracionada. A análise cromatográfica mostrou que os contaminantes eram o produto de fundo da destilação, representando cerca de 10% do volume inicial. O destilado isento de contaminantes pode ser reutilizado na dessorção.

O paládio, aderido ao carvão impregnado, foi recuperado em 30%, quando extrações sucessivas foram realizadas utilizando HCl 1,0 mol.L⁻¹ como solvente. A adição consecutiva de NaCl dobrou a quantidade de paládio removida para um tempo de contato de 24 h. A melhor condição de recuperação, foi quando utilizou-se HCl PA sobre carvão impregnado calcinado em mufla, a remoção foi de 46% de paládio.

Os resultados, obtidos neste trabalho, são considerados animadores do ponto de vista tecnológico e promissores quanto à aplicação industrial. A adsorção poderia ser uma etapa auxiliar no processo de hidrodessulfurização catalítica convencional. Com isso, haveria redução nos custos operacionais e de implementação de novas unidades com remoção de enxofre para atender as atuais especificações do diesel.

6 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de continuidade do trabalho seguem algumas linhas de investigação.

Na análise do carvão após a impregnação não foi possível identificar o estado de oxidação do paládio aderido. A forma do metal aderido pode influenciar o processo de adsorção. Uma possibilidade é realizar a redução do paládio após a impregnação onde o Pd^{2+} seria levado ao estado de oxidação zero utilizando fluxo de hidrogênio.

Investigar a alteração da estrutura porosa do carvão após cada ciclo de regeneração e adsorção. A análise de B.E.T. indicaria a obstrução ou desobstrução dos poros úteis para a adsorção.

Realizar testes de recuperação de paládio usando uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico.

A partir dos dados experimentais de adsorção em coluna realizar a modelagem e simulação das curvas de ruptura.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M. A.; RAHMAN, N. K. **Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon.** Chemical Engineering Journal. v.170, p.154-16, 2011.

ALVES, C. C. O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola.** 209f. Tese de Doutorado - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte 2012.

ANIA, C. O.; BANDOZ, T. J. **Adsorption of dibenzothiophene from liquid phase by activated carbon.** American Chemical Society Proceedings. Fuel. v.88, p.1975-1982, 2009.

ASTM D 86 - Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.

ASTM D 93 - Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester.

ASTM D 97 - Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products.

ASTM D 445 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).

ASTM D 1500 - Standard Test Method for Astm Color of Petroleum Products (ASTM color scale).

ASTM D 1796 - Standard Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)

ASTM D 2500 - Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products.

ASTM D 4052 - Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.

ASTM D 5453 - Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence.

ASTM D 6371 - Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels

ASTM D 6890 - Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber.

BEDIA, J.; ROSAS, J. M.; RODRÍGUES-MIRASOL, J.; CORDERO, T. **Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation.** Applied Catalysis B: Environmental. v.94, p.8-18, 2010.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. N. **A overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications.** Chemical Engineering Journal. v.219, p.499-511, 2013.

BOEHM, H. P. **Some aspects of the surface chemistry of carbons blacks and other carbons.** Carbon v.32 n.5, p.759-769, 1994.

BONFÁ, M. H. P. **Diesel S10: Impacto sobre o rendimento do parque de refino brasileiro em 2020 e propostas mitigadoras.** 143f. Dissertação de Mestrado – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

BRIGGS, D. N.; BONG, G.; LEONG, E.; OEI, K.; LESTARI, G.; BELL, A. T. **Effects of support composition and pretreatment on the activity and selectivity of carbon-supported PdCu_nCl_x catalysts for the synthesis of diethyl carbonate.** Journal of Catalysis v.276, p.215-228, 2010.

CARDOSO, A. A.; FRANCO, A. **Reações de enxofre de importância ambiental.** Química Nova na Escola v.15, 2002.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna.** 115f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2011.

CASTELLAN, GILBERT WILLIAN. **Fundamentos de Físico-química.** Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2011.

CERÁVOLO, R. A. **Avaliação da capacidade adsorptiva de compostos sulfurados do óleo diesel em carvão ativado comercial.** 159f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2012.

CETESB. Ficha de Informação Toxicológica. Disponível em:
http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/dioxido_de_enxofre.pdf.
Acessado em 26/04/14

DENYES, M. J.; RUTTER, A.; ZEEB, B. A.; **In situ application of activated carbon and biochar to PCBs-contaminated soil and the effects of mixing regime.** Environmental Pollution v.182, p.201-208, 2013.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics.** Series on Chemical Engineering v.2. University of Queensland. London: Imperial College Press, 1998.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmica.** Química Nova. v.34, n.7, p.1193-1199, 2011.

ELSEVIER SCIENCE LTDA. **Activated carbon compendium**. A collection of papers from the journal Carbon 1996-2000. Oxford: Harry Marsh, 2001.

ERGENE, A.; ADA, K.; TAN, S.; KATIRCIOGLU, H. **Removal of Remazol Brilliant Blue R dye aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies**. Desalination. v.249, p.1308-1314, 2009.

EURACHEM / CITAQ GC4. **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. Third edition, 2012.

FALLAH, R. N.; AZIZIAN, S. **Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths**. Fuel Processing Technology. v.93, p.45-52, 2012.

FERRERO-GARCÍA, M. A.; UTRERA-HIDALGO, E.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C. **Regeneration of activated carbons exhausted with chlorophenols**. Carbon. v. 31 n.6, p.857-863, 1993.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F.R.; **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Calouste-Gulbenkian, 1987.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**: 3 ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1993.

GUO, D.; SHI, Q.; HE, B.; YUAN, X. **Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater**. Journal of Hazardous Materials. v.186, p.1788-1793, 2011.

GURRATH, M.; KURETZKY, T.; BOEHM, H. P.; OKHLOPKOVA, L. B.; LISITSYN, A. S.; LIKHOLOBOV, V. A. **Palladium catalysts on activated carbon supports. Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface**. Carbon. v.38, p.1241-1255, 2000.

HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. **Regeneration methods to restore carbon adsorptive capacity of dibenzothiophene and neutral nitrogen heteroaromatic compounds**. Chemical Engineering Journal. v.243, p.315-325, 2014.

HO, Y-S. **Review of second-order models for adsorption systems**. Journal of Hazardous Materials B. v.316, p.681-689, 2006.

HUBICKI, Z.; WOLOWICZ, A.; LESZCZYNSKA, M. **Studies of removal of palladium (II) ions from chloride solutions on weakly and strongly basic anion exchangers**. Journal of Hazardous Materials. v.159, p.280-286, 2008.

HUSSAIN, A. H. M. S.; TATARCHUK, B. J., **Adsorptive desulfurization of jet and diesel fuels using Ag/TiO_x-Al₂O₃ and Ag/TiO_x-SiO₂ adsorbents.** Fuel, v.107, p.465-473, 2013.

ISO EN 14078 - Liquid Petroleum Products. Determination of Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Content In Middle Distillates. Infrared Spectrometry Method.

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.

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

KWAK, C.; LEE, J. J.; BAE, J.S.; MOON, S.H. **Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene.** Applied Catalysis B: Environmental, v.35, p.59-68, 2001.

LAGERGREN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances.** Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar. Band 24. N.4, p.1-39, 1898.

LAREDO, C. G; VEGA-MERINO, P. M.; TREJO-ZÁRRAGA, F.; CASTILHO, J. **Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review.** Fuel Processing Technology. v.106, p.21-32, 2013.

LÁZARO, D. A.; MANSUR, M. B.; FRANÇA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. F. **Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L.Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes.** International Journal of Chemical Engineering. v.1, p.289-302, 2008.

LEWTAS, J. **Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects.** Mutation Research. v.636, p.95-133, 2007.

LIN, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; LU, F. **Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications.** Journal of Colloid and Interfaces Science. v.360, p.753-759, 2011.

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

MARIAHT, R. M. **Comparação das capacidades de remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel através da adsorção por carvões ativado impregnado com cloreto de paládio.** 114 f. Dissertação de mestrado, Setor de Tecnologia Universidade Federal do Paraná, 2014.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. 1ed. Oxford: Elsevier, 2006.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **PROMOT - programa de controle da poluição do ar por motocicletas e veículos similares**. Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/promot_163.pdf. Acesso em 8/4/2014

MOURA, C. P. **Estudo de remoção de benzeno, tolueno, p-xileno e o-xileno dissolvidos em água por adsorção em organosílica periódica mesoporosa (PMO)**. 115f. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, 2012.

MUCCIATO, J. C. **Conceitos e aplicações do carvão ativado**. Meio filtrante, ano V edição n. 22, 2006.

NETO, ALANO VIEIRA DA SILVA. **Catalisadores de Mo suportados sobre sílica, sílica-titania ou sílica-zirconia promovidos por Co ou Ni – Avaliação do método de preparação e da composição do suporte na atividade para HDS**. 127 f. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia química, Universidade Federal de São Carlos 2012.

NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENGPANICH, S.; HUNSON, M. **Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon**. Chemical Engineering Journal. v. 228, p.263-271, 2013.

PEREIRA, F. A. S. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. 165 fl. Dissertação Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2011

PETROBRÁS DISTRIBUIDORA. **Óleo diesel**. Disponível em: http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/paraindustriasetermeltricas/oleodiesel!/ut/p/c5/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8x. Acesso em 06/03/14.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. **A useful adsorption isotherm**. Journal of Physical Chemistry. v.63, p.1024-1029, 1959.

RESOLUÇÃO CONAMA N°18. DE 6.5.86 - D.O.U 17.6.86. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res1886.html>. Acesso em 26.4.11

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

SANO, Y.; CHOI, K-H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. **Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization**. Applied. Catalysis. B: Environmental. V.49, n.4, p.219-225, 2004 (a).

SANO, Y.; CHOI, K-H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. Selection and further activation of activated carbons for removal of nitrogen species in gas oil as a pretreatment for its deep hydrodesulfurization. Energy Fuels. v.18, n.3, p.644 -651, 2004 (b)

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.

SEREDYCH, M.; LISON J.; JANS, U.; BANDOSZ, T. J. **Textural and chemical factors affecting adsorption capacity of activated carbon in highly efficient desulfurization of diesel fuel**. Carbon. v.47, p.2491-2500, 2009.

SEREDYCH, M.; BANDOZ, T. J. **Visible light photoactivity of sulfur and phosphorus doped nanoporous carbons in oxidation of dibenzothiophenes**. Fuel. v.108, p.846-849, 2013.

SHEINTUCH, M.; MATATOV-MEYAL, Y. I. **Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon**. Catalysis Today, v.53, p.73-80, 1999.

SHI, Q.; LI, A.; ZHU, Z.; LIU, B. **Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin**. Journal of Environmental Sciences. v.25, n.1, p.188-194, 2013.

SILVA, P. P.; GUERRA W. **Elemento químico paládio**. Química Nova na Escola v.33, n.1, 2011.

SINGHA, S.; SARKAR, U. ; LUHARUKA. **Functionalized granular activated carbon and surface complexation with chromates and bi-chromates in waste water**. Science of the Total Environment. v.447, p.472-487, 2013.

SONG, C. **An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel**. Catalysis Today. v.86, p.211-263, 2003.

SOUSA, F. W., A. G. OLIVEIRA, J. P. RIBEIRO, M. F. ROSA, D. KEUKELEIRE E R. F. DO NASCIMENTO. **Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology**. Journal of Environmental Management. v.91, p.1-7, 2010.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA M. S. **Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production**. Catalyses Today. v.153, p.1-68, 2010.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. v.25 Japan: Kodansha, 1989.

TEMKIN, M. J. AND PYZHEV, V. **Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts**. Acta Physiochim. v.12, p.217-222, 1940.

TERTIPIS, G. G.; BEAMISH, F. E. **The recovery of rhodium, iridium, palladium and platinum from ores and concentrates by wet assay and a comparison with recovery by fire assays**. Talanta. v.10, p.1139-1151, 1963.

WANG, Y.; YANG, R. T. **Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration.** Langmuir. v.23, p.3825-3831, 2007.

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.** Industrial & Engineering Chemistry Research. v.45, p.7649-7655, 2006.

WANG, L. W.; TAMAINOT-TELTO, Z.; TRORPE, R.; CRITOPH R. E.; METCALF S. J.; WANG, R. Z. **Study of thermal conductivity, permeability and adsorption performance of consolidated composite activated carbon adsorbent for refrigeration.** Renewable Energy. v.36, p.2062-2066, 2011.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; **Kinetics of adsorption on carbon from solution.** Journal of Sanitary Engineering Division Proceedings. v.89, p.31-55, 1963.

WOOD, G. O. **Quantification and application of skew of breakthrough curves for gases and vapors eluting from activated carbon beds.** Carbon. v.40, p.1883-1890, 2002.

YU, M.; LI, Z.; XIA, Q.; XI, H.; WANG, S. **Desorption activation energy of dibenzothiophene on the activated carbons modified by different metal salt solutions.** Chemical Engineering Journal. v.132, p.233-239, 2007.

YU, Z.; FAREID, L.; MOLJORD, K.; BLEKKAN, E. A.; WALMSLEY, J. C.; CHEN, D. **Hydrodesulfurization of thiophene on carbon nanofiber supported Co/Ni/Mo catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental. v.84, p.482-489, 2008.

YUN, Y.; HOU, L.; SANG, N. **SO₂ inhalation modulates the expression of pro-inflammatory and pro-apoptotic genes in rat heart and lung.** Journal of Hazardous Materials. v.185, p.482-488, 2011.

ZHOU, A.; MA, X.; SONG, C. **Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel.** Environmental. v.87, p.190-199, 2009.

ZUIM, D. R.; CARPINÉ, D.; DISTLER, G. A. R.; SCHEER, A. P.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. **Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks.** Journal of Food Engineering. v.104, p.284-292, 2011.