



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

FULVY ANTONELLA VENTURI PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ADSORVENTES
PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E
NITROGÊNIO DE DERIVADOS DO PETRÓLEO**

**FLORIANÓPOLIS, SC
2015**

Fulvy Antonella Venturi Pereira

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ADSORVENTES
PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E
NITROGÊNIO DE DERIVADOS DO PETRÓLEO**

Proposta de Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadores: Prof^ª. Dr^ª. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Pereira, Fulvy Antonella Venturi

Desenvolvimento e Aplicação de Adsorventes para a Remoção de Compostos de Enxofre e Nitrogênio de Derivados do Petróleo / Fulvy Antonella Venturi Pereira ; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza ; coorientador, Carlos Itsuo Yamamoto ; coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza – Florianópolis, SC, 2015

242 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Dessulfurização. 3. Desnitrogenação. 4. Adsorção. 5. Adsorventes. 6. Leito fixo. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto. II. Yamamoto, Carlos Itsuo. III. Ulson de Souza, Selene Maria Arruda Guelli. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Fulvy Antonella Venturi Pereira

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ADSORVENTES
PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E
NITROGÊNIO DE DERIVADOS DO PETRÓLEO**

Esta Tese foi julgada para a obtenção do título de Doutor e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-graduação em Engenharia Química.

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador

Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Coorientador

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Coorientadora

Banca Examinadora:

Profa., Dra. Claudia Sayer

Prof., Dr. José Vladimir de Oliveira

Prof. Dr. Marcos Antônio Batistella

Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra

Prof. Dr. Vinicyus Rodolfo Wiggers

Florianópolis, 21 de maio de 2015.

*Ao meu amado esposo David, por todo apoio, amor e dedicação.
Aos meus pais Teresa e Heitor por toda orientação, incentivo, auxílio e
amor.*

AGRADECIMENTOS

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

Aos professores Antônio Augusto Ulson de Souza e Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, pela oportunidade, orientação e apoio.

Ao professor Carlos Itsuo Yamamoto, pela confiança, auxílio, orientação e estrutura.

Ao PRH009/ANP, pelo auxílio financeiro e oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas e professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC e do LABSIN/LABMASSA, pelo tempo que passamos juntos, experiências vividas, e pela força mútua que trocamos.

Ao laboratório LACAUT na UFPR, pela estrutura e suporte disponibilizados aos experimentos realizados.

Aos alunos de iniciação científica Kallynca, Rodrigo e Amanda pelo auxílio e momentos de aprendizagem.

Aos amigos do LACAUT, em especial a Mitsuka, que me incentivou e esteve ao meu lado me auxiliando nas dificuldades e indecisões. À Elisa pelo auxílio e parceria na modelagem e simulação do processo. A Franciane pelos ensaios que realizamos juntas. À Kamila, Renato, Cristiana pela amizade e força durante todo o tempo que passamos juntos.

Ao meu esposo, David, que esteve ao meu lado durante todo o processo, inclusive aos sábados, domingos e feriados fazendo parceria no laboratório.

Aos meus pais, Teresa e Heitor, que sempre me apoiaram e incentivaram. Estiveram ao meu lado em todos os momentos de luta e dificuldades.

Aos meu familiares e amigos que de alguma forma entendiam minha ausência em muitos momentos de encontros e comemorações.

A todos que de alguma forma contribuíram para os resultados obtidos e para a conclusão deste estudo.

RESUMO

Emissões veiculares têm sido a causa de legislações mais rigorosas no que tange o teor de enxofre presente no óleo diesel. Por tal motivo e pelos petróleos processados na atualidade apresentarem teores mais elevados de compostos nitrogenados, os quais prejudicam a remoção dos compostos sulfurados no hidrotreatamento, novas tecnologias vêm sendo pesquisadas com a finalidade de auxiliar o processo de hidrodessulfurização a atingir os níveis de enxofre tolerados pela legislação vigente. No presente estudo foram realizados testes de adsorção de enxofre e nitrogênio com adsorventes comercializados industrialmente como: resina, carvão ativado, argila e sílica, dentre os quais o que mais se destacou foi o carvão ativado. Foram também sintetizados os MOFs (*Metal Organic Frameworks*: MOF-5 e CuBTC. O MOF-5 mostrou-se instável em presença de umidade e teve sua estrutura degradada quando exposta ao ar. As amostras de CuBTC apresentaram maior estabilidade, porém resultaram em baixa capacidade de remoção para compostos sulfurados e nitrogenados em presença de óleo diesel comercial. Avaliou-se também a impregnação de cobre (CuCAC) e paládio (PdCAC) em carvão ativado para remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados. A impregnação dos carvões aumentou a capacidade de remoção do enxofre e do nitrogênio presentes no óleo diesel comercial (S3000 e S250), sendo que o PdCAC apresentou maior seletividade aos compostos sulfurados, mas o teor resultante de enxofre no óleo diesel ficou acima dos 10,0 ppm permitidos pela legislação. Optou-se então pela avaliação do processo de adsorção em série para os combustíveis S3000 e S250. Para o óleo diesel S3000 (que é carga da HDS) atingiu-se 4,5 ppm (m/m) de nitrogênio com uma sequência de adsorção de CAC/CuCAC; para este diesel o foco foi reduzir ao máximo a concentração de nitrogenados, pois estes compostos dificultam a remoção do enxofre no processo de HDS. Para o óleo diesel S250 buscou-se a redução de enxofre e nitrogênio, como um polimento ao processo, sendo que a sequência CAC/PdCAC* resultou em óleo diesel com 16,6 ppm (m/m) de enxofre e 0,8 ppm (m/m) de nitrogênio. Os carvões foram caracterizados química e fisicamente. Pela análise de área BET, observou-se que ocorreu a redução da área superficial e volume de poros dos carvões impregnados. Por meio das micrografias pelo MEV, observou-se que os poros que eram visíveis antes da

impregnação foram preenchidos pelos sais de cobre e paládio após a impregnação, reforçando os resultados do BET. Por meio da análise do FTIR, verificou-se a presença de grupos funcionais de oxigênio, fato que auxilia no entendimento do processo de adsorção e principalmente na maior seletividade aos compostos nitrogenados, os quais, provavelmente são adsorvidos mais seletivamente por realizarem ligações de hidrogênio com o oxigênio presente na superfície do adsorvente. Os resultados mais promissores para a adsorção em série obtidos em batelada, foram avaliados também em leito fixo, e as curvas de ruptura do processo obtidas. A regeneração dos adsorventes foi realizada por extração com tolueno e apresentou resultados importantes, mostrando que a regeneração do carvão puro é obtida com maior sucesso do que para os adsorventes impregnados, provavelmente porque nos adsorventes impregnados os compostos removidos são mais fortemente adsorvidos. A adsorção em leito fixo foi modelada e a simulação das colunas realizada. Um reator HDT também foi simulado com a finalidade de obter o rendimento do processo comparando a eficiência do reator isoladamente, da sequência coluna de pré-tratamento seguida do reator HDT e da sequência coluna de pré-tratamento, reator HDT seguido da coluna de polimento. Com o estudo verificou-se que o pré-tratamento e o pós- tratamento adsorativo propostos, apresentaram resultados promissores no auxílio do hidrotreatamento, visando a obtenção de óleo diesel com baixo teor de enxofre.

Palavras-chave: Dessulfurização, Desnitrogenação, Adsorção, Adsorventes, Leito fixo, Regeneração, Simulação.

ABSTRACT

Vehicular emissions have been the cause of more stringent laws regarding the sulfur present in diesel. For this reason and due to the oil processed today has presented higher levels of nitrogenous compounds, which hinder the removal of sulfur compounds, new technologies have been researched in order to assist the process of hydrodesulfurization, already used in refineries, reaching levels sulfur permitted by law. In this study, there were performed adsorption tests of sulfur and nitrogen with adsorbents industrially commercialized as resin, activated carbon, clay and silica; among them, the one that stood out was the activated carbon. There were also synthesized MOFs (Metal Organic Frameworks) adsorbents known organometallic chains (MOF-5 and CuBTC), and the MOF-5 was unstable in presence of moisture and its structure was degraded when exposed to air. CuBTC samples showed greater stability, but showed low capacity to remove nitrogen and sulfur compounds. It was also evaluated the impregnation of copper and palladium on activated carbon for removal of sulfur and nitrogen compounds. The impregnation of activated carbon increased the removal capacity of sulfur and nitrogen, and the PdCAC showed greater selectivity for sulfur compounds. Although enhance adsorption of the compounds in question impregnated carbons have not resulted in diesel fuel sulfur content close to allow the legislation (10.0 ppm). It was decided then, the evaluation of the adsorption process in series to the S3000 and S250 fuels. For diesel S3000 (which is the HDS load) was reached 21.2 ppm (m/m) of nitrogen with CAC/CuCAC adsorption sequence, for this diesel the focus was to reduce the maximum of nitrogen compounds concentration, because these compounds difficult the removal of sulfur in the HDS process. For diesel S250 sought to reduce sulfur and nitrogen, and the CAC/PdCAC* sequence resulted in diesel oil with 16.6 ppm (w/w) of sulfur and 0.8 ppm (w/w) of nitrogen. The activated carbons were characterized chemically and physically. By the BET area analysis, it was observed the reduction in surface area and pore volume of the impregnated carbons. Through the SEM micrographs analysis observed that the pores that were visible prior to impregnation were filled with copper and palladium salts after impregnation, strengthening the results of BET. By means of FTIR was verified the presence of oxygen functional groups which assist in the understanding of the adsorption process and mainly in the greater selectivity for nitrogen compounds, which are probably more selectively adsorbed by performing hydrogen bonds with the oxygen present in the

adsorbent surface. The results obtained in batch processes in series were evaluated in a fixed bed, and the process breakthrough curves were obtained. Regeneration of the adsorbents was performed by extraction with toluene and presented important results, showing that regeneration of the pure carbon was obtained with greater success than for the impregnated adsorbents, probably because in the impregnated adsorbents the removed compounds were more strongly adsorbed. The modeling of the fixed bed was made and the simulation of columns was performed. A HDT reactor was also simulated for obtaining the process yield on reactor alone compared to treating sequence column of pre-treatment, HDT reactor and column of pre-treatment, followed by HDT reactor and polishing column. With this study it was found that the proposed adsorptive pre-treatment and post-treatment showed promising results in aid of hydrotreating, in order to obtain diesel oil with low sulfur content.

Keywords: Desulfurization, denitrogenation, adsorption, adsorbents, Fixed Bed, Regeneration, Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura molecular de alguns compostos orgânicos de enxofre.....	39
Figura 2- Estrutura molecular de alguns compostos de nitrogênio.....	40
Figura 3 – Alguns grupos funcionais do oxigênio presentes na superfície do carvão ativado.....	47
Figura 4 - Estrutura do MOF CuBTC.....	56
Figura 5 - Curva de ruptura de uma coluna de um processo de adsorção em leito fixo.....	58
Figura 6- Esquema das etapas desenvolvidas no estudo.....	66
Figura 7 - Sistema de síntese.....	67
Figura 8 - Incubadora shaker orbital.....	67
Figura 9- Esquema do processo de análise de enxofre e nitrogênio.....	68
Figura 10 - Analisador de enxofre e nitrogênio Trace SN Elementar....	69
Figura 11 - Esquema da adsorção em leito fixo e detalhe da coluna de adsorção.....	70
Figura 12 - Calibração da bomba peristáltica.....	71
Figura 13 – Resinas avaliadas no estudo – (a) PA308; (b) HP20; (c) SP70; (d) SP700.....	74
Figura 14- Argila Claytone® 40 utilizada nos estudos.....	75
Figura 15 - Sílica DAVICAT SI 1252 utilizada nos estudos.....	77
Figura 16 - Sistema de síntese para a síntese 1.....	79
Figura 17- Sistema de síntese com sistema de refluxo.....	80
Figura 18- Difratorômetro de raios x.....	85
Figura 19- Espectrômetro de Fluorescência de Raios X.....	87
Figura 20 - Esquema da análise de redução da concentração de paládio impregnado ao CAC.....	90
Figura 21 - Esquema do processo utilizado para o planejamento com óleo diesel S3000.....	93
Figura 22- Esquema do processo utilizado para o planejamento com óleo diesel S250.....	94
Figura 23- Esquema da adsorção em leito fixo – (A) S3000 sequência CAC/CuCAC; (b) S250 sequência CAC/PdCAC*; (C) S250 sequência CuCAC/ PdCAC*.....	95
Figura 24 - Etapas do processo de adsorção.....	99
Figura 25 - Representação das abordagens implícita e explícita.....	102
Figura 26 - Discretização utilizando volumes fictícios.....	103
Figura 27 - Fluxograma simplificado do algoritmo implementado.....	104
Figura 28- Difratorograma MOF-5.....	114
Figura 29- Difratorograma CuBTCs (S1, SR1 e S2).....	115

Figura 30 - Sequência de adsorção em série CAC/CuCAC - óleo diesel S3000.....	132
Figura 31- Sequência de adsorção em série CAC/PdCAC* e CuCAC/PdCAC* - óleo diesel S250.....	133
Figura 32- Avaliação da redução de Pd no CAC.....	135
Figura 33- Isotermas de adsorção-dessorção do CAC, CuCAC e PdCAC*.....	137
Figura 34 - Difractogramas CAC, CuCAC e PdCAC*.....	138
Figura 35- MEV do adsorvente CAC - a) ampliação de 200 x, b) ampliação de 500 X.....	141
Figura 36- MEV do adsorvente CuCAC - a) ampliação de 200 x, b) ampliação de 500 X.....	141
Figura 37- MEV do adsorvente PdCAC* - a) ampliação de 200 x, b) ampliação de 500 X.....	142
Figura 38- Indicação dos locais da realização do EDS - a) CAC, b) CuCAC , c) PdCAC - todos em ampliação de 350 X.....	143
Figura 39 - Espectros do infravermelho obtidos para os adsorventes CAC, CuCAC e PdCAC*.....	144
Figura 40- Estudo do tempo de equilíbrio – S250 – (a) CAC; (b) CuCAC.....	145
Figura 41- Estudo do tempo de equilíbrio – S3000 – (a) CAC; (b) CuCAC.....	147
Figura 42 - (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – CAC.....	152
Figura 43 - (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – CuCAC.....	153
Figura 44- (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – PdCAC*.....	154
Figura 45 - (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – CAC - Nitrogênio.....	155
Figura 46 - (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – CuCAC - Nitrogênio..	156
Figura 47- (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – PdCAC* - Nitrogênio.	157
Figura 48 - Contorno de resposta para o carvão CAC (primeira adsorção) - S3000 – resposta em termos de porcentagem de remoção enxofre.....	160
Figura 49- Contorno de resposta para o carvão CAC (primeira adsorção) - S3000 – nitrogênio.....	161
Figura 50- Contorno de resposta para o carvão CuCAC (segunda adsorção) - S3000 – enxofre.....	163

Figura 51- Contorno de resposta para o carvão CuCAC (segunda adsorção) - S3000 – nitrogênio.....	164
Figura 52 - Resultados obtidos para o planejamento experimental - S3000.....	165
Figura 53- Contorno de resposta para o carvão CAC (primeira adsorção) - S250 – enxofre.....	166
Figura 54- Contorno de resposta para o carvão CAC (primeira adsorção) - S250 – nitrogênio.....	168
Figura 55- Contorno de resposta para o carvão CuCAC (primeira adsorção) - S250 – enxofre.....	170
Figura 56- Contorno de resposta para o carvão CuCAC (primeira adsorção) - S250 – nitrogênio.....	171
Figura 57- Contorno de resposta para o carvão PdCAC* (segunda adsorção – CAC/PdCAC*) - S250 – enxofre.....	173
Figura 58- Contorno de resposta para o carvão PdCAC* (segunda adsorção – CAC/PdCAC*) - S250 – nitrogênio.....	174
Figura 59 - Contorno de resposta para o carvão PdCAC* (segunda adsorção – CuCAC/PdCAC*) - S250 – enxofre.....	176
Figura 60 - Contorno de resposta para o carvão PdCAC* (segunda adsorção – CuCAC/PdCAC*) - S250 – nitrogênio.....	178
Figura 61- Resultados do planejamento experimental - S250 - a) CAC/PdCAC*; b) CuCAC/PdCAC*.....	179
Figura 62 - Curva de ruptura para enxofre e nitrogênio - S3000 - CAC_CuCAC.....	182
Figura 63- Curva de ruptura para enxofre e nitrogênio – S250 - CAC_PdCAC*.....	184
Figura 64- Curva de ruptura para enxofre e nitrogênio – S250 - CuCAC_PdCAC*.....	185
Figura 65 - Curvas de ruptura - comparativo entre as colunas CAC/PdCAC* e CuCAC/PdCAC*.....	186
Figura 66- Remoções de S e N após 4 ciclos de regeneração S250 – (a) para enxofre; (b) para nitrogênio.....	187
Figura 67 - Remoções de S e N após 4 ciclos de regeneração S 3000 – (a) para enxofre; (b) para nitrogênio.....	190
Figura 68- Curvas de ruptura - regeneração com tolueno - CuCAC seguida de PdCAC* - S250.....	191
Figura 69 - Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio comparados aos dados experimentais - CAC - S3000.....	197
Figura 70- Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio comparados aos dados experimentais - CAC - S250.....	198

Figura 71- Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio comparados aos dados experimentais - CuCAC - S250.....	198
Figura 72- Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio comparados aos dados experimentais - CAC/CuCAC - S3000.....	199
Figura 73- Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio comparados aos dados experimentais - CAC/PdCAC* - S250.....	200
Figura 74 - Resultados para os dados de perfil de concentração de Cotta et al (2000) e o perfil simulado.....	201
Figura 75 - Perfil de temperatura de Cotta et al (2000) e o perfil simulado.....	202
Figura 76 - Resultados simulação HDT alimentado com S3000.....	203
Figura 77 - Alimentação do Reator HDT - sequência: coluna - reator.....	204
Figura 78 - Perfil da saída do reator - sequência: coluna - reator.....	205
Figura 79- Perfil de saída do reator até a saturação do enxofre - sequência coluna - reator.....	205
Figura 80 - Saída do reator - configuração: reator - coluna.....	206
Figura 81 - Saída coluna CAC/PdCAC* - Configuração: reator - coluna.....	207
Figura 82 - Alimentação do reator (saída coluna CAC/CuCAC) - Configuração: coluna - reator - coluna.....	208
Figura 83 - Perfil de saída do reator - Configuração: coluna - reator - coluna.....	208
Figura 84 - Perfil de saída da segunda coluna - Configuração: coluna - reator - coluna.....	209
Figura 85- Estudo das massas – CAC.....	240
Figura 86– Estudo das massas – CuCAC.....	241

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características das resinas utilizadas nos testes de adsorção.	73
Tabela 2 - Características das amostras de carvão ativado fornecidas pela FBC.....	75
Tabela 3 - Características da amostra de sílica fornecida pela Grace Davison Specialty Catalysts & Process Technologies.....	76
Tabela 4 - Proporções em volume para as soluções de CuCl_2 e PdCl_2 ..	83
Tabela 5 - Proporções em massa para os carvões CuCAC e PdCAC....	84
Tabela 6- Apresentação do planejamento experimental realizado.....	92
Tabela 7- Dimensões e condições operacionais utilizadas por Cotta et al. (2000).....	107
Tabela 8 - Comparação entre a remoção de S e N para as resinas avaliadas – processo em batelada para o S250.....	109
Tabela 9- Comparação entre a remoção de S e N para a argila avaliada.....	111
Tabela 10- Remoção de S e N para o carvão ativado - CAC.....	112
Tabela 11- Resultados da remoção de S e N para a sílica DAVICAT® SI 1252.....	113
Tabela 12- Resultados da remoção de S e N para o MOF-5.....	117
Tabela 13- Resultados da remoção de S e N para o S1, S1R e S2.....	118
Tabela 14- Resultados da remoção de S na forma de benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno presente em diesel sintético pelo CuBTC- S2.....	120
Tabela 15- Resultados da remoção de S e N para o S1/CAC, S1R/CAC e S2/CAC comparados ao CAC.....	121
Tabela 16- Resultados da remoção de S e N para o CAP, S1/CAP, S1R/CAP e S2/CAP comparados ao S1/ÁCIDO/CAP, S1R/ÁCIDO/CAP e S2/ÁCIDO/CAP.....	123
Tabela 17- Resultados da remoção de S e N para o CuBTC(S2)/G comparados a G.....	123
Tabela 18 – Resultados da comparação entre a adsorção de enxofre em óleo diesel comercial e sintético – CuBTC (S2).....	124
Tabela 19 - Comparação entre as remoções de enxofre do CuBTC e CAC.....	125
Tabela 20- Resultados da remoção de S e N para o CuCAC comparado ao CAC.....	126
Tabela 21 - Resultados da remoção de S e N para o PdCAC comparado ao CAC.....	127
Tabela 22- Resultados da remoção de S e N para o M1, M2 e M3 comparados a Cu/CAC e Pd/CAC.....	128

Tabela 23- Custo por grama de CuCl ₂ e PdCl ₂ (Sigma Aldrich).....	129
Tabela 24- Resultados da remoção de S e N para o MS1, MS2 e MS3 comparados a Cu/CAC e Pd/CAC.....	129
Tabela 25 - Comparação entre as sequências de adsorção. Concentrações iniciais: S=3249,9 ppm e N=369,3 ppm para as sequências: PdCAC/CA, PdCAC/CuCAC, PdCAC/PdCAC, CuCAC/PdCAC, CAC/PdCAC. Paras as demais sequências: S=3127,0ppm e N=369,3 ppm.....	131
Tabela 26- Comparação entre as sequências de adsorção. Concentrações iniciais: S = 256,9 ppm e.....	132
Tabela 27- Resultados da caracterização textural dos carvões ativados.....	136
Tabela 28- Resultado FRX para os carvões CAC, CuCAC e PdCAC*.....	139
Tabela 29- Identificação realizada por EDS para o adsorvente CAC..	143
Tabela 30- Identificação realizada por EDS para o adsorvente CuCAC.....	143
Tabela 31- Identificação realizada por EDS para o adsorvente PdCAC.....	143
Tabela 32– Resultados da análise cinética para os três modelos – S250 – CAC e CuCAC.....	149
Tabela 33- Resultados da análise cinética para os três modelos – S3000 – CAC e CuCAC.....	150
Tabela 34 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o enxofre a 40°C e 60 °C – CAC.....	152
Tabela 35- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o enxofre a 40°C e 60 °C – CuCAC.....	153
Tabela 36- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o enxofre a 40°C e 60 °C – PdCAC*.....	154
Tabela 39- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o nitrogênio a 40°C e 60 °C – CAC.....	156
Tabela 38- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o nitrogênio a 40°C e 60 °C – CuCAC.....	157
Tabela 39 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o nitrogênio a 40°C e 60 °C – PdCAC*.....	158
Tabela 40– Lista de efeitos – S3000 – CAC (primeira adsorção) – remoção de enxofre.....	159
Tabela 41 - Lista de efeitos - S3000 – CAC (primeira adsorção) – remoção de nitrogênio.....	160
Tabela 42 - Lista de efeitos - S3000 – CuCAC (segunda adsorção) – remoção de enxofre.....	162

Tabela 43- Lista de efeitos - S3000 – CuCAC (segunda adsorção) – remoção de nitrogênio.....	164
Tabela 44- Lista de efeitos - S250 – CAC (primeira adsorção) – remoção de enxofre.....	166
Tabela 45 - Lista de efeitos - S250 – CAC (primeira adsorção) – remoção de nitrogênio.....	167
Tabela 46 - Lista de efeitos - S250 – CuCAC (primeira adsorção) – remoção de enxofre.....	169
Tabela 47 - Lista de efeitos - S250 – CuCAC (primeira adsorção) – remoção de nitrogênio.....	170
Tabela 48- Lista de efeitos - S250 –CAC/ PdCAC* (segunda adsorção) – remoção de enxofre.....	172
Tabela 49- Lista de efeitos - S250 – CAC/PdCAC* (segunda adsorção) – remoção de nitrogênio.....	174
Tabela 50 - Lista de efeitos - S250 – CuCAC/PdCAC* (segunda adsorção) – remoção de enxofre.....	175
Tabela 51 - Lista de efeitos - S250 – CuCAC/PdCAC* (segunda adsorção) – remoção de nitrogênio.....	177
Tabela 52 - Teor de cobre e paládio impregnados no CAC.....	193
Tabela 53 - Teor de cobre residual no óleo diesel S3000 e S250.....	193
Tabela 54 - Resultados da caracterização físico química do óleo diesel S250 antes e após a adsorção.....	194
Tabela 55 - Resultados da caracterização físico química do óleo diesel S3000 antes e após a adsorção.....	195
Tabela 56 - Dimensões do reator e condições operacionais consideradas.....	202

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANFAVEA – Associação Nacional dos fabricantes e Veículos Automotores
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BT – Benzotiofeno
 C_0 – Concentração inicial em ppm (m/m)
 C_t – Concentração na saída da coluna ppm (m/m)
CAC – Carvão Ativado
CAC_CuCAC – Coluna de CAC seguida de coluna de CuCAC
CAC_PdCAC* – Coluna de CAC seguida de coluna de coluna de PdCAC*
CNT – Confederação Nacional do Transporte
CuCAC – Carvão Ativado impregnado com Cobre
CuCAC_PdCAC* – Coluna de CuCAC seguida de coluna de coluna de PdCAC*
CuBTC – MOF de cobre
CuCl₂ – Cloreto de Cobre
DBT – Dibenzotiofeno
DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito
4,6 – DDMBT – 4,6 – Dimetildibenzotiofeno
DMF – Dimetilformamida
EPE – Empresa de Pesquisa Energética
HDN – Hidrodesnitrogenação
HDS – Hidrodessulfurização
HDT – Reator de hidrodessulfurização
MOF – Metal Organic Framework (Rede metal-orgânica)
MOF-5 – MOF de zinco
PBR – Reator de Leito Fixo
PdCAC – Carvão Ativado impregnado com Paládio
PdCAC* – Carvão Ativado impregnado com Paládio otimizado
PdCl₂ – Cloreto de Paládio
PFPD GC – Cromatografia Gasosa – Pulsed Flame Photometric Detector
PROCONVE – Programa Nacional para Controle de Emissões Veiculares
Q – Vazão volumétrica (mL/min)
S1 – MOF CuBTC síntese 1
S1R – MOF CuBTC síntese 1 com refluxo
S2 – MOF CuBTC síntese 2

S1/CAC – MOF CuBTC síntese 1 suportado em carvão ativado
S1R/CAC – MOF CuBTC síntese 1 com refluxo suportado em carvão
ativado
S2/CAC – MOF CuBTC síntese 2 suportado em carvão ativado
S10 – Óleo diesel com 10 ppm (m/m) de enxofre
S50 – Óleo diesel com 50 ppm (m/m) de enxofre
S3000 – Óleo diesel com 3000 ppm (m/m) de enxofre

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
1.1 OBJETIVOS.....	33
1.1.1 Objetivo Geral.....	33
1.1.2 Objetivos Específicos.....	33
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1 ÓLEO DIESEL	35
2.2 REGULAMENTAÇÃO AMBIENTAL.....	36
2.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE	38
2.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS DE NITROGÊNIO.....	39
2.5 INFLUÊNCIA DA REMOÇÃO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS NA EFICIÊNCIA DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS)	40
2.6 ADSORÇÃO.....	42
2.7 ADSORVENTES	43
2.7.1 Resina	44
2.7.2 Argila.....	45
2.7.3 Carvão ativado.....	46
2.7.4 Carvão ativado modificado.....	48
2.7.5 MOFs (Metal Organic Frameworks).....	49
2.7.5.1 Síntese de MOFs	51
2.7.5.2 MOF na separação de compostos sulfurados e nitrogenados	52
2.7.5.3 Estabilidade dos MOFs	54
2.7.5.4 CuBTC	55
2.8 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	56
2.9 REGENERAÇÃO DE ADSORVENTES	59
2.10 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA DE PESQUISA.....	61

3 MATERIAIS E MÉTODOS	65
3.1 Equipamentos utilizados	66
3.1.1 Sistema de Síntese (Reator).....	66
3.1.2 Incubadora Tipo Shaker	67
3.1.3 Analisador de Enxofre	68
3.1.4 Unidade de adsorção em leito fixo	69
3.1.4.1 Calibração da bomba peristáltica	70
3.2 Materiais	71
3.2.1 Óleo Diesel Comercial.....	71
3.2.2 Óleo Diesel Sintético.....	71
3.2.3 Adsorventes	72
3.2.3.1 Resinas	72
3.2.3.2 Argila	74
3.2.3.3 Carvão Ativado	75
3.2.3.4 Sílica	76
3.2.3.5 MOFs	77
3.2.3.5.1 Síntese do MOF-5	77
3.2.3.5.2 Síntese do CuBTC.....	78
3.2.4 CuBTC suportado em carvão ativado e sílica	80
3.3 Adsorções em diesel comercial EM BATELADA	81
3.4 Adsorção para CuBTC (S2) – teste com diesel sintético	81
3.5 Impregnação do carvão ativado	82
3.5.1 Impregnação do CAC com CuCl₂.....	82
3.5.2 Impregnação do CAC com PdCl₂.....	82
3.5.3 Avaliação da capacidade de remoção de enxofre e nitrogênio por carvões ativados impregnados com misturas de solução de cobre e paládio e por misturas de carvões impregnados separadamente com cobre e paládio.....	83

3.5.3.1 Impregnação com mistura das soluções de PdCl ₂ e CuCl ₂	83
3.5.3.2 Adsorção com misturas de CuCAC e PdCAC	84
3.6 Caracterização dos adsorventes.....	84
3.6.1 Caracterização dos MOFs	85
3.6.2 Caracterização do CAC, CuCAC e PdCAC	85
3.6.2.1 Adsorção B.E.T	86
3.6.2.2 Difração de Raios X (DRX)	86
3.6.2.3 Fluorescência de Raios X (FRX).....	86
3.6.2.4 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).....	87
3.6.2.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	87
3.7 Estudo do processo de adsorção em série.....	88
3.8 Estudo da redução da quantidade de PdCl ₂ na impregnação.....	89
3.9 Estudo do tempo de equilíbrio e cinética de adsorção.....	90
3.10 Estudo do equilíbrio em batelada	91
3.11 Planejamento experimental das adsorções em série - PROCEDIMENTO em batelada.....	91
3.11.1 Planejamento experimental para o óleo diesel S3000 e S250	93
3.12 Adsorção em leito fixo	94
3.13 Regeneração do carvão ativado	96
3.14 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COBRE E PALÁDIO IMPREGNADOS NO CARVÃO ATIVADO E COBRE RESIDUAL NO ÓLEO DIESEL.....	97
3.15 Modelagem e simulação do processo em leito fixo.....	98
3.15.1 Modelagem matemática	98
3.15.1.1 Condições de contorno e condição inicial	100
3.15.1.2 Estimativa do coeficiente de dispersão axial.....	101
3.15.2 Solução numérica	102
3.16 MODELAGEM DO REATOR HDT	104

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	109
4.1 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO PRESENTE NO ÓLEO DIESEL S250 POR ADSORVENTES COMERCIAIS	109
4.1.1 Adsorção com resinas	109
4.1.2 Adsorção com argila	110
4.1.3 Adsorção com carvão ativado	112
4.1.4 Adsorção com sílica.....	112
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MOFs SINTETIZADOS.....	113
4.2.1 Adsorvente MOF-5	114
4.2.2 Adsorventes CuBTC	115
4.3 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO PRESENTE NO ÓLEO DIESEL SINTÉTICO E COMERCIAL PELOS MOFs	116
4.3.1 Adsorção com MOF-5 em óleo diesel comercial.....	116
4.3.2 Adsorção com CuBTC em óleo diesel comercial.....	118
4.3.3 Adsorção com CuBTC em óleo diesel sintético	119
4.3.4 Adsorção com CuBTC suportado em carvão ativado.....	121
4.3.5 Adsorção com CuBTC suportado em carvão ativado pulverizado e adsorção com carvão ativado pulverizado tratado com ácido.....	122
4.3.6 Adsorção com CuBTC suportado em sílica	123
4.3.7 Comparação entre a adsorção de enxofre com CuBTC em diesel sintético e diesel comercial	124
4.3.8 Comparação entre o CuBTC e carvão ativado na adsorção de enxofre presente em óleo diesel sintético	124
4.4 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO PRESENTE NO ÓLEO DIESEL COMERCIAL (S250) PELO CuCAC e PdCAC.....	125
4.4.1 Adsorção com Carvão ativado impregnado com cobre (CuCAC).....	126

4.4.2 Adsorção com Carvão ativado impregnado com paládio (PdCAC)	126
4.5 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO PRESENTES NO ÓLEO DIESEL PELAS MISTURAS DE CuCAC E PdCAC	127
4.5.1 Adsorção com os carvões impregnados com mistura das soluções de PdCl₂ e CuCl₂ (M1, M2 e M3)	127
4.5.2 Adsorção com as misturas dos carvões impregnados com PdCl₂ e CuCl₂ (MS1, MS2 e MS3)	129
4.6 ADSORÇÃO EM SÉRIE REALIZADO EM BATELADA	130
4.7 AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DA QUANTIDADE DO SAL PdCl₂ NA IMPREGNAÇÃO DO CAC	134
4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES CAC, CuCAC E PdCAC*	135
4.8.1 Adsorção B.E.T	136
4.8.2 Difração de Raios X (DRX)	137
4.8.3 Fluorescência de Raios X (FRX)	139
4.8.4 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)	140
4.8.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	144
4.9 ESTUDO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO E MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO	145
4.9.1 Estudo do tempo de equilíbrio	145
4.9.2 Modelos cinéticos e equações	147
4.10 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	150
4.10.1 Isotermas para o enxofre	151
4.10.2 Isotermas para o nitrogênio	155
4.11 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DAS ADSORÇÕES EM SÉRIE	158
4.11.1 Planejamento experimental para o óleo diesel S3000	158
4.11.2 Planejamento experimental para o óleo diesel S250	165

4.12 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	182
4.13 REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES	186
4.13.1 Regeneração dos adsorventes em batelada	186
4.13.2 Regeneração dos adsorventes em leito fixo	191
4.14 ENSAIOS NO ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA	192
4.14.1 Resultados referentes à avaliação da impregnação do CAC com cobre e paládio.....	192
4.14.2 Resultados referentes ao cobre residual no óleo diesel após adsorção com CuCAC.....	193
4.15 CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS S3000 E S250 ANTES E APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO	194
4.16 VALIDAÇÃO DA MODELAGEM DO PROCESSO	196
4.17 SIMULAÇÃO DO REATOR HDT	200
4.17.1 Configuração coluna – reator	203
4.17.2 Configuração reator - coluna	206
4.17.3 Configuração coluna – reator – coluna	208
5. CONCLUSÃO	211
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	217
REFERÊNCIA	219
APÊNDICE.....	239

1 INTRODUÇÃO

As emissões veiculares têm causado diversos danos à saúde humana e graves impactos ambientais. Este fato tem feito com que os órgãos regulamentadores criem legislações que restringem o teor de enxofre presente no óleo diesel.

Os principais contaminantes contidos no óleo diesel são os compostos orgânicos de enxofre e nitrogênio, que quando reagidos com o oxigênio durante a combustão dão origem ao SO_x e NO_x. Tais compostos reagem na atmosfera por meio da radiação ultravioleta da luz solar produzindo o *smog* fotoquímico, a chuva ácida, vários óxidos de compostos orgânicos, ozônio, problemas de corrosão nos motores e peças automotivas, e contaminação dos catalisadores nos processos de refino (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006; MUZIC et al., 2010; BU et al., 2011).

Por tais motivos as restrições referentes à concentração de enxofre em combustíveis aplicados ao transporte estão cada vez mais severas nas últimas décadas, sendo que em alguns países, como Estados Unidos, Japão, Coreia e maior parte da Europa, limita-se a 10 partes por milhão, desde 2010 (SONG e MA, 2003; GUTIÉRREZ e KLIMOVA, 2011; BLANCO-BRIEVA et al., 2011; TEYMOURI et al., 2013). Tais restrições impulsionam a discussão entre órgãos governamentais e indústrias automobilísticas para realizar projetos alternativos que atendam aos limites de emissões estabelecidos.

No Brasil, foi criado em 1986 um Programa de Controle de Emissões Veiculares (PROCONVE), que possuía a missão de melhorar a qualidade do ar em grandes centros urbanos. Foi realizado um termo de ajustamento de conduta pela Petrobras, em parceria com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e a Associação Nacional dos Fabricantes e Veículos Automotores (ANFAVEA), no qual foi previsto que a partir de 1º de janeiro de 2013, o óleo diesel S50 (50 ppm (m/m) de enxofre) seria substituído, integralmente, pelo óleo diesel S10 (10 ppm (m/m) de enxofre).

Devido ao grande aumento no consumo de combustíveis líquidos, como gasolina e óleo diesel, as refinarias precisam processar petróleos cada vez mais pesados, ou seja, com elevados teores de contaminantes, tais como derivados orgânicos de enxofre e nitrogênio (KUMAR, et al., 2012; LAM et al., 2012; MACHADO et al., 2013). A hidrodessulfurização (HDS) é o método tradicional que remove enxofre

dos combustíveis por meio de reação catalítica com hidrogênio a elevadas temperaturas e pressões, utilizando catalisadores de Co-Mo e Ni-Mo. Este método passou por adaptações para aumentar a severidade do processo e teor de metais no catalisador, com a finalidade de remover maiores quantidades dos contaminantes em questão. Porém, com o petróleo atualmente processado, ainda são encontrados compostos de enxofre refratários no óleo diesel após a HDS, o que indica, segundo Muzic et al. (2010), a necessidade de uma unidade complementar ao HDS para que os limites de enxofre permitidos pela legislação sejam alcançados.

O processo adsorptivo tem atraído a atenção na dessulfurização de combustíveis líquidos devido ao baixo consumo de energia, operação à temperatura e pressão ambiente, não utilização de hidrogênio e viabilidade de regeneração do adsorvente (TANG et al., 2011; ANIA et al., 2006; BU et al., 2011).

A adsorção de compostos de enxofre tem sido motivo de estudo por muitos pesquisadores, utilizando diversos adsorventes. Sílica gel impregnada com metais foi utilizada para a adsorção seletiva de enxofre (KHARE, 2002). Outros estudos apresentam a utilização de MOFs (Metal Organic Framework) na remoção de compostos organossulfurados de correntes de hidrocarbonetos por adsorção (CYCHOSZ et al., 2009; ACHMANN et al., 2010; KHAN et al., 2011; MAES et al., 2011). Carvão ativado é outro adsorvente muito estudado para esta finalidade (SONG e MA, 2003; KIM et al., 2006; ZHOU et al., 2006; YANG et al., 2007, WANG et al., 2009; HAN et al., 2014), pois apresenta elevada área superficial, grandes volumes de poros, e propriedades superficiais passíveis de modificação (BU et al., 2011). O carvão ativado modificado com metais de transição também tem sido estudado com a finalidade de aumentar a seletividade a compostos de enxofre presentes no óleo diesel (ARCIBAR-OROZCO e RANGEL-MENDEZ, 2013).

Além de compostos sulfurados, combustíveis fósseis também são contaminados por outras moléculas aromáticas, incluindo compostos nitrogenados heterocíclicos, como o indol e o carbazol. Estes compostos contendo nitrogênio competem com compostos de enxofre pelos sítios catalíticos durante o processo de hidrodessulfurização (HDS) (YANG et al., 2003; KORIAKIN et al., 2010). Para obtenção de ultra HDS, tais contaminantes nitrogenados precisam ser removidos, o que também pode ser alcançado pela adsorção em materiais porosos (KORIAKIN et al., 2010).

Constata-se uma lacuna na literatura quanto à pesquisas visando a avaliação da capacidade adsorptiva de diversos adsorventes como resina, argila, carvão ativado, sílica, MOFs e carvão ativado puro e impregnado com os metais cobre e paládio, com relação aos compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel comercial, constituindo este fato a motivação principal de presente estudo. Foi realizada a caracterização do adsorvente quanto às propriedades físico-químicas e o estudo do processo de adsorção em leito fixo. Os resultados experimentais foram utilizados para a validação da modelagem e simulação da adsorção em processo contínuo. Os estudos foram conduzidos com óleo diesel carga da HDS e com óleo diesel produto da HDS, com a finalidade de avaliar os processos de pré e pós tratamento do óleo diesel.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente estudo teve por objetivo avaliar a aplicação da adsorção (batelada e contínuo) na remoção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel processado nas unidades de HDS.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para se atingir o objetivo geral proposto neste estudo, os seguintes objetivos específicos foram realizados:

- a) avaliar a capacidade adsorptiva em batelada para compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel hidrotratado, de adsorventes comercializados industrialmente: resina, argila, carvão ativado e sílica;
- b) sintetizar e caracterizar MOFs (Metal Organic Framework) de zinco e cobre e avaliar sua capacidade adsorptiva para compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel hidrotratado;
- c) suportar MOFs de cobre em carvão ativado e sílica e avaliar sua capacidade adsorptiva, para compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel hidrotratado;
- d) impregnar carvão ativado com cobre e paládio e avaliar sua capacidade adsorptiva para compostos sulfurados e nitrogenados

presentes no óleo diesel hidrotratado e óleo diesel carga do hidrotratamento;

e) obter um sistema de adsorção em série que propicie um óleo diesel com a menor concentração de compostos nitrogenados para o óleo diesel carga do hidrotratamento e com a menor concentração de enxofre e nitrogênio para o produto do hidrotratamento;

f) caracterizar física e quimicamente o carvão ativado original e impregnado;

g) estudar o equilíbrio (isotermas) para o carvão ativado original, carvão ativado impregnado com cobre e carvão ativado impregnado com paládio;

h) estudar o tempo de equilíbrio de adsorção;

i) avaliar a dessulfurização e desnitração com carvão ativado em leito fixo;

j) realizar o levantamento das curvas de ruptura para diversos processos de adsorção em série para o óleo diesel carga e produto da HDS;

k) avaliar a regeneração dos carvões ativados por extração com tolueno em batelada e em leito fixo;

l) realizar a simulação do processo contínuo e um reator de HDS e avaliar a eficiência do processo com uma coluna de adsorção antes e após da HDS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é um produto oleoso e o mais abundante obtido a partir do refino do petróleo. É composto predominantemente por hidrocarbonetos alifáticos, contendo de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia e, em menores concentrações de compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio (BRAUN et al., 2003; CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2012).

Esse combustível é obtido por um processo de destilação na faixa de temperatura de 160 a 365 °C. É utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) tais como automóveis, caminhões, ônibus, pequenas embarcações, locomotivas, navios e geradores elétricos. Esses motores apresentam uma durabilidade muito alta, cerca de dez vezes maior que os motores movidos à gasolina (BRAUN et al., 2003; CNT, 2012; PETROBRAS, 2013).

A produção do diesel inicia-se na destilação atmosférica, na qual frações básicas para a produção deste derivado são obtidas: o gasóleo leve e pesado. A estas frações podem ser agregadas outras como a nafta, o querosene e o gasóleo leve de vácuo resultando no produto conhecido como óleo diesel (PARKASH, 2010, p. 65-80).

O diesel é o principal combustível utilizado na atualidade. O atual modelo energético brasileiro é apoiado principalmente no transporte de cargas em motores diesel, por via rodoviária, em detrimento do transporte ferroviário, fluvial ou cabotagem (CNT, 2012). Segundo um relatório do balanço energético nacional realizado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), com base no ano de 2013, 18,8% de todo o consumo energético no Brasil são referentes ao óleo diesel, consumo equivalente ao da eletricidade no período avaliado.

A implantação de unidades de hidrotreatamento de diesel auxilia na redução do teor de enxofre, porém com a legislação ambiental cada vez mais restrita, outras soluções para tal problema precisam ser investigadas.

2.2 REGULAMENTAÇÃO AMBIENTAL

A poluição do ar tem sido muito pesquisada nas últimas décadas por se tratar de um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável, pois esta poluição afeta de diversas formas a saúde humana, os ecossistemas e os materiais (AZUAGA, 2000).

O Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN) define poluição atmosférica como uma mudança indesejável, e muitas vezes irreversível, nas características físicas, químicas ou biológicas do ar atmosférico, que pode afetar perniciosamente o equilíbrio do sistema ecológico com interferência na vida do homem, animais e vegetais; deterioração dos bens culturais e de lazer; inutilização ou depreciação dos recursos naturais.

No Brasil foram desenvolvidos programas para o controle de poluição atmosférica resultante da queima do óleo diesel, através de parcerias com órgãos regulamentadores. O PROCONVE (Programa Nacional para Controle das Emissões Veiculares) foi criado em 1986, com a finalidade de reduzir gradativamente os níveis de emissão de poluentes, como óxidos de enxofre resultantes da combustão do óleo diesel (CONAMA, 315, 2012). Com isso, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) e a PETROBRAS tiveram como objetivo a adequação dos combustíveis comercializados no Brasil, atendendo aos limites de emissões estipulados pelas resoluções CONAMA atuais. Ao mesmo tempo, a Associação dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) precisou acompanhar as alterações realizadas no óleo diesel, desenvolvendo e aprimorando os motores que produzem (CERÁVOLO, 2012; CARVALHO, 2011). As fases do PROCONVE com seus limites determinados pelo CONAMA são apresentadas

Quadro 1. Fases do PROCONVE

Fase	Teor máximo de enxofre permitido no óleo diesel (ppm)	Período de Vigência	CONAMA
FASE I (P1)	-	1989 a 1993	Resolução 18 1986
FASE II (P2)	3000 a 10000	1994 a 1995	Resolução 08 1993
FASE III (P3)	3000 a 10000	1996 a 1999	Resolução 08 1993
FASE IV (P4)	3000 a 10000	2000 a 2005	Resolução 08 1993
FASE V (P5)	500 a 2000	2006 a 2008	Resolução 315 2002
FASE VI (P6)	50	2009 a 2012	Resolução 315 2002
FASE VII (P7)	10	A partir de 2012	Resolução 403 2008

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

A Fase VI do PROCONVE não foi cumprida no prazo estipulado pelo fato da defasagem tecnológica das refinarias nacionais e das indústrias automobilísticas. Por tais motivos, a PETROBRAS se responsabilizou por um Termo de Ajustamento de Conduta instituído pelo Ministério Público Federal, por meio do qual novos prazos foram estabelecidos, tais como de janeiro a agosto de 2009 o diesel metropolitano S50 deveria ser fornecido para os ônibus de transporte público urbano das cidades de São Paulo, Rio de Janeiro, Belém, Fortaleza, Recife e Curitiba. Em janeiro de 2010 o diesel metropolitano S50 deveria ser fornecido para os ônibus de transporte público urbano das cidades de Porto Alegre, Belo Horizonte, Salvador e Região Metropolitana de São Paulo. Em janeiro de 2011 o diesel metropolitano S50 deveria ser fornecido para os ônibus de transporte público urbano das regiões metropolitanas da Baixada Santista, Campinas, São José dos Campos e Rio de Janeiro. Em janeiro de 2013 iniciou-se a comercialização do diesel metropolitano S10 para as novas frotas da fase P7 do PROCONVE (veículos pesados do ciclo Diesel).

2.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE

Segundo Bandosz (2006), o enxofre é um elemento químico não metálico, inodoro, de cor amarelada, da família dos calcogênios que à temperatura ambiente encontra-se no estado sólido. Em quase todas as frações de destilação do óleo cru estão presentes compostos orgânicos de enxofre (SPEIGTH, 2000).

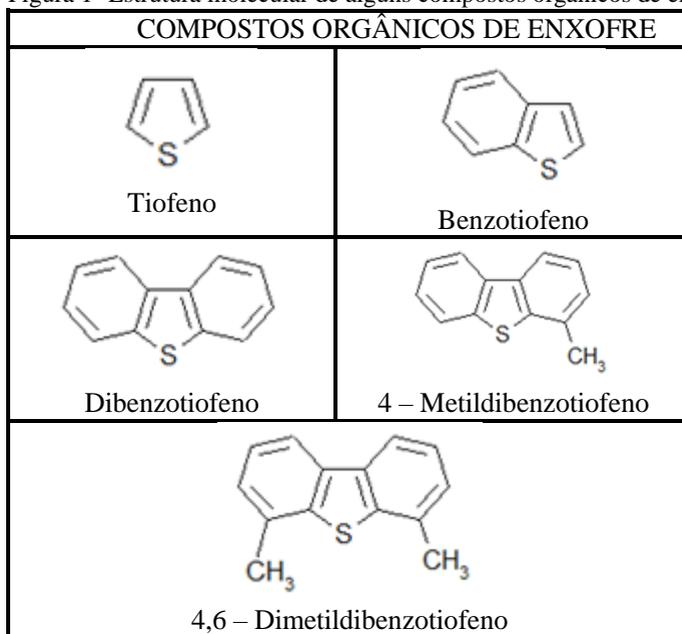
A maior fração dos átomos de enxofre do petróleo está associada à uma cadeia carbônica, caracterizando a presença de compostos organossulfurados. Por este motivo, o enxofre é classificado como um heteroátomo quando presente em cadeias de hidrocarbonetos (SPEIGTH, 2000).

Com a evolução de metodologias e técnicas analíticas, como cromatografia gasosa de alta resolução e detectores de enxofre por fluorescência ultravioleta, 61 compostos de enxofre presentes no óleo diesel puderam ser identificados e quantificados (STANISLAUS et al., 2010; MA et al., 1994). Os principais compostos sulfurados presentes no óleo diesel são os benzotiofenos (BT) e os dibenzotiofenos (DBT) e seus derivados alquilados (BANDOSZ, 2006; STANISLAUS et al., 2010).

De acordo com Yang (2003), as moléculas mais difíceis de serem removidas do óleo diesel são os derivados alquilados do dibenzotiofeno nas posições 4 e 6, pois apresentam menor reatividade, sendo por este motivo denominadas de substâncias refratárias. São estes compostos que provocam um fenômeno conhecido como impedimento estérico, diminuindo a eficiência da hidrodessulfurização (CERÁVOLO, 2012; STANISLAUS et al., 2010; SONG e MA, 2003; BANDOSZ, 2006).

Os compostos orgânicos de enxofre apresentam a seguinte ordem de reatividade (facilidade de remoção) nos processos de hidrodessulfurização: sulfetos e bissulfetos > tiofeno (T) > benzotiofeno (BT) > dibenzotiofeno (DBT) > 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) > 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), ou seja, o composto 4,6-DMDBT é o menos reativo (SONG e MA, 2003; CERÁVOLO, 2012). A Figura 1 apresenta a estrutura de alguns destes compostos.

Figura 1- Estrutura molecular de alguns compostos orgânicos de enxofre.



FONTE: NIST, 2012.

2.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS DE NITROGÊNIO

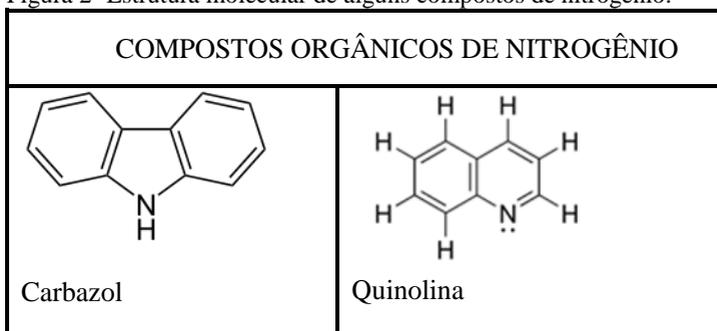
Os compostos nitrogenados presentes no óleo diesel foram caracterizados qualitativa e quantitativamente através do auxílio de técnicas de cromatografia gasosa de alta resolução ou por detectores com sensibilidade ao nitrogênio (STANISLAUS et al., 2010). Tais compostos são classificados em dois grupos: compostos orgânicos nitrogenados básicos e os não básicos (ou neutros) (POLCK, 2010; CERÁVOLO, 2012).

Os dois grupos são heterocíclicos aromáticos e/ou poli aromáticos contendo o heteroátomo de nitrogênio. Os compostos básicos apresentam um anel piridínico (com seis carbonos) em sua estrutura molecular, deficiente em elétrons quando comparado ao anel benzênico. A presença deste anel piridínico favorece a adsorção do heteroátomo de nitrogênio na superfície dos catalisadores em processos de hidrotratamento (SIMÕES, 2008; LIU et al., 2009). Os compostos não básicos possuem um anel pirrólico (com cinco carbonos) eletronicamente mais forte que o anel benzênico. Quando em contato

com a superfície dos catalisadores, tais compostos são adsorvidos em função da alta densidade eletrônica de sua estrutura molecular (SIMÕES, 2008; POLCK, 2010).

Cerca de 70% dos compostos orgânicos de nitrogênio contidos no óleo diesel são não básicos, em sua maioria o carbazol e seus derivados (LIU et al., 2010; XIANG et al., 2008; KIM et al., 2006; TURAGA et al., 2003). Já os compostos nitrogenados básicos presentes em maior concentração no óleo diesel é a quinolina e seus derivados (POLCK, 2010; OLIVEIRA, 2004; LIU et al., 2009). A estrutura do carbazol e da quinolina são apresentados na Figura 2.

Figura 2- Estrutura molecular de alguns compostos de nitrogênio.



FONTE: NIST, 2012.

2.5 INFLUÊNCIA DA REMOÇÃO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS NA EFICIÊNCIA DA HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS)

Segundo Laredo et al. (2013) a presença de compostos nitrogenados em destilados médios do petróleo é o maior problema para se obter combustíveis com teores de enxofre baixos. A presença de compostos nitrogenados no reator da HDS, mesmo como traços, afeta severamente a hidrodessulfurização de compostos de enxofre blindados estericamente, como o 4,6-DMDBT. É reconhecido que compostos nitrogenados e compostos de enxofre refratários competem pelo mesmo tipo de sítios catalíticos ativos, por isso, a remoção de compostos nitrogenados antes do processo HDS pode melhorar não somente a hidredesnitração (HDN) como também a hidrodessulfurização (HDS) de destilados médios do petróleo, produzindo combustíveis com concentração ultrabaixa de enxofre.

Em geral, a remoção de compostos de nitrogênio de destilados médios por meio de adsorventes sólidos melhora a taxa de reação de compostos de enxofre por meio do processo HDS (LAREDO et al., 2013). Segundo Arcibar-Orozco e Rangel-Mendez (2013), as tecnologias de dessulfurização são afetadas pela presença, mesmo que em pequena quantidade, de compostos aromáticos de nitrogênio.

Diversos estudos foram realizados com a finalidade de verificar a influência dos compostos nitrogenados na eficiência da remoção de compostos de enxofre pela HDS.

Yang et al. (2004) reduziram a concentração de nitrogênio presente em uma carga de óleo leve de 635 ppm (m/m) para 16 ppm (m/m) e observaram um substancial aumento na constante da taxa de reação dos compostos substituídos de DBT.

Macaud et al. (2004) utilizaram resinas de troca iônica fortemente ácidas na remoção seletiva de compostos nitrogenados heterocíclicos presentes em uma carga de diesel. O processamento desta carga altamente desnitrógenada permitiu a operação da HDS com temperaturas próximas a 15 °C, aumentando então, o tempo de vida do catalisador.

Choi et al. (2004) verificaram que a remoção de 80% das espécies nitrogenadas resultou em reatividades muito maiores das espécies sulfuradas nas reações de HDS. Com uma carga de gás óleo de 24 ppm (m/m) de nitrogenados, o produto da HDS (a 340 °C) apresentou 20 ppm (m/m) de enxofre, já para uma carga com 120 ppm (m/m) de nitrogenados o produto da HDS apresentou 87 ppm (m/m) de enxofre mesmo a uma temperatura de 360 °C.

Sano et al. (2004) realizaram a desnitrógenação de gasóleo por meio da adsorção com alumina e carvão ativado e obtiveram como resultado do produto HDS gasóleo com 11 ppm (m/m) de enxofre quando a carga possuía 60 ppm (m/m) de nitrogenados, e um produto com 193 ppm (m/m) de enxofre quando a carga apresentava 250 ppm (m/m) de nitrogenados.

Yang et al. (2005) verificaram que as temperaturas de reação para atingir 50% de conversão na HDS foram 5 °C, 20 °C e 25 °C mais baixas para DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT, respectivamente, quando a concentração de nitrogênio na alimentação foi reduzida de 744,9 para 16,5 mg/L. Seus resultados também sugeriram que os compostos nitrogenados e 4,6-DMDBT competem pelo mesmo tipo de sítios ativos, e que o DBT pode também ser convertido em diferentes sítios, não competindo na mesma proporção com os compostos nitrogenados.

Sau et al. (2005) realizaram a remoção seletiva do nitrogênio por adsorção com sílica e alumina e observaram que menores concentrações de nitrogênio, para uma mesma concentração de enxofre, podem aumentar a atividade do catalisador em mais de 60%, reduzindo também o consumo do hidrogênio. Além disso, verificaram que quanto maior o teor de nitrogênio na carga da HDS, maior a temperatura necessária para obter a mesma conversão, ou seja, para alcançar a conversão de 80% na HDS usando uma carga com 5 ppm de nitrogênio a temperatura de 370 °C foi suficiente. Já para uma concentração de nitrogênio de 125 ppm a temperatura precisou ser aumentada para 390 °C, e para a carga com 320 ppm de nitrogênio a temperatura necessária foi de 405 °C.

Trakarnpruk et al. (2008) doparam gasóleo com piridina antes da HDS e verificaram que a porcentagem de conversão do DBT presente no gasóleo reduziu conforme a quantidade de piridina foi aumentada.

A partir de tais estudos verifica-se a importância de estudar uma forma de remoção dos compostos nitrogenados antes do processo HDS, e esta necessidade aumenta com o refino dos petróleos mais pesados que têm sido processados. Uma das possibilidades é a utilização do processo de adsorção, o qual será melhor detalhado a seguir.

2.6 ADSORÇÃO

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

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (CIOLA, 1981).

O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST et al., 1982).

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

Adsorção física é um processo semelhante à condensação, envolvendo forças de repulsão e dispersão de van der Waals e as

interações eletrostáticas de polarização, dipolo e quadrupolo. Não há alteração química das moléculas adsorvidas e o calor de adsorção é pequeno. Este tipo de adsorção constitui a maioria dos processos de purificação e separação. Nele o processo é sempre reversível e exotérmico e se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente. O equilíbrio é atingido rapidamente, sendo considerada da mesma ordem da entalpia de condensação. As interações eletrostáticas estão presentes apenas em adsorventes que possuem estrutura iônica, como por exemplo, as zeólitas (RUTHVEN, 1984; VALENCIA, 2007).

Adsorção química envolve a formação de ligações químicas, por isso, o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação. Nesse fenômeno de superfície, os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo a simular uma reação química. Na quimissorção ocorre à formação de uma única camada sobre a superfície sólida. A irreversibilidade e liberação de energia são da mesma ordem de grandeza dos calores de reação (RUTHVEN, 1984).

O processo adsorptivo é fortemente influenciado pelo tipo e características dos adsorventes.

2.7 ADSORVENTES

O desenvolvimento de novos adsorventes que oferecem algumas características atraentes tem sido uma etapa para o recente crescimento da tecnologia (REZAEI e WEBLEY, 2009).

A seleção de um adsorvente inclui considerações da área superficial e do tipo de soluto e solvente envolvido no processo de adsorção, bem como relatos dos tipos de ligações que são formados entre o sólido e o fluido. Para aplicações industriais selecionam-se adsorventes porosos com grande área superficial. Exemplos de adsorventes que seguem este critério são: carvão ativo, sílica gel, alumina ativada, biomassa de alga marinha, zeólitas entre outros (BORBA, 2006).

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

De uma maneira simplificada os adsorventes podem ser classificados em adsorventes amorfos e adsorventes cristalinos. Os adsorventes amorfos (Sílica-gel, carbono ativado, alumina) apresentam distribuição de tamanho de poros não uniforme.

Na sequência faz-se uma descrição dos adsorventes de maior aplicação como resina, argila, carvão ativado e MOFs.

2.7.1 Resina

A primeira resina de troca iônica sintética foi produzida por Adams e Holmes em 1935, por meio do aquecimento de vários fenóis com formaldeído e mostraram que este material poderia ser utilizado como adsorvente.

Com o conhecimento da síntese das resinas de troca iônica foi possível o desenvolvimento de resinas poliméricas, as quais foram inicialmente utilizadas em 1962 por Kunin e colaboradores, fato que deu início a um importante crescimento na remoção de compostos orgânicos de sistemas gasosos e aquosos nas aplicações industriais e de química analítica (KUNIN et al., 1962).

Copolímeros não-iônicos de estireno e divinilbenzeno são amplamente utilizados como adsorventes devido ao seu elevado volume de poros (QUEIRÓS, 2006).

Favre-Réguillon et al. (2008) utilizaram resinas macroporosas de poliestireno divinilbenzeno como adsorvente de compostos de enxofre para o diesel. O método proposto se baseia na adsorção seletiva de compostos sulfurados pela formação de complexos de transferência de carga com moléculas imobilizadas de um aceptor π . Após a adsorção, o copolímero foi regenerado utilizando leito fixo e tolueno como solvente. A afinidade das resinas com os compostos orgânicos de enxofre foi confirmada por análises em GC-PFPD (Cromatografia Gasosa - Pulsed Flame Photometric Detector).

Líquidos iônicos clorados foram testados como extratores de compostos nitrogenados por Xie et al. (2009). Eles observaram que estes líquidos podem extrair seletivamente tais compostos, porém a solubilidade dos líquidos iônicos não foi a desejada na saída do processo. Por isso, realizaram uma ligação covalente entre os líquidos iônicos e polímeros, gerando resinas de troca iônica. Tais resinas foram então, avaliadas usando uma solução sintética com dibenzotiofeno e carbazol como compostos modelos, e elevada seletividade aos compostos nitrogenados foi obtida.

Em 2010 o mesmo grupo de Xie testaram as resinas de troca iônica em batelada e em leito fixo, utilizando combustível sintético composto por carbazol e dibenzotiofeno como contaminantes e n-decano e tolueno como solventes. A capacidade adsorptiva dos compostos nitrogenados foi avaliada e a maior afinidade destes compostos com a resina foi explicada pela ligação de hidrogênio entre o ânion cloreto e os compostos de nitrogênio.

Guo et al. publicaram em 2010 um estudo no qual utilizaram reações de alquilação de compostos tiofênicos com catalisadores sólidos de ácido fosfórico e resinas macroporosas sulfônicas, junto a uma gasolina sintética e comercial. Os resultados mostraram que as resinas apresentaram melhor desempenho do que os catalisadores sólidos de ácido fosfórico em ambas as condições de alimentação.

2.7.2 Argila

A argila é definida como uma rocha natural, de granulação fina, terrosa, que pode adquirir plasticidade quando umedecida (SANTOS, 2012).

As argilas são rochas sedimentares formadas pela modificação de silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar (SANTOS, 2012). As argilas são constituídas de argilominerais, os quais são considerados como silicatos de alumínio hidratados, que podem conter teores de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos (entre eles magnésio, ferro, potássio, etc.), de estrutura cristalina em camadas lamelares ou de estrutura fibrosa (SILVA e FERREIRA, 2008; SANTOS, 2012).

As argilas podem ser classificadas como catiônicas e aniônicas. As catiônicas podem ser encontradas na natureza, e possuem lamelas de aluminossilicatos carregadas negativamente, as quais são neutralizadas por cátions presentes no espaço intermolecular. As argilas aniônicas, são geralmente sintetizadas pois são mais raras na natureza, tais argilas possuem cargas positivas devidas às camadas do hidróxido do metal (REICHLE, 1986).

As bentonitas são os argilominerais mais estudados, sendo constituídas por argilominerais do grupo das esmectitas. As argilas apresentam uma variedade de mecanismos de adsorção, como a adsorção física, química, ligações de hidrogênio e complexos de coordenação (GITIPOUR et al., 1997). Devido a estas propriedades, sua elevada área superficial e capacidade de trocar cátions, as argilas podem

ser consideradas como um adsorvente alternativo na dessulfurização e desnitrogenação do óleo diesel.

Estes materiais encontram amplas aplicações em diversos tipos de processos, devido a sua grande área específica, porém a especificidade da sua aplicação dependerá da natureza da interação sólido-adsorbato (ROUQUEROL e SING, 1999, p. 8).

2.7.3 Carvão ativado

Os carvões microporosos pertencem a uma classe de materiais importante, conhecido como carvão ativado, o qual possui larga aplicação por sua alta produção mundial de aproximadamente 400.000 ton/ano (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

A matéria-prima para os carvões ativados são materiais carbonáceos como madeira, coque de petróleo, ossos, casca de coco e de frutas em geral. Sua produção envolve a preparação de material bruto, carbonização a baixas temperaturas e ativação.

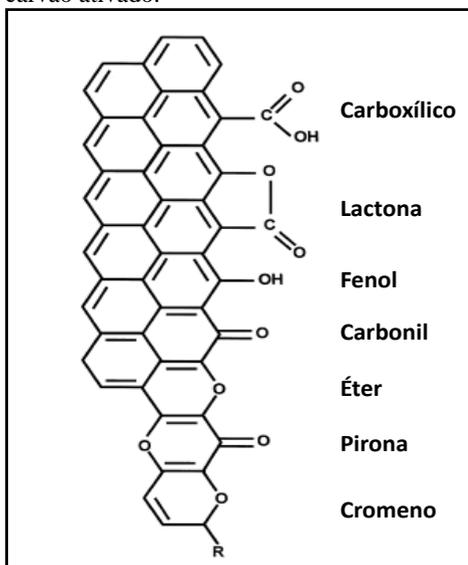
Os métodos utilizados para a ativação do carvão são: físico e químico. Após o tratamento inicial, a ativação por gás (física) envolve primeiramente carbonização entre 400-500 °C para eliminar o volume de materiais voláteis, e então, uma gaseificação parcial na faixa de 800-1000 °C para desenvolver a porosidade e área superficial. Um leve oxidante como CO₂ e vapor, ou gás de combustão, é utilizado na etapa da gaseificação porque a taxa de reação superficial é muito menor do que a taxa de difusão nos poros, assim, assegura-se o desenvolvimento uniforme de poros através do carvão (YANG, 2003, p. 79). A ativação é geralmente processada em leitos fixos, porém recentemente leitos fluidizados também têm sido utilizados. O outro processo de ativação também utilizado comercialmente depende da ação de aditivos inorgânicos para desintegrar e desidratar os materiais celulósicos e, simultaneamente, prevenir a contração durante a carbonização. Este processo é chamado de ativação química e nele não se faz necessária a pré-carbonização (YANG, 2003, p. 80).

Os carvões ativados são caracterizados por uma área superficial entre 300~4000 m²/g. Várias classes de carvão ativado são comercializadas dependendo de suas aplicações. Para utilização em fase líquida, o diâmetro de poro deve ser no mínimo de 30 Å. Já os poros para carvões utilizados em fase gasosa estão geralmente em uma faixa de 10 a 25 Å de diâmetro. A necessidade de poros maiores para a fase líquida é devido ao grande tamanho dos adsorbatos dissolvidos e a

difusão em líquidos ser mais lenta do que em gases para moléculas de mesmo tamanho (KIM e KANG, 2007).

Em carvões de origem vegetal, de acordo com os parâmetros de processo de carbonização (temperatura, pressão, tipo de atmosfera, taxas de fluxo), os devidos compostos lignocelulósicos podem não ser totalmente degradados, gerando resíduos destes. Marsh e Rodríguez-Reinoso (2006, p. 183) citam que os grupos químicos mais encontrados em carvões ativados de origem vegetal podem ter classes químicas distintas, tais como: Carboxila, lactona, fenólico, carbonila, éter, pirona, cromeno, as quais podem ser visualizadas na Figura 3. Os vários tipos de grupos de oxigênio encontrados na superfície de carvões ocorrem devido à eletronegatividade deste átomo, que possuem momento de dipolo e a sua presença tem singular influência nos sistemas adsorptivos em solução, em particular, o de pequenas moléculas em água onde são competitivamente adsorvidas em sítios da superfície complexa de oxigênio.

Figura 3 – Alguns grupos funcionais do oxigênio presentes na superfície do carvão ativado.



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

2.7.4 Carvão ativado modificado

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

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

A impregnação apresentada pela literatura está ligada, na maioria dos casos, à modificação de um catalisador, resultando em dois componentes, um ativo e um suporte. O foco deste estudo não é o de usar o carvão ativado apenas como um suporte, a proposta está em utilizar sua superfície porosa para a adsorção física e as porções impregnadas para a adsorção química.

Tamon et al. (1996) impregnaram carvão ativado com haletos metálicos para remover CO de processos gasosos. No estudo foi concluído que a impregnação de PdCl₂ e CuCl aumentou efetivamente a adsorção de CO, sendo que para o primeiro sal o aumento em relação ao carvão sem impregnação foi de oito vezes e para o segundo doze vezes.

Kim e Yie (2005) também impregnaram carvão ativado com cloreto de cobre, porém para a adsorção de metilmercaptanos em leito fixo. O carvão impregnado apresentou significativo aumento na capacidade de adsorção do metilmercaptano, mesmo com a impregnação resultando em redução da micro porosidade.

Fibras de carvão ativado foram impregnadas com solução de cloretos metálicos (MgCl₂, MnCl₂, CoCl₂, CuCl₂ e NiCl₂) por Wang et al. (2006). As capacidades de adsorção para SO₂ foram medidas em um leito fixo tubular com modelo de gases de combustão. A maior capacidade adsorptiva foi apresentada pelo carvão ativado impregnado com cobalto, fato atribuído a sua alta quantidade de sítios ativos.

Wang e Yang (2007) realizaram um estudo com carvão ativado impregnado com CuCl, PdCl₂ e Paládio metálico para a dessulfurização de um combustível modelo para a adsorção seletiva de moléculas

tiofênicas. Em seus resultados observaram que a capacidade adsorptiva seletiva a compostos de enxofre foi maior para o PdCl_2 do que para CuCl e Pd^0 .

Em 2008 Xiao et al. publicaram um estudo que envolveu a investigação da adsorção de benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT) em carvões ativados impregnados com metais de transição e zeólitas Y trocadas ionicamente com os mesmos metais. Os carvões foram preparados pela impregnação em solução aquosa de 0,1 M do nitrato dos metais (AgNO_3 , $\text{Cu(NO}_3)_2$, $\text{Ni(NO}_3)_2$, $\text{Zn(NO}_3)_2$ ou $\text{Fe(NO}_3)_3$). Suas conclusões quanto ao carvão ativado foram que a maior quantidade de BT e DBT foi adsorvida pelo Ag^I/AC , enquanto que a menor foi para o $\text{Fe}^{III}/\text{AC}$. Os demais adsorventes apresentaram desempenho melhor do que o carvão ativado original, e se mostraram mais eficientes do que a zeólita.

Ma et al. (2010) sintetizaram carvões ativados impregnados com cobre para a adsorção de CO. O preparo dos carvões se deu pelo contato do carvão ativado com uma solução aquosa de CuCl_2 isoladamente ou uma mistura de CuCl_2 e carboxilato de cobre $\text{Cu(CH}_3\text{OO)}_2$ ou Cu(HCOO)_2 . As amostras foram pré-ativadas entre 120 °C e 330 °C em N_2 , CO ou atmosfera redutora. Os resultados apontam que o carvão ativado preparado com CuCl_2 ou com a mistura de CuCl_2 e $\text{Cu(CH}_3\text{OO)}_2$ apresentaram menor capacidade de adsorção do CO, possivelmente resultado da redução parcial de íons cúpricos a íons cuprosos. Somente os íons cúpricos suportados em carvão ativado ou zeólita Y por impregnação de CuCl_2 e Cu(HCOO)_2 podem ser reduzidos completamente a íons cuprosos após a pré-ativação.

Estes estudos demonstram como a modificação do carvão ativado pode aumentar sua seletividade para os adsorbatos desejados.

2.7.5 MOFs (Metal Organic Frameworks)

A disposição espacial dos átomos, íons ou moléculas e a natureza das ligações químicas em compostos são as principais características que influenciam em suas propriedades físicas e químicas (ROWSELL et al., 2004), porém muitos processos tradicionais de preparação de materiais sólidos restringem tais características à apenas o controle estrutural e à reatividade dos materiais. Devido a isso, nos últimos 20 anos muitos estudos vêm sendo realizados na química do estado sólido, com destaque aos compostos de coordenação que apresentam estruturas infinitas (LEHN, 1994).

Os “metal-organic frameworks” (MOFs), uma classe relativamente nova de materiais sólidos porosos, surgiram há aproximadamente duas décadas e tiveram um rápido desenvolvimento produtivo no campo das pesquisas (JAMES, 2003; LI e SCULLEY, 2012).

Segundo Li e Sculley (2012) MOFs são sólidos híbridos orgânicos-inorgânicos com infinitas estruturas de redes construídas a partir de ligantes orgânicos e metais inorgânicos (ou grupos contendo metais), constituindo uma extensa rede de materiais cristalinos (LONG, 2010).

De acordo com Rodrigues (2010) o corante azul da Prússia foi o primeiro relato de um composto sintético considerado polímero de coordenação, sendo que ele foi sintetizado no início do século XVII pelo químico alemão Diesbach, mas sua estrutura foi determinada apenas 372 anos após sua síntese.

Li et al. em 1999 utilizaram condições experimentais que preservavam os aspectos geométricos e direcionais de centros metálicos e ligantes orgânicos, e com isso, obteve a formação de uma estrutura denominada MOF-5. Cabe salientar que ele se baseou na estrutura do grupo de zinco (Zn_4O) presente no acetato de zinco anidro, a qual é conhecida desde 1953 (BOGDAN, 2008; RODRIGUES, 2010).

Os MOFs, assim como as zeólitas, constituem uma rede que possui dimensões formadas a partir de uma unidade secundária ou SBUs (Secondary Building Blocks Units). Esta unidade secundária é formada por subunidades inorgânicas que possuem geometria definida e um ligante (subunidade orgânica) que se coordena ao centro metálico (ROWSELL et al., 2004; LYSZCZEK, 2008).

Devido à falta de uma definição geral aceita durante o desenvolvimento deste novo tipo de material híbrido, várias outras denominações paralelas surgiram e estão sendo utilizadas, entre as quais, polímero com coordenação de poros (porous coordination polymer - PCP), parece ter sido a mais amplamente adotada, seguido por rede de coordenação porosa (porous coordination network – PCN) (LI e SCULLEY, 2012). Outras denominações também são usadas seguindo a tradição da ciência da zeólitas, para os quais muitos pesquisadores os nomearam com a sigla dos laboratórios onde os MOFs foram sintetizados como MILs (matériaux de l’Institut Lavoisier) (FEREY, 2005), HKUST (Hong-Kong University of Science and Technology) (LI e SCULLEY, 2012), SNU (Seoul National University) (PARK e SUH, 2010), entre outros.

Uma das maiores motivações para a pesquisa com MOFs partiu de sua porosidade, a qual os colocou em uma nova classe de matérias sólidos porosos, muitas vezes bem além dos materiais porosos tradicionais. Por se tratar de um material que apresenta regularidade, rigidez/flexibilidade, variedade, e passível de determinação estrutural e propriedades, os MOFs estão sendo considerados materiais porosos tão avançados que podem atingir ou superar tecnologias atuais. Em comparação com sólidos porosos inorgânicos tradicionais e carvão ativado, o número de possibilidades de combinação de inorgânicos e orgânicos para atingir um material poroso é espantoso e isto reflete-se na quantidade de estudos publicados com este tipo de compostos nos últimos 20 anos (LI e SCULLEY, 2012). Além das propriedades adsorptiva, combinando as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos, MOF também pode apresentar diversas características e ser aplicado em áreas como magnetismo e luminescência (MA, 2009; LIN et al., 2010; ROQUES et al., 2010; TANABE e COHEN, 2011).

A natureza cristalina dos MOFs permite que suas estruturas sejam facilmente caracterizadas por um único cristal de difração de raios-X. A regularidade estrutural associada também permite a exploração da relação entre estrutura e diversas propriedades, o que, por sua vez, pode orientar na síntese e um novo e melhorado MOF. Alguns fenômenos adsorptivos são diretamente determinados pela distribuição regular de poros em um MOF (KITAGAWA e MATSUDA, 2007).

2.7.5.1 Síntese de MOFs

São conhecidos cinco métodos de síntese para obtenção de MOFs: hidro (solvo) termal, saturação, difusão, microondas e ultrassom (ROBIN e FROMM, 2006; LIMA, 2007; NORO et al., 2009).

Pesquisadores da BASF desenvolveram uma rota eletroquímica para preparação da CuBTC (Basolite[®] C300) em escala industrial, sendo que nela, ânodos de sacrifício de cobre com 5 mm de espessura são oxidados em presença do 1,3,5- benzotricarboxilato dissolvido em metanol durante 150 minutos sob 12-19 V e 3,0 A (RODRIGUES, 2010).

MOFs são sintetizados geralmente via uma reação entre ligantes e sais metálicos em soluções a temperaturas que variam da ambiente até 250 °C. Produtos cristalinos, em especial grandes o suficiente para difração de um único cristal, são sempre desejados na síntese de MOFs.

A temperaturas próximas a ambiente, geralmente se adota a evaporação lenta dos solventes ou lenta difusão do solvente/solução para controlar a taxa de reação e promover o crescimento de cristais únicos. A temperaturas e pressões elevadas, denominada de solvotermal, os tempos de reação são reduzidos, porém a formação de um cristal único ainda é observada. Nestas reações, os produtos resultantes podem ser mais complicados e diversos, quando comparados aqueles obtidos à temperatura ambiente. Controle da taxa de reação, por ajuste de pH da solução reacional, por exemplo, é sempre importante para obtenção de cristais de alta qualidade (LI, 2012).

A obtenção de produtos puros é uma preocupação perceptível no preparo dos MOFs, pois a determinação estrutural e caracterização completa requerem um polimorfo único. Isto não é fácil em alguns casos; por exemplo, estruturas com vários graus de interpenetração são difíceis de isolar um do outro. Além disso, para alcançar o potencial completo desses materiais porosos uma completa ativação das amostras para produzir poros uniformes e vazios é necessária. Apesar de existirem métodos sendo utilizados (tais como a troca do solvente seguido por evacuação durante a ativação da amostra, para remover moléculas indesejáveis), algumas novas abordagens avançadas para purificação (como separação por densidade) e ativação (como processo supercrítico) dos MOFs estão sendo propostos e realizados (FARHA et al., 2010).

2.7.5.2 MOF na separação de compostos sulfurados e nitrogenados

Enxofre e compostos organosulfurados são contaminantes amplamente conhecidos encontrados no petróleo refinado e em combustíveis (gasolina, querosene, diesel, e óleo combustível) (KULPRATHIPANJA, 2010). A remoção de compostos organosulfurados de correntes de hidrocarbonetos por adsorção já vêm sendo implementada na indústria de refino utilizando outros adsorventes, como carvão ativado e zeólitas (YANG et al., 2003), porém somente um número muito limitado de MOFs vêm sendo explorado até agora.

Pioneiros neste objetivo, Cychosz et al. (2009) testaram a dessulfurização adsortiva em cinco MOFs incluindo $\text{Cu}_3(\text{bpt})_2$ (UMCM-150, bpt=bifenil-3,4',5-tricarboxilato), MOF-505, MOF-5 e MOF-177. Tais MOFs apresentam diferentes tamanhos de poros, formatos, e grupos metálicos, oferecendo assim, um teste sistemático para

determinar os fatores que impactam no comportamento da adsorção. Os autores avaliariam primeiramente a adsorção de benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), e 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT). Relataram que todos os MOFs apresentam elevada capacidade adsorptiva para os três compostos em elevadas concentrações, mesmo não atingindo a saturação em cada caso. Por exemplo, UCMCM-150 apresentou capacidade adsorptiva de 40, 83 e 41 g de S/Kg de adsorvente para BT, DBT e DMDBT, respectivamente. O tamanho dos poros foi verificado como um fator decisivo na capacidade adsorptiva para os compostos utilizados; por exemplo, MOF-505 era o adsorvente com os menores poros no estudo e apresentou a capacidade adsorptiva de 38 e 27 g de S/Kg de adsorvente para BT e DBT, porém aproximadamente 0 g de S/Kg de adsorvente para o DMDBT, a 300 ppm (m/m) de S. Os mesmos MOFs foram testados em experimentos de curva de ruptura para avaliar o resultado na remoção de DBT e DMDBT em óleo diesel. Os resultados apresentaram que mesmo na presença de uma mistura complexa de compostos aromáticos presentes no óleo diesel estes MOFs adsorveram seletivamente compostos organossulfurados e são capazes de removê-los em quantidades significativas antes do ponto de ruptura. Os MOFs foram mais eficientes na remoção de DBT e DMDBT do que a zeólita Na-Y, também avaliada. Além da alta adsorção apresentada, os MOFs foram regenerados com tolueno a 90 °C, ou seja, com um solvente comum a temperatura moderada.

Em um estudo semelhante, Achmann et. al (2010) avaliaram as capacidades do MOF-5, HKUST-1 e $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ na remoção de enxofre na forma de tiofeno (TPH) e tetrahidrotiofeno (THT) em um óleo sintético, gasolina e diesel comercial de baixo teor de enxofre. Os resultados mostraram que o MOF-5 e $\text{Cu}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})$ não são adequados na remoção de TPH e THT de combustíveis. Entretanto, HKUST-1 apresentou elevada eficiência na remoção do enxofre de combustíveis e óleo sintético.

Khan et al. (2011) também avaliaram a adsorção de BT em MIL-47 e MIL-53 (Al, Cr). Os resultados indicaram que os íons metálicos destes MOFs têm um efeito significativo na dessulfurização adsorptiva e que o MIL-47 apresentou a maior capacidade adsorptiva.

Tais resultados demonstram um alto potencial dos MOFs na dessulfurização adsorptiva, e que novos estudos precisam ser desenvolvidos para ampliar os conhecimentos desta aplicação.

Como já visto, os compostos aromáticos nitrogenados influenciam negativamente na adsorção de compostos sulfurados pois

competem pelos sítios de adsorção. Com isso, pesquisas referentes a adsorção de nitrogenados também estão sendo desenvolvidas.

Recentemente, Maes et. al (2011) testaram vários MOFs incluindo MIL-100 (Fe, Al, Cr), HKUST-1, MOF-74 (Ni, Co), MIL-47 e MIL-53 para a remoção de contaminantes aromáticos de nitrogênio de um combustível modelo. Foi realizada a remoção adsortiva do indol (IND), 2-metil indol (2MI), 1,2-dimetil indol (1,2DMI), carbazol (CBZ) e N-metil-carbazol (NMC), bem como TPH, BT, e DBT presentes em um sistema simulado com heptano/tolueno agindo como uma mistura. Foi verificado que a presença de sítios metálicos abertos nos poros dos MOFs é um ponto importante na adsorção do adsorbato. MIL-47 e MIL-53 que possuíam os sítios metálicos abertos, não apresentaram elevada capacidade adsortiva em relação aos contaminantes. Em contraste, MIL-100 (Fe, Al e Cr) e MIL-101 apresentaram elevada capacidade adsortiva para compostos contendo nitrogênio, porém baixa afinidade para os compostos sulfurados. Para HKUST-1 e MOF74 (Co, Ni), tanto os compostos nitrogenados quanto os sulfurados foram adsorvidos. Conceitos de Pearson de ácido/básico, fortes e fracos foram utilizados para explicar a seletividade observada. Como resultado, MOFs contendo sítios de ácidos fortes de Lewis são mais promissores na remoção de compostos nitrogenados em combustíveis. Um estudo detalhado foi realizado com MIL-100, sendo que a dureza ou maciez dos sítios metálicos abertos neste MOF pode ser modificada (YOON et al., 2010). Foi confirmado que MIL-100(Fe) é capaz de remover seletivamente somente compostos nitrogenados na sua forma recém-sintetizada (forma oxidada), porém, remove tanto enxofre quanto nitrogênio em sua forma parcialmente reduzida. Este material também pode ser facilmente e completamente regenerado após a adsorção e reutilizado em muitos ciclos.

2.7.5.3 Estabilidade dos MOFs

Segundo Li et al. (2012) a estabilidade dos MOFs influencia diretamente a aplicação prática em muitos dos campos incluindo separação. A estabilidade do MOF pode ser arbitrariamente dividida em estabilidade da estrutura, estabilidade térmica e estabilidade química.

Estabilidade da estrutura refere-se à manutenção da estrutura (rede aberta) após a remoção dos compostos indesejáveis ou após sofrer alterações ambientais e/ou estímulos externos.

Geralmente, MOFs com pequenos poros ou baixa porosidade são estáveis, sendo capaz de manter cristalinidade após remoção completa de solventes a temperatura de 150 °C. Estrutura do Zn(tbip) mantém sua cristalinidade após um prolongado aquecimento a 350 °C. Com o aumento do volume ou tamanho do poro, por outro lado, a estrutura geralmente sofre instabilidade (WANG et al., 2009; FURUKAWA et al., 2010).

Muitas estratégias podem ser utilizadas para melhorar a estabilidade de MOFs altamente porosos. Muitos MOFs com grupos metálicos atuando como unidades de formação têm sido utilizados nas sínteses e têm fornecido estabilidade à estrutura em processos adsorptivos, até mesmo, naqueles altamente porosos (LI et al., 2012).

A estabilidade térmica é a maior limitação para muitos materiais de estrutura híbrida; a mesma situação ocorre em MOFs. Apesar de alguns MOFs poderem ser aquecidos até 400 °C ou temperaturas superiores sem perder sua integridade estrutural, a maior parte deles não é estável acima de 200 °C (LI et al., 2012). No que se refere à estabilidade química, apesar de não ser muito explorada, parece ser uma deficiência do MOF para algumas aplicações de separação, pois as ligações coordenadas entre os nós metálicos e os ligantes orgânicos são facilmente quebradas por reações químicas. Isto pode ser evitado pelo uso de ligações fortes, como aquelas encontradas em compostos poliméricos altamente estáveis de olefina-Cu(I) (YE et al., 2005).

2.7.5.4 CuBTC

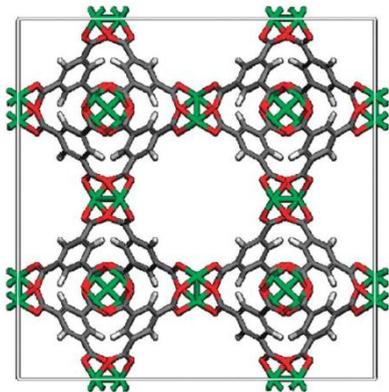
CuBTC foi reportado primeiramente por Chui et al. 1999, é um dos MOFs mais bem caracterizados e estudados até o momento, primeiramente devido a relativa facilidade de síntese, excelente estabilidade térmica e boa estabilidade contra umidade. Estas características levaram a escolha deste MOF para avaliação no presente estudo.

Os aglomerados de Cu₂ em CuBTC são coordenados via grupos carboxilatos para formar as chamadas unidades pá (“paddle-wheel”) em uma rede de poros tridimensional cúbica. O material é formado por 12 moléculas de H₂O por poro com elevada simetria (SCHLICHTER et al., 2004) e apresenta caráter hidrofílico, a

Figura 4 apresenta a estrutura do CuBTC. É interessante saber que as moléculas de água ou solvente fracamente coordenadas com sítios de Cu²⁺ podem ser removidas usando uma ativação branda à vácuo, o que

resulta em uma rede com sítios metálicos insaturados abertos (CHUI et al., 1999). CuBTC tem sido amplamente estudado para separação de gases incluindo remoção de CO_2 e N_2 (YANG et al., 2007) e para muitas reações de química fina em fase líquida, catalisadas por ácidos de Lewis.

Figura 4 - Estrutura do MOF CuBTC.



(Verde: cobre; vermelho: oxigênio; preto: carbono, branco: hidrogênio)
FONTE: LI, 2012.

2.8 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A configuração de maior utilização em processos adsorptivos é a coluna de leito fixo, por meio da qual torna-se possível a realização de um processo cíclico e contínuo utilizando colunas em paralelo, os ciclos de adsorção e regeneração devem permitir uma produção constante (SIAHPOOSH, 2009).

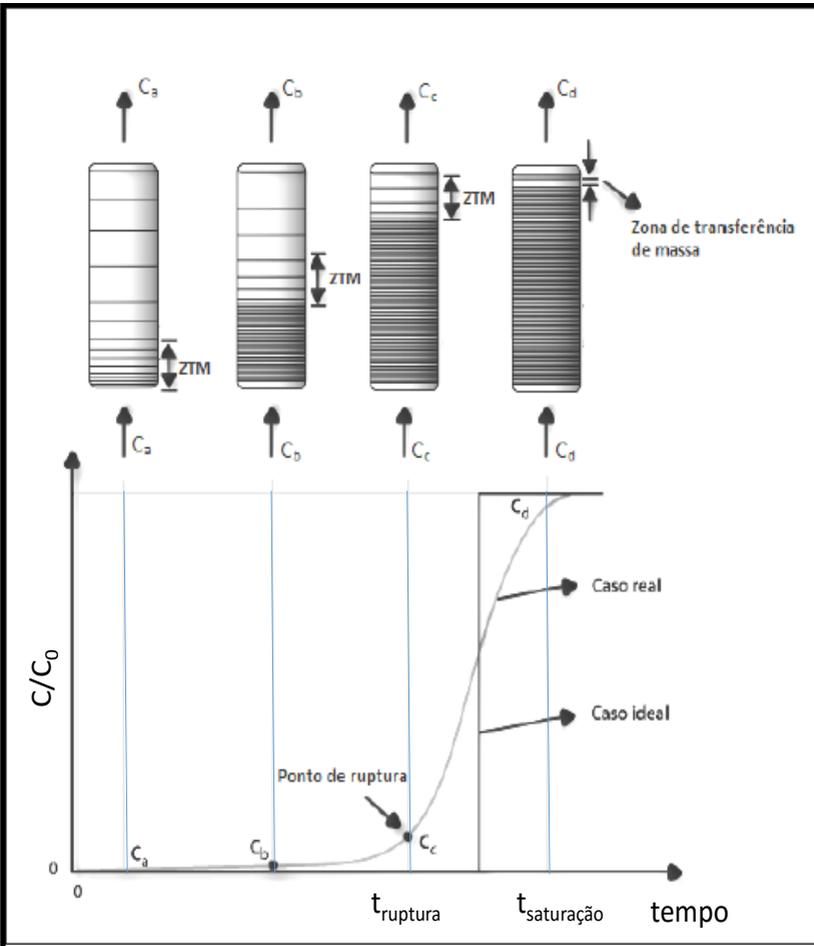
A representação gráfica da adsorção em leito fixo é realizada através das curvas de ruptura ou “breakthrough curves”. Tais curvas são obtidas traçando a relação entre a concentração de saída no tempo t e a concentração inicial em função do tempo de amostragem (GEANKOPLIS, 1998).

Um exemplo de curva de ruptura é apresentado na Figura 5. Nela observa-se a evolução da concentração de soluto em função do tempo na saída da coluna. Durante a adsorção, as concentrações de soluto nas fases sólida adsorvente e fluida variam com o tempo e com a posição no leito fixo. A região ativa do leito onde ocorre a adsorção é denominada de Zona de Transferência de Massa (ZTM). Para trás da

ZTM diz-se que o leito está em equilíbrio com a fase fluida e para frente desta zona não existe transferência de massa, pois o fluido chega livre de adsorbato (GEANKOPLIS,1998; MATEUS, 2009).

No início do processo, a maior parte da transferência de massa ocorre próxima à entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente, assume-se que o sólido não apresenta nenhum soluto no início do processo. Conforme o fluido entra em contato com o leito na entrada da coluna, ocorre a maior parte da transferência de massa e da adsorção. Depois de algum tempo, o sólido que está próximo à entrada está praticamente saturado e a maior parte da transferência de massa vai ocorrer em um ponto mais para o interior do leito. E assim vai ocorrendo um aumento gradativo da concentração do adsorbato na saída da coluna, até que C/C_0 seja igual a 0,05 ou 0,10, chamado de ponto de ruptura. A partir deste ponto, a concentração do adsorbato na saída aumenta mais rapidamente até que a coluna esteja saturada. A partir do ponto C/C_0 igual ou superior 0,95, o leito já perdeu a sua eficiência e deve passar pelo processo de regeneração (McCABE et al.,1993; GEANKOPLIS, 1998).

Figura 5 - Curva de ruptura de uma coluna de um processo de adsorção em leito fixo.



Fonte: CARNEIRO, 2014.

A análise das curvas de ruptura é realizada através do cálculo da capacidade de adsorção até a saturação e de outros parâmetros relativos ao leito (GEANKOPLIS, 1998; COELHO, 2009; FERRAZ, 2011; CHEN et al., 2012):

- Capacidade de adsorção até a saturação (mg/ g CA), dada pela Equação 01:

$$q = \frac{Qc_0 10^{-3}}{m_{CA}} \int_0^t \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) dt \quad (1)$$

onde C_0 é a concentração de adsorbato na entrada da coluna (ppm – mg/kg), Q é a vazão volumétrica de entrada do óleo diesel (mL/min), m_{CA} é a massa de adsorvente seco na coluna (g), C_t é a concentração de adsorbato na saída da coluna no ponto de saturação (ppm - mg/kg).

- O tempo de ruptura é obtido quando a concentração de saída atinge 10% do valor da entrada, ou seja, $\frac{C_t}{C_0} = 0,10$.
- O tempo de saturação é o tempo correspondente à quantidade adsorvida até a saturação do leito, ou seja, $\frac{C_t}{C_0} = 0,95$.
- A densidade de empacotamento do leito, massa específica do leito, é obtida a partir da Equação 02:

$$\rho_L = \frac{m_{CA}}{V_L} \quad (2)$$

onde V_L é o volume do leito de carvão (mL).

- Porosidade do leito é a relação do volume de vazios pelo volume do leito. É obtida a partir da Equação 03:

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{m_{CA}}{\rho_r V_L} \quad (3)$$

Onde ρ_r é a massa específica do adsorvente (g/mL).

2.9 REGENERAÇÃO DE ADSORVENTES

Para tornar a adsorção um processo cíclico são necessárias duas etapas: A adsorção e dessorção. 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; SCHMITT, 2013).

Segundo Suzuki (1989) os mecanismos comumente utilizados para a regeneração de adsorventes aplicados na adsorção de gases são a dessorção por corrente de gás inerte e dessorção a elevadas temperaturas. Para adsorções em fase líquida os métodos mais empregados são a extração por solvente e a decomposição química, térmica, fotocatalítica ou bioquímica.

Segundo Han et al., (2014) o método de regeneração por extração com solvente, nos processos que envolvem enxofre, é um método que evita a emissão de SO_x, gerados pela regeneração oxidativa ou H₂S, gerado pela regeneração redutiva. Além disso, os solventes orgânicos podem ser recuperados e os compostos de enxofre podem ser concentrados e tratados.

Uma série de estudos utilizando a regeneração por solvente foram desenvolvidos nos últimos anos, alguns deles são apresentados a seguir.

Sano et al. (2004) realizaram a dessulfurização e desnitrogenação de uma corrente de gasóleo leve com 11780 ppm (m/m) de enxofre e 260 ppm (m/m) de nitrogênio. O tratamento foi desenvolvido em leito fixo sendo o adsorvente carvão ativado. A regeneração se deu por extração com tolueno a 80 °C. As curvas de ruptura obtidas após o terceiro ciclo de regeneração apresentaram quase o mesmo perfil do que do carvão virgem, confirmando a regeneração da capacidade adsorptiva do adsorvente.

Almarri et al. (2009) realizaram a regeneração do carvão ativado com tolueno. A regeneração ocorreu em leito fixo após a adsorção de compostos de enxofre (DBT e 4,6-DMDBT) e compostos de nitrogênio (indolina e quinolina) presentes em óleo diesel sintético, que continha um total de 641 ppm (m/m) de enxofre, 280 ppm (m/m) de nitrogênio e 0,436 ppm (m/m) de compostos aromáticos. A regeneração foi realizada até que a concentração de enxofre e nitrogênio no tolueno, fosse próxima de zero. Para isso, foram utilizados 15 g de tolueno/ g de carvão, sendo que o desempenho do carvão ativado após a regeneração foi o mesmo do carvão inicial, comprovando a eficiência da regeneração.

Koriakin et al. (2010) avaliaram a capacidade de adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do produto do HDS (430,2 ppm (m/m) de enxofre e 271,3 ppm (m/m) de nitrogênio) por dois adsorventes de sílica denominados: YSP-Li e MCF-Li. A regeneração dos adsorventes foi realizada em duas temperaturas: 15 °C e 45 °C com

dois solventes: tolueno (solvente apolar) e metil isobutil cetona (solvente com elevada polaridade). Os autores observaram que a 15 °C a capacidade adsortiva para os adsorventes regenerados foi muito similar à capacidade adsortiva inicial, para ambos solventes avaliados. Também foi verificado que o grupo funcional aromático dos solventes contribuiu para a dessorção dos compostos de nitrogênio.

Han et al. (2014) utilizaram três métodos de regeneração para recuperar a capacidade adsortiva de um carvão ativado utilizado na dessulfurização e desnitração de óleo diesel modelo (435,4 mg DBT/kg, 2848,9 mg indolina/kg, 3979,6 mg carbazol/kg, 3051,2 mg naftaleno/kg e dodecano como solvente). Os métodos utilizados foram: regeneração térmica, ultrassom em DMF e extração por solvente usando DMF e tolueno. Dentre os métodos avaliados a extração por solvente foi a que se mostrou mais eficiente para remover os compostos de enxofre e nitrogênio residuais no adsorvente após o processo adsortivo.

Como visto a regeneração por extração com solvente é um método muito utilizado e que apresenta resultados satisfatórios na recuperação de adsorventes utilizados na dessulfurização e desnitração do óleo diesel. Tal método foi aplicado no presente estudo, e os detalhes do processo serão apresentados no Capítulo 3.

2.10 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA DE PESQUISA

O presente estudo fez parte de um projeto cujo tema principal é a Dessulfurização Adsorativa do Óleo Diesel em Carvão Ativado desenvolvido no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – LACAUTets. O objetivo principal desse projeto é o desenvolvimento de um processo adsorativo de remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel comercial, que seja complementar à Hidrodessulfurização.

O desenvolvimento deste projeto envolveu sete etapas, as quais serão detalhadas na sequência.

Primeira etapa – desenvolvida por Pereira (2011). Nesta etapa foi realizada a caracterização física, química e estrutural de oito amostras de carvão ativado de casca de coco de babaçu e pinho. Os carvões tiveram sua capacidade adsorativa avaliada em batelada utilizando uma carga sintética compostos por benzotiofeno, representando os compostos de enxofre, e n-decano representando a matriz parafínica. Avaliou-se também a impregnação dos carvões ativados com sais de cobre, por meio de três metodologias utilizando

CuCl, verificou-se que este sal apresenta baixa solubilidade em solução aquosa sendo necessária uma solução ácida com HCl e posterior lavagem para remoção do ácido. Observou-se que a impregnação com tais técnicas resultava em impregnações instáveis e optou-se por avaliar o sal CuCl₂. Os carvões impregnados com CuCl₂ apresentaram melhores resultados e um planejamento experimental foi realizado com a finalidade de otimizar o processo de impregnação visando maior remoção de enxofre.

Segunda etapa – desenvolvida por Cerávolo (2012). Nesta etapa avaliou-se a capacidade adsortiva de oito carvões ativados pelos compostos de enxofre e nitrogênio presentes em óleo diesel comercial. O carvão CAC₃ foi o que apresentou a maior capacidade adsortiva e para essa amostra foram realizados testes de seletividade utilizando misturas sintéticas. Observou-se efeito inibitório e competitivo dos compostos nitrogenados e aromáticos na adsorção dos compostos sulfurados. Foram realizados estudos do equilíbrio do processo adsortivo utilizando óleo diesel comercial e sintético. Duas amostras de diesel sintético foram testadas avaliadas, uma a delas composta por benzotiofeno em n-decano e uma segunda, que utilizou a mesma matriz parafínica, e dibenzotiofeno como composto sulfurado.

Terceira etapa – desenvolvida por Schmitt (2013). Foi desenvolvido o estudo cinético em batelada para o carvão puro e impregnado com CuCl₂. Além disso avaliou-se a adsorção em leito fixo, para as duas formas do carvão em presença de óleo diesel comercial e sintético. O óleo diesel sintético era composto por n-decano representando os parafínicos, benzotiofeno como composto sulfurado e quinolina para representar os compostos nitrogenados. As curvas de ruptura obtidas para o óleo diesel sintético foram completas, ou seja, apresentaram o formato sigmoidal, já para o óleo diesel comercial não se obteve a curva completa, fato que foi justificado pela complexidade do combustível comercial quando comparado ao sintético.

Quarta etapa - desenvolvida por Mariath (2014). Nesta etapa avaliou-se as diferenças entre as capacidades adsortivas de dois lotes de carvão ativado puro e impregnado com CuCl₂ na remoção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes em óleo diesel comercial. Os testes foram realizados em batelada e em leito fixo. Foi realizada uma análise estatística para a otimização da quantidade de cloreto de cobre utilizada para a impregnação do carvão.

Quinta etapa - desenvolvida por Lopes (2014). Avaliou-se a capacidade de adsorção do carvão ativado modificado pela impregnação com PdCl₂ e modificado por oxidação, em batelada e em leito fixo. Os

resultados obtidos mostraram que ativado carvão impregnado apresenta maior capacidade adsortiva para os compostos sulfurados do óleo diesel comercial quando comparado com carvões não modificados ou modificados por oxidação. Também se avaliou a regeneração dos carvões ativados com diversos solventes, sendo que o que se apresentou mais promissor foi o tolueno, o qual pôde ser recuperado por destilação.

Sexta etapa – desenvolvida por Carneiro (2014). Foi realizada a modelagem matemática e simulação da coluna de adsorção de leito fixo de carvão ativado. Foi utilizado o modelo de difusão no poro de Santacesaria et al. (1982). As equações diferenciais do modelo foram discretizadas pelo método dos volumes finitos com malhas uniformes para tempo e espaço. E o sistema de equações algébricas resultante da discretização das equações diferenciais do modelo de difusão no poro foi resolvido utilizando o método TDMA. Para este estudo foram utilizados dados coletados utilizando-se óleo diesel sintético.

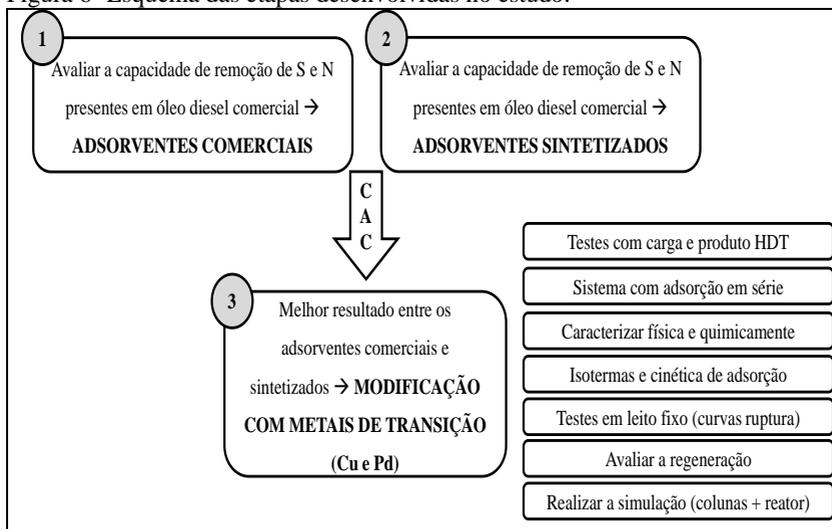
Sétima etapa – presente estudo. Visou avaliar adsorventes comerciais, sintetizados e modificados na remoção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes em óleo diesel comercial. Para os carvões modificados com cobre e paládio avaliou-se dois processos: pré-tratamento e pós tratamento da HDS, para os quais dois combustíveis foram utilizados. No pré-tratamento óleo diesel S3000 e para o pós-tratamento óleo diesel S250. Buscou-se otimizar o processo com adsorções em série, utilizando a primeira como adsorção de “sacrifício” para a segunda remover o máximo de contaminantes. O objetivo para o tratamento do óleo diesel S3000 (carga da HDS) foi o de remover a maior quantidade de compostos nitrogenados, pois vários estudos publicados identificaram estes compostos como inibidores na remoção dos sulfurados no processo HDS. Já para o óleo diesel S250 o obtivo foi utilizar o processo adsortivo como um polimento ao processo HDS, ou seja, etapa que seria utilizada posteriormente ao HDS para remover os compostos de enxofre e nitrogênio residuais. Para comprovar a eficiência do processo adsortivo foram simuladas colunas de pré e pós-tratamento em conjunto com um reator HDS.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os reagentes, adsorventes, equipamentos e procedimentos adotados no decorrer do estudo.

Faz-se importante esclarecer que o presente estudo é composto por três etapas que se complementam: estudo de adsorventes comerciais, estudo dos MOFs (adsorventes sintetizados) e o estudo do adsorvente comercial otimizado. Primeiramente realizou-se uma investigação preliminar avaliando a capacidade de remoção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel por adsorventes comerciais. A segunda etapa visou realizar a síntese de MOFs, sua caracterização por DRX para validação do método de síntese e, então, a avaliação da capacidade de remoção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel. O MOF que apresentou resultados mais promissores foi ainda suportado em sílica e carvão ativado com a finalidade de propiciar maior resistência mecânica e menor perda de carga se utilizado em leito fixo, uma vez que o MOF é um pó muito fino. Por fim, a terceira etapa do estudo focou a otimização do carvão ativado como adsorvente, visto que este apresentou resultados mais promissores do que os MOFs estudados e os demais adsorventes avaliados. Para o carvão ativado realizou-se a impregnação com sais de cobre e paládio, caracterizou-se o carvão original e os impregnados física e quimicamente, avaliou-se a adsorção em série para elevar a eficiência do processo. Realizou-se testes em leito fixo para obtenção de curvas de ruptura, levantamento do tempo de equilíbrio, estudo do equilíbrio de adsorção, modelagem e simulação do processo. Um esquema resumindo as etapas desenvolvidas no estudo é apresentado pela Figura 6.

Figura 6- Esquema das etapas desenvolvidas no estudo.



Fonte: a autora, 2015.

Todos os procedimentos utilizados em cada uma das etapas estudadas serão descritos na sequência.

3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.1.1 Sistema de Síntese (Reator)

O sistema de síntese da marca IKA, RCT basic safety control, é composto por bloco de reação de 100 e 500 mL, encaixe de 250 mL, controle PID otimizado (Figura 7). Opera da temperatura ambiente até 350 °C. Nele foram realizadas as sínteses dos MOFs que serão descritas futuramente.

Figura 7 - Sistema de síntese.



FONTE: a autora, 2015.

3.1.2 Incubadora Tipo Shaker

A Incubadora Tipo Shaker utilizada em todos os experimentos de impregnação e adsorção em batelada foi da marca Marconi modelo MA 410, e opera na faixa da temperatura ambiente +7 °C até 70 °C, possui controlador de temperatura microprocessado PID com sensibilidade de 0,1 °C. A Incubadora é apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Incubadora shaker orbital.

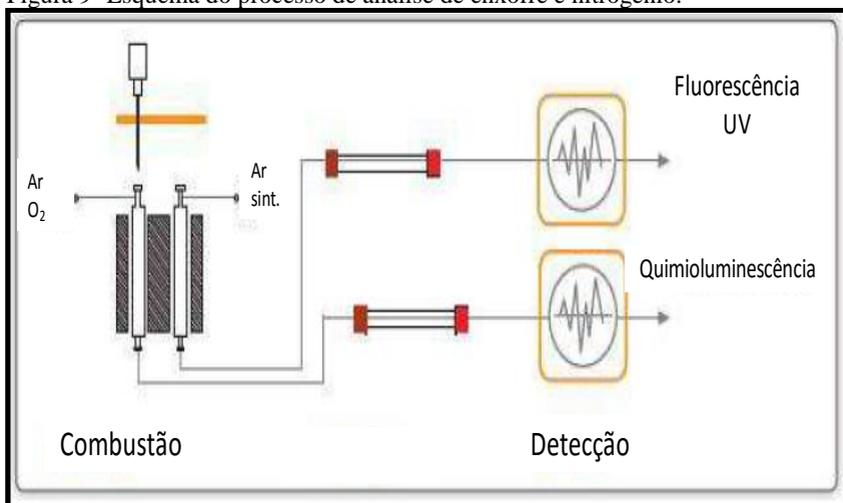


FONTE: a autora, 2015.

3.1.3 Analisador de Enxofre

A determinação do teor de enxofre e nitrogênio total foi realizada por meio do analisador de enxofre e nitrogênio Elemental Trace SN cube. As análises foram efetuadas em amostras líquidas, para as quais o método de análise se resume na injeção em um tubo catalítico de combustão de amostras, separação de gases estranhos e detecção por meio de Fluorescência UV para análise de enxofre na forma de SO_2 e quimioluminescência (CLD) para análise de nitrogênio na forma de óxido nítrico. Um esquema de injeção, combustão e detecção das amostras é apresentado pela Figura 9.

Figura 9- Esquema do processo de análise de enxofre e nitrogênio.



Fonte: Adaptado de Elemental products, 2014.

A concentração da fase adsorvida (mg S/g carvão ativado) foi calculada por balanço de massa, de acordo com a Equação 4,

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V_{sol} \cdot \rho_{sol}}{m_{ads} \cdot 1000} \quad (4)$$

onde, C_i é a concentração de enxofre na solução inicial em ppm (m/m), C_f é a concentração final de enxofre na solução após a adsorção em ppm (m/m), V_{sol} é o volume da solução utilizada (mL), ρ_{sol} é a massa

específica da solução (g/mL) e m_{ads} é a massa de adsorvente utilizada (g).

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

O equipamento utilizado e alguns de seus componentes podem ser visualizados na Figura 10.

Figura 10 - Analisador de enxofre e nitrogênio Trace SN Elementar.



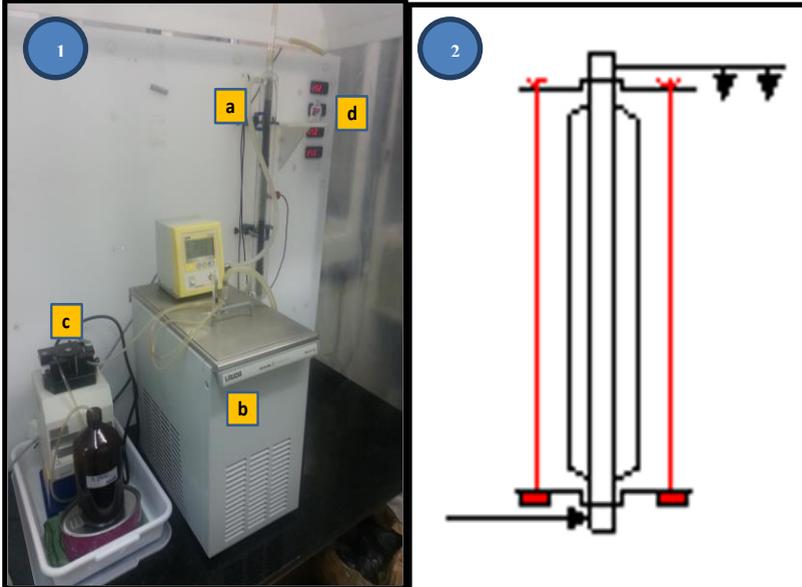
FONTE: a autora, 2015.

3.1.4 Unidade de adsorção em leito fixo

A unidade de adsorção de bancada foi utilizada para obtenção dos dados de ruptura do processo de adsorção em leito fixo. O sistema é apresentado pela Figura 11 (1) e consiste em: uma coluna de borossilicato de 2,0 cm de diâmetro interno e comprimento total de 67 cm (a) e detalhe (2), banho termostático da marca Lauda modelo RE 212 com controle de temperatura da água utilizada na camisa da coluna visando manter a temperatura da coluna estável (b), bomba peristáltica da marca Gilson modelo Minipuls 3 (c), termopares para medir as temperaturas de entrada, meio e fim da coluna da marca Full Galpe, modelo TI-07Ri (d). Além disso, o sistema também contou com os frascos utilizados para amostragem, pérolas de vidro para delimitar a

altura da coluna de carvão ativado e uma coifa para o sistema de exaustão da marca Amazonlab, modelo EA-200.

Figura 11 - Esquema da adsorção em leito fixo e detalhe da coluna de adsorção.

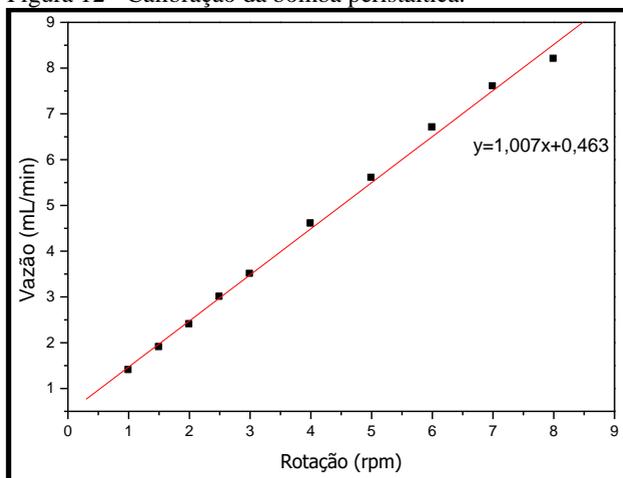


Fonte: a autora, 2014.

3.1.4.1 Calibração da bomba peristáltica

A calibração da bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 foi realizada com óleo diesel S250 a temperatura ambiente ajustando-se 10 diferentes rotações: 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 5; 6; 7 e 8 rpm. Para cada rotação estipulada coletou-se o volume transferido no intervalo de 1 min em uma proveta. Este procedimento foi realizado em triplicata. A partir dos volumes obtidos, foi realizada a regressão linear por mínimos quadrados para o ajuste da reta e obtenção da vazão de operação. A Figura 12 apresenta a curva de calibração da bomba peristáltica. Além da calibração, a vazão foi conferida em intervalos de 30 min durante todos os processos.

Figura 12 - Calibração da bomba peristáltica.



Fonte: a autora, 2014.

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Óleo Diesel Comercial

As amostras de óleo diesel utilizadas na pesquisa foram obtidas na Refinaria Getúlio Vargas (REPAR), no Paraná. Utilizaram-se duas correntes de óleo diesel no estudo, uma carga da HDS (S3000) e outra produto da HDS (S250), as quais não passaram por nenhuma modificação com aditivos e/ou biodiesel. Realizou-se análise físico-química destas amostras antes e após o processo adsortivo no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LCAUTets) na Universidade Federal do Paraná. Dentre os ensaios envolvidos estão o ponto de fulgor que seguiu o método ASTM D93, destilação seguindo o método ASTM D86, massa específica pelo método ASTM D4052 e viscosidade a 40 e 70 °C seguindo o método ASTM D445.

3.2.2 Óleo Diesel Sintético

Óleo diesel sintético foi preparado na etapa de avaliação de MOFs com a finalidade de comparar os resultados obtidos neste estudo, para a remoção de compostos de enxofre pelo CuBTC, com o resultado apresentado na literatura por Cychosz et al. (2009). Foram utilizados o

isooctano (Sigma-Aldrich, 97,9%) representando os compostos parafínicos do óleo diesel e benzotiofeno (BT, Fluka, $\geq 95\%$), dibenzotiofeno (DBT, Merck, para síntese) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT, Sigma-Aldrich, 97%), representando os compostos de enxofre. A solução em isooctano de benzotiofeno foi preparada com concentração de 8000 ppm (m/m) de enxofre, a de dibenzotiofeno apresentou 3000 ppm (m/m) S, e a solução de 4,6-dimetildibenzotiofeno em isooctano foi preparada para obter-se 500 ppm (m/m) de S.

Portanto, no decorrer do estudo a nomenclatura adotada para as misturas citadas anteriormente será de óleo diesel sintético.

3.2.3 Adsorventes

Na primeira etapa do estudo a capacidade de adsorção para compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel foram avaliados por adsorção em batelada, empregando-se alguns adsorventes disponíveis industrialmente como: resinas, argila, carvão ativado e sílica. Cada adsorvente foi definido conforme recomendação dos fornecedores, como sendo o mais indicado para o objetivo do estudo. Em uma segunda etapa, avaliaram-se os MOFs e MOFs suportados em carvão ativado e sílica. E na etapa final do estudo, foram analisados o carvão ativado original e o carvão ativado impregnado com sais de cobre e paládio. Cada um destes adsorventes avaliados, comerciais, sintetizados ou modificados utilizados nos estudos serão descritos na sequência.

3.2.3.1 Resinas

As resinas utilizadas no presente estudo foram obtidas da empresa Mitsubishi Chemical classificação Diaion & Sepabeads (Synthetic Adsorbents): PA 308, HP 20, SP 70 e SP 700, sendo a resina PA308 aniônica forte. Já as resinas HP20, SP70 e SP700, são resinas do tipo aromáticas e copoliméricas de divinilbenzeno-estireno, não substituídas, ou seja, sem grupos funcionais. Dentre essas resinas aromáticas não substituídas a HP20 não passou por nenhum tratamento adicional industrialmente, sendo também classificada como área superficial normal. As resinas SP70 e SP700 passaram por tratamentos especiais (não especificados pelo fornecedor), apresentando áreas superficiais mais elevadas. Características texturais fornecidas pela empresa das resinas testadas são apresentadas na Tabela 1.

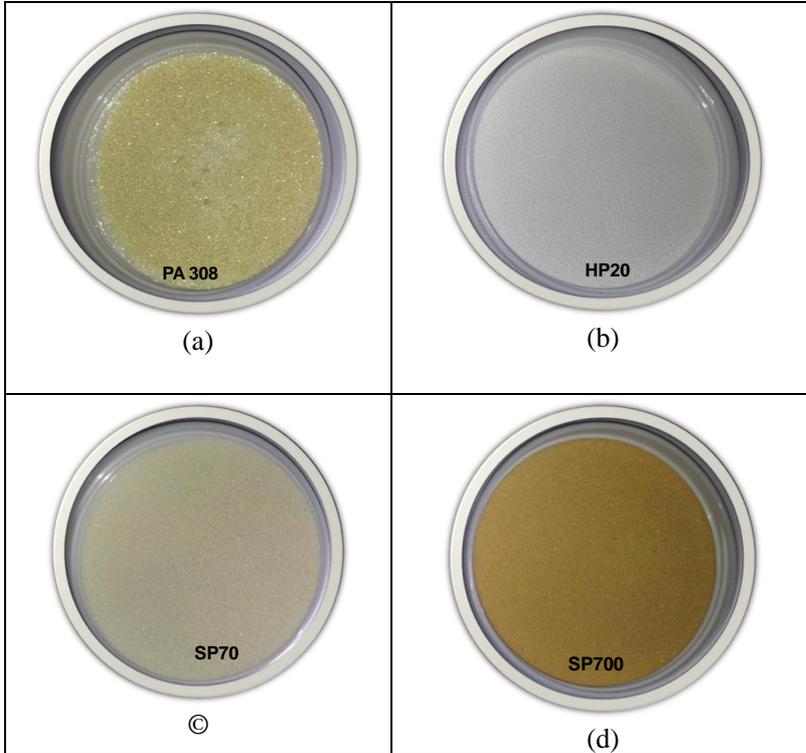
Tabela 1- Características das resinas utilizadas nos testes de adsorção.

Resina	PA 308	HP 20	SP 70	SP 700
Umidade (%)	57-67	55-65	60	65
Diâmetro da partícula (µm)	300-1180	> 250	450	450
Área superficial (m ² /g)	-	600	800	1200
Raio do poro (Å)	-	> 200	70	90

Fonte: Mitsubishi Chemical 2011.

Por meio destes dados pôde-se observar que as resinas apresentaram elevada umidade, por este motivo todas as amostras passaram por uma etapa de secagem antes da aplicação no processo adsorativo. No que se refere à área superficial, com exceção da amostra PA 308, a qual não possui o dado fornecido, todas as demais amostras apresentam elevada área superficial (entre 600 e 1200 m²/g), característica, que em teoria, as apresenta como adsorventes em potencial. As resinas utilizadas não passaram por nenhum tratamento adicional, apenas foram secas previamente ao uso. Na Figura 13 pode-se visualizar as resinas estudadas.

Figura 13 – Resinas avaliadas no estudo – (a) PA308; (b) HP20; (c) SP70; (d) SP700.

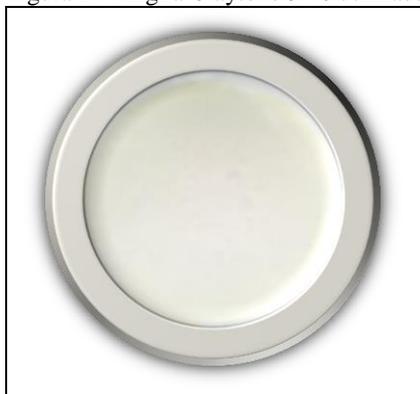


Fonte: a autora, 2012.

3.2.3.2 Argila

A argila utilizada no estudo foi a argila bentonítica Claytone® 40, Montmorilonita modificada organicamente com cloreto de dimetildioctadecil amônio (Claytone® 40) contendo 26,64% em massa de sal e massa específica $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$ adquirida junto a BUNTECH Tecnologia em insumos Ltda., a qual pode ser visualizada pela Figura 14.

Figura 14- Argila Claytone® 40 utilizada nos estudos.



Fonte: a autora, 2012.

3.2.3.3 Carvão Ativado

O carvão ativado empregado neste estudo foi proveniente da indústria paranaense Fábrica Brasileira de Catalisadores (FBC), sendo o precursor do adsorvente a casca do coco de babaçu. O adsorvente passou por ativação física e não teve nenhum tratamento adicional para sua utilização, apenas secagem para remoção da umidade. Para o estudo a amostra foi denominada de CAC. Alguns dados das características da amostra que foram cedidos pela indústria fornecedora são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Características das amostras de carvão ativado fornecidas pela FBC.

Amostra	Umidade (%)	Índice de Iodo (mgI ₂ /g)	Índice de Melaço (%)	pH
CAC	2,5	971,0	60,3	9,0

Fonte: FBC, 2011.

O dado referente ao número de iodo é considerado, segundo Yang (2003, p.83), aproximadamente igual ao volume total de poros e é definido como a quantidade de iodo (em miligramas) adsorvido por grama de carvão pulverizado, de uma solução aquosa de iodo 0,02 N (ASTM D4607-94). O iodo está na forma I₂, com uma pequena quantidade do ânion I³⁻. O número de iodo típico de carvão ativado é 900, com valores maiores que 1000 para melhores classificações de carvão.

No que se refere ao número de melaço que é calculado a partir da razão entre a densidade óptica do filtrado de uma solução de melaço tratada com um carvão ativado padrão e outra tratada com o carvão ativado que está sendo testado, o valor do índice de melaço indica a presença de macroporos na amostra.

3.2.3.4 Sílica

A sílica avaliada no presente estudo foi da marca Grace Davison Specialty Catalysts & Process Technologies, classificação DAVICAT® SI 1252, em grânulos, sendo ela um dióxido de silício amorfo.

A

Tabela 3 apresenta algumas informações das propriedades texturais e a estrutura química desta sílica, as quais foram cedidas pelo fornecedor.

Tabela 3 - Características da amostra de sílica fornecida pela Grace Davison Specialty Catalysts & Process Technologies.

N ₂ -BET	
Área Superficial (m ² /g)	375
Volume de Poro (cm ³ /g)	1,01
Diâmetro Médio do Poro (nm)	11
Tamanho de Partícula	
> 3,15 mm	0,2%
1,00-3,15 mm	99,8%
< 1,00 mm	0,04%
Notação Química	SiO ₂ .x H ₂ O

Fonte: Grace Davison Specialty Catalysts & Process Technologies, 2011.

A sílica utilizada tem uma aparência de grânulos brancos como apresenta a Figura 15. Como para os demais adsorventes utilizados, apenas secou-se as amostras em estufa previamente ao uso.

Figura 15 - Sólida DAVICAT SI 1252 utilizada nos estudos.



Fonte: a autora, 2011.

3.2.3.5 MOFs

Os MOFs (MOF-5 e CuBTC) utilizados no presente estudo foram sintetizados no laboratório LACAUTets na Universidade Federal do Paraná seguindo técnicas apresentadas na literatura, sendo cada uma delas apresentadas na sequência.

3.2.3.5.1 Síntese do MOF-5

A síntese do MOF-5 se deu seguindo a técnica apresentada por Zhao et al. (2009) com algumas modificações.

Primeiramente a dimetilformamida (DMF) foi desgaseificado com fluxo de argônio durante 60 min, e então $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,60 mmol – 1,664 g) e ácido tereftálico (H_2BDC , 0,352 g, 2,12 mmol) foram dissolvidos em 40 mL do DMF previamente desgaseificado. A mistura foi rapidamente transferida para um balão de três bocas de 100 mL e selado. O recipiente foi então aquecido a 130 °C no aparato de síntese e mantido por 2 horas sob pressão autogênea pela síntese solvotermal. Após a reação, o recipiente foi retirado do aquecimento e resfriado a temperatura ambiente naturalmente. O pó cristalino e incolor obtido foi coletado do solvente por filtração e lavado com DMF para remover o nitrato de zinco não reagido. Após a filtração, os cristais foram imersos em clorofórmio (50 mL), selados e colocados em estufa a 70 °C por 3 dias. Durante este processo de aquecimento, o solvente foi decantado e

recolocado todos os dias. Os cristais de MOF-5 recém preparados foram secos sob vácuo a 90 °C por uma noite e armazenados em dessecador até serem usados. A secagem sob vácuo foi realizada com a finalidade de remoção de qualquer resíduo de solvente na estrutura do produto final.

3.2.3.5.2 Síntese do CuBTC

CuBTC foi reportado primeiramente por Chui et al. em 1999 e é um dos MOFs mais bem caracterizados e largamente estudados até o momento, isto devido à facilidade na síntese, excelente estabilidade térmica e boa estabilidade contra umidade (KIM et al., 2012).

Diversas técnicas são utilizadas para obtenção de CuBTC, porém algumas apresentaram Cu_2O como impureza.

Dentre as técnicas que atingiram elevada qualidade dos produtos, livres de Cu_2O e acompanhados de elevada área superficial, destacam-se as pesquisas de Hartmann et al. (2008), o qual utilizou etanol em refluxo para realizar a síntese. Já nos estudos de Krawiec et al. (2006) utilizou-se apenas DMF como solvente, sendo que os resultados foram muito promissores. Nos estudos de Marx et al. (2011) utilizou-se água e DMF como solventes e seu produto apresentou área superficial de 1333 m^2/g e estava livre de Cu_2O . Tendo em vista que estas duas últimas sínteses resultaram em produtos de elevada qualidade, optou-se por avaliá-las para o prosseguimento deste estudo. Foram nomeadas de síntese 1 e síntese 2, as quais são apresentadas no Quadro 1 relacionadas aos seus autores. Uma terceira síntese foi realizada adaptando-se a síntese 1, na qual foi inserido ao processo um sistema de refluxo, permitindo assim, a manutenção da temperatura do processo na mesma que o ponto de ebulição do solvente (Li, 2012).

Quadro 1- Síntese utilizadas no estudo e seus respectivos autores.

Síntese 1	Marx et al. (2011)
Síntese 1 com refluxo	Marx et al. (2011) com adaptações
Síntese 2	Krawiec et al. (2006)

Fonte: a autora, 2012.

Procedimento para Síntese 1

Foram dissolvidos 1,180 g (4,84 mmol) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de água deionizada, e 0,5154 g de Ácido Trimésico (2,33 mmol)

em 25 mL de N,N-DMF. As duas soluções foram combinadas em um balão de 100 mL, com duas bocas e de fundo redondo, e colocadas no sistema de síntese previamente aquecido a 100 °C (Figura 16), condições que foram mantidas por 4 h com agitação de 200 rpm. O precipitado azul obtido foi então filtrado, e lavado vigorosamente com DMF e água para remover espécies precursoras residuais. Após este procedimento, a amostra foi seca a 200 °C por 24 h para remover o DMF.

Figura 16 - Sistema de síntese para a síntese 1.



Fonte: a autora, 2012.

Procedimento para Síntese 1 com refluxo

A síntese 1 com refluxo segue o mesmo procedimento da síntese 1 com a modificação de que foi acoplado um sistema de refluxo ao balão de três vias, como apresenta a Figura 17.

Figura 17- Sistema de síntese com sistema de refluxo.



Fonte: a autora, 2012.

Procedimento para síntese 2

Foram dissolvidos 1,1060 g (5 mmol) de ácido trimésico em 20 mL de DMF e então, a mistura foi adicionada a 2,0000 g (5 mmol) de nitrato de cobre II trihidratado dissolvidos em 20 mL de DMF. A mistura resultante passou por refluxo por pelo menos 12 h em um balão de fundo redondo de três vias de 100 mL, a solução foi bem agitada de forma a prevenir a formação de gel. Subsequentemente, a solução foi resfriada até temperatura ambiente de forma natural e filtrada, o produto filtrado foi lavado com água e DMF e seco por 12 h a 200 °C para remover o DMF residual.

3.2.4 CuBTC suportado em carvão ativado e sílica

Como os cristais de CuBTC apresentaram-se como um pó fino, dificilmente este adsorvente poderia ser aplicado como recheio de colunas de adsorção industrialmente, devido à elevada perda de carga que causariam. Por consequência, suportes foram utilizados de maneira a permitir o desempenho do MOF na superfície de um suporte sólido que possa ser utilizado em colunas de leito fixo. Como nos testes

realizados preliminarmente com diversos adsorventes comerciais o carvão ativado e a sílica apresentaram resultados satisfatórios, ambos foram eleitos como suporte para o CuBTC.

Para tal processo, os adsorventes (carvão ativado e sílica) foram secos por uma noite a 130 °C, e cerca de 4,0 g do adsorvente foi adicionado ao meio reacional do CuBTC, seguindo a partir deste ponto o mesmo procedimento apresentado para cada uma das sínteses.

3.3 ADSORÇÕES EM DIESEL COMERCIAL EM BATELADA

O procedimento experimental de adsorção em batelada foi realizado na Incubadora Tipo Shaker Orbital. Primeiramente ambientou-se o óleo diesel durante 1 h à temperatura de 40 °C, mesma temperatura utilizada para o ensaio, e o adsorvente foi seco em estufa a 130 °C por 12 h e mantido em dessecador até o uso.

Aproximadamente 2,0 g de adsorvente foram pesados em Erlenmeyer designado para o ensaio. Em seguida 20 mL do óleo diesel previamente aquecido foi colocado em contato com adsorvente. A mistura foi levada ao Shaker Orbital à temperatura de 40 °C e agitação de 150 rpm, durante 24 h. A amostragem foi realizada utilizando-se seringa de vidro e porta filtro descartável da Millipore. O volume amostrado foi depositado em vial de vidro de 2 mL, identificado, selado e guardado na geladeira para posterior leitura no analisador de enxofre.

3.4 ADSORÇÃO PARA CuBTC (S2) – TESTE COM DIESEL SINTÉTICO

Os testes com diesel sintético foram realizados para a amostra S2 do MOF CuBTC, a fim de se comparar os resultados apresentados em literatura por Cychosz et al. (2009). Para tal, alíquotas de 10, 15 e 20 mg do MOF foram transferidas individualmente para vials de 1,5 mL, a cada um dos vials foi adicionado 500 µL de iso octano, e 500 µL da solução de enxofre específica. Para cada massa de adsorvente foram realizadas adsorções com as seguintes soluções de diesel sintético: solução de 3000 ppm (m/m) S de BT, solução de 3000 ppm S(m/m) de DBT e 1000 ppm S (m/m) de 4,6-DMDBT, totalizando 9 experimentos, os quais foram realizados em duplicatas. Após o MOF, o iso octano e a solução de S serem adicionados ao vial, este foi levado ao shaker orbital, com rotação de 200 rpm e temperatura de 30 °C. O tempo de contato variou para cada composto de enxofre, sendo que para o BT foi

2 h, para o DBT 3,5 h e para o 4,6-DMDBT 12 h de contato entre o MOF e a solução. Após o tempo estabelecido realizou-se a filtração e armazenamento das amostras para posterior leitura do teor de enxofre no analisador de enxofre.

3.5 IMPREGNAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

Tendo em vista que os resultados referentes à capacidade de remoção de enxofre e nitrogênio pelo carvão ativado (CAC) foram mais promissores do que os MOFs e os demais adsorventes avaliados, realizou-se a modificação do carvão com sais de cobre e paládio com a finalidade de avaliar se há variação na seletividade e consequente maior remoção dos compostos contaminantes.

Para a impregnação foram utilizados os sais de cloreto de cobre II e cloreto de paládio. As técnicas de impregnação utilizadas são descritas na sequência.

3.5.1 Impregnação do CAC com CuCl_2

A técnica utilizada para impregnação de CuCl_2 é apresentada por Tamon et al. (1996) e por Wang e Yang (2007), com otimizações de Pereira (2011). Adicionou-se 15 mL de uma solução de CuCl_2 0,52 M, a 5 g de carvão ativado previamente seco em um Erlenmeyer. A mistura foi levada a um agitador orbital, onde foi mantida a 30 °C durante 24 h sob agitação de 150 rpm. Após o tempo de contato o adsorvente impregnado foi filtrado e secado a 130 °C durante 12 h e então, armazenado para uso posterior. O adsorvente foi denominado CuCAC após a impregnação.

3.5.2 Impregnação do CAC com PdCl_2

A impregnação com PdCl_2 seguiu a metodologia de Wang e Yang (2007) com otimizações realizados por Lopes (2014). A técnica consistiu em solubilizar 0,6 g de PdCl_2 em 15 mL de uma solução de HCl 0,2 M. Em seguida, colocou-se esta solução em contato com 5 g de carvão ativado, previamente seco, em um Erlenmeyer. A mistura foi então levada para um agitador orbital, onde foi mantida a 30 °C durante 24 h sob agitação de 150 rpm. Após o tempo de contato o adsorvente impregnado foi filtrado e seco a 130 °C durante 12 h e então,

armazenado para uso posterior. O adsorvente foi denominado PdCAC após a impregnação.

3.5.3 Avaliação da capacidade de remoção de enxofre e nitrogênio por carvões ativados impregnados com misturas de solução de cobre e paládio e por misturas de carvões impregnados separadamente com cobre e paládio

Os carvões CuCAC e PdCAC apresentaram melhora na capacidade de remoção do enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel quando comparados ao CAC, sendo que o PdCA se mostrou mais seletivo aos compostos de enxofre do que o CuCAC. Devido ao custo do sal de paládio ser em média 70 vezes mais elevado do que o sal de cobre e a fim de avaliar a eficiência de misturas de cobre e paládio na remoção dos contaminantes dois processos que misturam cobre e paládio na adsorção foram estudados. Um processo considerou a impregnação do carvão com misturas das soluções dos sais de cobre e paládio e posterior aplicação do carvão impregnado com os dois sais (CuPdCAC) na adsorção. O segundo processo avaliou a aplicação de misturas dos carvões previamente impregnados separadamente, CuCAC e PdCAC, na adsorção do enxofre e nitrogênio.

3.5.3.1 Impregnação com mistura das soluções de PdCl₂ e CuCl₂

A impregnação do CAC com mistura de soluções de Cu e Pd se deu pela mistura de diferentes volumes da solução de CuCl₂ e PdCl₂ de forma a obter-se as proporções em volume de cada uma das soluções em 50:50 (v/v), 30:70 (v/v) e 70:30 (v/v), como apresenta a Tabela 4.

Tabela 4 - Proporções em volume para as soluções de CuCl₂ e PdCl₂.

	M1		M2		M3	
	Volume (mL)	% volume	Volume (mL)	% volume	Volume (mL)	% volume
Solução de CuCl ₂	7,5	50	4,5	30	10,5	70
Solução de PdCl ₂	7,5	50	10,5	70	4,5	30

Fonte: a autora, 2014.

Após o preparo de cada uma das soluções o procedimento seguiu as etapas apresentadas na seção 3.5. Os carvões após este procedimento receberam a seguinte nomenclatura de acordo com as proporções de cada mistura: M1/CAC, M2/CAC e M3/CAC, referente à mistura 1, mistura 2 e mistura 3, respectivamente. Os carvões impregnados tiveram a capacidade de remoção de compostos de enxofre e nitrogênio avaliada seguindo o procedimento descrito na seção 3.3.

3.5.3.2 Adsorção com misturas de CuCAC e PdCAC

Testes utilizando misturas dos adsorventes CuCAC e PdCAC foram realizados com o intuito de avaliar se a mistura durante a impregnação ou após a impregnação interfere na capacidade adsorviva dos adsorventes. As proporções em massa dos adsorventes utilizados na adsorção são apresentadas na Tabela 5. Após a mistura realizada a capacidade de remoção de compostos de enxofre e nitrogênio foi avaliada seguindo o procedimento descrito na seção 3.3.

Tabela 5 - Proporções em massa para os carvões CuCAC e PdCAC.

Amostras	MS1		MS2		MS3	
	Massa (g)	% massa	Massa (g)	% massa	Massa (g)	% massa
Cu/CAC	1,0	50	1,4	30	0,6	30
Pd/CAC	1,0	50	0,6	70	1,4	70

Fonte: a autora, 2014.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A caracterização dos adsorventes utilizados nos estudos foi realizada em duas etapas. Primeiramente caracterizaram-se os MOFs sintetizados, com a finalidade de confirmar a metodologia utilizada. Em uma segunda etapa caracterizou-se o CAC, CuCAC e PdCAC, adsorventes que passaram pela otimização do processo adsorvivo e deram seqüência aos estudos.

3.6.1 Caracterização dos MOFs

Realizou-se a caracterização por meio da difração de raios x das amostras de MOF: MOF-5 e CuBTC para todas as sínteses avaliadas, ou seja, S1, S1R e S2.

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

Figura 18. Os experimentos foram conduzidos a 40 kV e 40 mA. A intensidade da difração foi medida entre 3° e 70°.

Figura 18- Difratômetro de raios x.



FONTE: A AUTORA, 2014.

3.6.2 Caracterização do CAC, CuCAC e PdCAC

O conhecimento das propriedades estruturais, físicas e químicas de um adsorvente tem uma grande importância prática, dado que a

dimensão das partículas e porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos e a composição química pode influenciar na adsorção de contaminantes.

Para obter-se tais propriedades os carvões original e impregnados foram submetidos a alguns ensaios de caracterização, como o Método B.E.T, o qual é utilizado para medir a área específica do adsorvente, Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), método que fornece imagens da estrutura e morfologia de adsorventes sólidos, Difração de Raio X (DRX), utilizado para determinar a estrutura cristalina do material, Fluorescência de Raio X (FRX), método que identifica a composição química da amostra e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), método que auxilia na identificação de grupos funcionais presentes na amostra.

3.6.2.1 Adsorção B.E.T

O ensaio de B.E.T. foi realizado no Laboratório de Catálise do departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). A determinação das propriedades texturais dos carvões ativados com e sem impregnação foi realizada pelo método de adsorção/dessorção de nitrogênio à temperatura do N₂ líquido (-195,8°C = 77 K) no equipamento da marca QuantaChrome, modelo NOVA 1200. Previamente ao processo, aproximadamente 0,2 g das amostras foram desgaseificadas a 300 °C por um período de 12 h.

3.6.2.2 Difração de Raios X (DRX)

O ensaio de DRX foi realizado no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná. O procedimento realizado para os carvões ativados foi o mesmo apresentado para os MOFs na seção 3.6.1.

3.6.2.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

O ensaio de FRX foi realizado no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná. O objetivo do ensaio é a varredura química da amostra resultando na porcentagem aproximada dos elementos detectados, analisando os 10 óxidos principais. Para isso, pastilhas do material foram confeccionadas

em uma prensa misturando-se o carvão ativado pulverizado e KBr. O equipamento utilizado foi da marca PANalytical, modelo Axios Max com tubo de raios X de Rh (ródio). A análise efetuada é semiquantitativa, ou seja, detecta todos os elementos mais pesados que o flúor e presentes acima de 0,1 % em massa. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 19.

Figura 19- Espectrômetro de Fluorescência de Raios X.



Fonte: a autora, 2014.

3.6.2.4 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

O ensaio de MEV foi realizado no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná, no equipamento da marca Jeol modelo JSM-6010 LA equipado com detector EDAX. Primeiramente fez-se necessária a metalização das amostras de carvão ativado com ouro, visto que o carvão não é condutor.

3.6.2.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

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

leitura do “branco contra o ar”, pois este método auxilia a eliminar ruídos (TERZYK, 2001). O software do espectroscópio foi ajustado para avaliar medidas de transmitância entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} .

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

3.7 ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SÉRIE

Os carvões CAC, CuCAC e PdCAC apresentaram elevada remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio, porém ainda resultaram em óleo diesel com elevado teor de enxofre. Com o intuito de obter óleo diesel com menor conteúdo de enxofre e nitrogênio avaliou-se o processo de adsorção em série, ou seja, duas adsorções consecutivas. Nesta etapa foram avaliados os combustíveis S3000 e S250, cada um com um objetivo final distinto.

O objetivo do tratamento do óleo diesel S3000 (carga da HDS) seria o de reduzir principalmente o teor de nitrogênio do combustível, servindo este processo como um pré-tratamento a HDS, visto que, os compostos nitrogenados são preferencialmente removidos no processo de hidrotreatamento. Este processo possuiu então, a intenção de remover o máximo de compostos nitrogenados com a finalidade de auxiliar a remoção dos compostos sulfurados na unidade HDS.

O processo realizado com o óleo diesel S250 (produto da HDS) teve como objetivo a remoção final dos compostos de enxofre e nitrogênio, sendo visto como um polimento ao processo de hidrotreatamento.

Para este estudo foram realizadas todas as combinações de adsorção em série possíveis entre os três carvões avaliados (CAC, CuCAC e PdCAC). Tais combinações são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 2 - Combinações avaliadas nas adsorções em série.

Primeira adsorção	Segunda adsorção	Nomenclatura da sequência
(CAC)	(CAC)	CAC/CAC
(CAC)	(CuCAC)	CAC/CuCAC
(CAC)	(PdCAC)	CAC/PdCAC
(CuCAC)	(CAC)	CuCAC/CAC
(CuCAC)	(CuCAC)	CuCAC/CuCAC
(CuCAC)	(PdCAC)	CuCAC/Pd/CAC
(PdCAC)	(CAC)	PdCAC/CAC
(PdCAC)	(CuCAC)	PdCAC/CuCAC
(PdCAC)	(PdCAC)	PdCAC/PdCAC

Fonte: a autora, 2014.

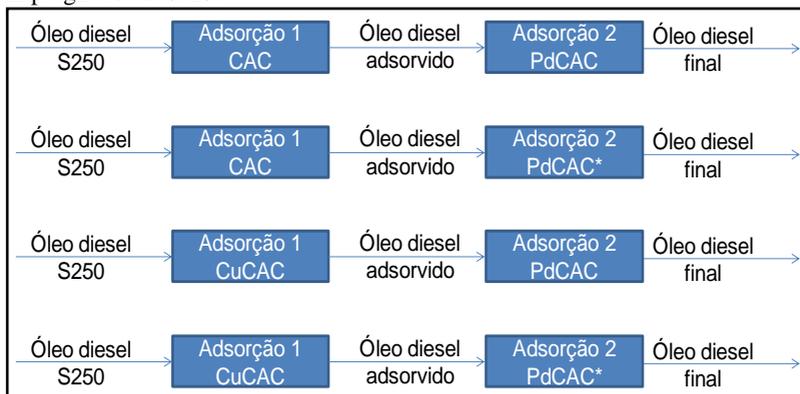
Para a primeira adsorção foram colocados 4,0 g de adsorvente em contato com 40 mL de óleo diesel com a finalidade de obter volume de óleo diesel suficiente para realizar a segunda adsorção, o tempo de adsorção foi de 24 h sob agitação constante a 150 rpm. Após o tempo de adsorção as amostras foram filtradas, uma alíquota foi armazenada para quantificação do teor de enxofre e nitrogênio e o óleo diesel residual foi utilizado para a segunda adsorção, na qual 2,0 g de adsorvente foram colocados em contato com 20,0 mL de óleo diesel (S250 ou S3000 adsorvidos), sob as mesmas condições descritas anteriormente. Após a adsorção a amostra foi filtrada e armazenada para quantificação do enxofre e nitrogênio remanescentes.

3.8 ESTUDO DA REDUÇÃO DA QUANTIDADE DE PdCl₂ NA IMPREGNAÇÃO

Lopes (2014) realizou um estudo da otimização da concentração de paládio no carvão ativado. A concentração ótima da solução de impregnação verificada foi de 40 g PdCl₂/L_{solução}, tal resultado foi obtido no processo de adsorção do óleo diesel S350. Com a finalidade de avaliar uma concentração menor de PdCl₂ na impregnação do carvão ativado utilizado no presente estudo e melhorar a solubilidade do sal, realizou-se um teste comparativo impregnando-se o CAC com uma solução de concentração de 20 g/L e com concentração de 40 g/L seguindo o mesmo procedimento descrito na seção 3.5.2.

Os carvões impregnados com as diferentes concentrações foram avaliados na segunda etapa da adsorção em série, sendo precedidos em um primeiro momento pelo CAC e em outro ensaio pelo CuCAC, como apresenta a Figura 20, na qual o carvão impregnado com a solução menos concentrada foi identificado como PdCAC*. As sequências de adsorção foram efetuadas seguindo os resultados obtidos nos testes realizados no estudo do processo de adsorção em série descrito na seção 3.7.

Figura 20 - Esquema da análise de redução da concentração de paládio impregnado ao CAC.



Fonte: a autora, 2014.

Este estudo foi realizado apenas para o óleo diesel S250, pois pelos resultados obtidos nos ensaios descritos na seção 3.7 o carvão ativado impregnado com paládio não seria aplicado na adsorção do óleo diesel S3000.

Com os resultados verificados nos ensaios descritos, optou-se por utilizar o PdCAC* no prosseguimento dos estudos.

3.9 ESTUDO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Um estudo foi realizado com a finalidade de determinar o tempo de equilíbrio na adsorção dos compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel S250 e no óleo diesel S3000 com os carvões CAC e CuCAC. Foram colocados 2,0 g dos adsorventes em contato com 10 mL do óleo diesel. A temperatura foi de 40 °C sob agitação de 150

rpm e cada amostra permaneceu nestas condições por diferentes intervalos de tempo, que variaram entre 1 min e 72 h. Após o tempo de contato estabelecido foram realizadas amostragens e a quantificação do enxofre e nitrogênio. Os carvões antes da adsorção passaram pelo tratamento de secagem descrito na seção 3.3.

3.10 ESTUDO DO EQUILÍBRIO EM BATELADA

Para obter os dados de equilíbrio do processo foram preparadas amostras de diesel com concentrações variadas a partir de *blends* entre o óleo diesel S20, S250 e S3000. Foram realizados balanços de massa para determinar a concentração de enxofre e separadamente de nitrogênio. Utilizaram-se 12 amostras com concentrações de enxofre que partiram de 30 ppm (m/m) até 3315 ppm (m/m). Para os compostos nitrogenados as concentrações foram de 11 ppm (m/m) a 330 ppm (m/m). Os combustíveis utilizados no estudo estão dentro das faixas selecionadas e possíveis de serem obtidas.

Para os ensaios foram utilizados 2,0 g do adsorvente (CAC, CuCAC ou PdCAC*) em contato com 10 mL de óleo diesel. As temperaturas utilizadas foram de 40 e 60 °C, o tempo de contato foi de 24 h, obtido pelo estudo do tempo de equilíbrio e a agitação foi de 150 rpm. Os teores de enxofre e nitrogênio foram quantificados antes e após o processo adsortivo.

3.11 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DAS ADSORÇÕES EM SÉRIE - PROCEDIMENTO EM BATELADA

Um planejamento experimental foi realizado a fim de verificar a influência de alguns fatores no processo de adsorção em série. Neste estudo foram utilizados o óleo diesel S3000 e S250. Os pares de adsorção em série avaliados foram os que apresentaram melhores resultados no estudo do processo de adsorção em série. Para o óleo diesel S3000 avaliou-se o CAC isoladamente, e então, com a determinação dos valores dos fatores determinados pela adsorção foi realizada a segunda adsorção com CuCAC. Para o óleo diesel S250 realizou-se o planejamento para a primeira adsorção com CAC e CuCAC isoladamente e para o processo em série analisou-se os pares CAC seguido de PdCAC* e CuCAC seguido de PdCAC*.

O planejamento experimental realizado foi de dois níveis, um superior e outro inferior, com ponto central, e de três fatores, sendo eles:

a massa de adsorvente, o tempo de contato e a temperatura de adsorção. Os níveis avaliados e os fatores são apresentados na Tabela 6. Os ensaios foram realizados em duplicata e os resultados analisados pelo software STATISTICA workbook.

Tabela 6- Apresentação do planejamento experimental realizado.

Fatores	Níveis		
	-	+	Ponto central
1 Massa de adsorvente (g)	0,1	2,0	1,05
2 Tempo de contato (h)	2	24	13
3 Temperatura de adsorção (°C)	40	60	50
Ensaio	1	2	3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
Ponto Central			

Fonte: a autora, 2014.

Os limites de massa foram determinados após a realização de ensaios que verificaram a máxima massa de adsorvente possível de ser utilizada para que se tenha um volume de diesel residual suficiente para a segunda adsorção. O limite de massa de adsorvente inferior foi adotado como 0,1 g, pois nos testes de massa verificou-se que massas menores não apresentam influência relevante na adsorção.

Com relação aos limites adotados para o tempo de contato os valores foram determinados considerando-se os resultados obtidos no estudo do tempo de equilíbrio, por meio do qual se verificou que a partir de 2 h de contato a remoção de enxofre e nitrogênio apresentam valores relevantes e o limite superior de 24 h foi assumido, pois após 24 h os ganhos na adsorção são bem reduzidos, o que não justifica o gasto energético e o tempo maior de processo.

Com relação aos limites de temperatura adotados analisaram-se as possibilidades do equipamento disponível. A temperatura de 40 °C foi selecionada pelo fato de ser uma temperatura acima da temperatura ambiente de certa facilidade de ser atingida no shaker orbital. Para a

determinação do limite de temperatura superior considerou-se primeiramente a estabilidade de temperatura no shaker orbital, a temperatura máxima de trabalho descrita pelo fabricante é de 70 °C, porém durante a realização de testes esta temperatura não apresentou estabilidade, sendo a temperatura de 60 °C a mais indicada. Além do shaker orbital, como existia a pretensão de realizar ensaios futuros em leito fixo verificou-se também a estabilidade da temperatura do banho de aquecimento da camisa do leito, e concluiu-se que a temperatura de 60 °C também foi a mais elevada que apresentou estabilidade.

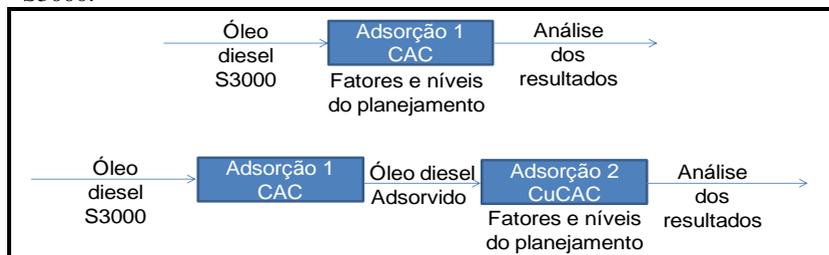
Para explicação detalhada do procedimento serão descritos separadamente os ensaios para óleo diesel S3000 e S250.

3.11.1 Planejamento experimental para o óleo diesel S3000 e S250

O planejamento experimental realizado para óleo diesel S3000 foi realizado para a adsorção em série aplicando-se na primeira adsorção o adsorvente CAC e na segunda CuCAC.

Primeiramente realizou-se o planejamento para a adsorção com CAC. Nesta etapa o volume de óleo diesel S3000 utilizado foi 10 mL, e todas as combinações apresentadas na Tabela 6 foram realizadas. Para a segunda adsorção realizou-se primeiramente a adsorção de 40 mL do óleo diesel S3000 com 8,0 g de CAC (como verificado nos resultados dos testes preliminares apresentados no Apêndice A) e nas condições determinadas pelos resultados do primeiro planejamento. Após esse processo 10 mL do óleo diesel previamente adsorvido foi colocado em contato com o CuCAC, também seguindo o planejamento apresentado na Tabela 6. Após os tempos determinados amostras foram coletadas para a determinação de enxofre e nitrogênio. O processo seguiu o esquema apresentado pela Figura 21.

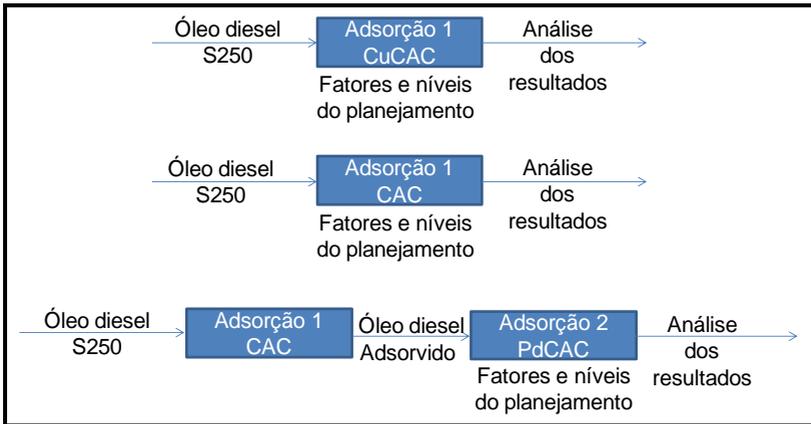
Figura 21 - Esquema do processo utilizado para o planejamento com óleo diesel S3000.



Fonte: A autora, 2014.

Para o óleo diesel S250 a adsorção em série se deu com duas sequências: primeiramente com o adsorvente CuCAC seguido do adsorvente PdCAC*, a segunda sequência foi CAC seguido de PdCAC*. O procedimento com volumes e massa seguiu o descrito para o óleo diesel S3000, alterando-se apenas os adsorventes (CuCAC/PdCAC*). O processo seguiu o esquema apresentado pela Figura 22.

Figura 22- Esquema do processo utilizado para o planejamento com óleo diesel S250.



Fonte: A autora, 2014.

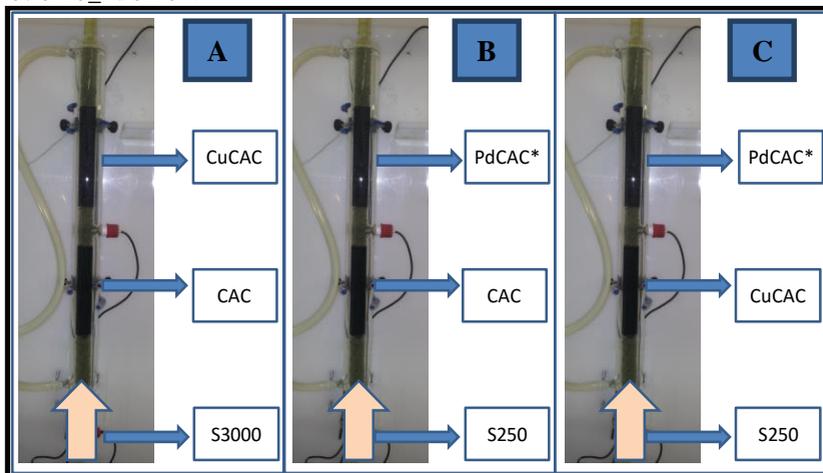
3.12 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

O levantamento das curvas de ruptura foi realizado para os combustíveis S3000 e S250. A coluna utilizada foi de 2,0 cm de diâmetro interno. As alturas de leito foram determinadas a partir de testes preliminares que levaram em conta o tempo necessário para a saturação do leito e a altura que proporcionasse uma curva de ruptura completa (C/C_0 de 0,1 a 0,95). Quando não foi possível utilizou-se um leito que resultasse em um C/C_0 inicial menor possível.

A coluna foi preenchida com dois recheios, seguindo os resultados do estudo da adsorção em série. Para o óleo diesel S3000 a coluna foi preenchida com 15 cm de CAC seguido por 15 cm de CuCAC, simulando duas colunas em série. Para o óleo diesel S250 duas combinações foram avaliadas, primeiramente 15 cm de CAC seguido por 15 cm de PdCAC* e a outra combinação de 15 cm de CuCAC seguido por 15 cm de PdCAC*. Para todos os ensaios a vazão

volumétrica utilizada foi de 3 mL/min, e a temperatura de operação de 40 °C. Um esquema das adsorções realizadas é apresentado pela Figura 23.

Figura 23- Esquema da adsorção em leito fixo – (A) S3000 sequência CAC_CuCAC; (b) S250 sequência CAC_PdCAC*; (C) S250 sequência CuCAC_PdCAC*.



Fonte: A autora, 2014.

Com o intuito de verificar a adsorção da primeira coluna e acompanhar o processo adsorptivo, previamente a adsorção em série foram obtidas as curvas de ruptura dos primeiros leitos, ou seja, para coluna de 15 cm de CAC referente ao óleo diesel S3000 e para as colunas de 15 cm de CAC e CuCAC com relação ao óleo diesel S250.

Antes de cada ensaio, o adsorvente foi secado em estufa a 130 °C por 12 h. Em seguida, foi mantido em dessecador até temperatura ambiente. Enquanto a temperatura do adsorvente se adequava no dessecador, o sistema de circulação de água na camisa da coluna condicionava a temperatura de operação em 40 °C. O adsorvente teve sua massa determinada e foi transferido cuidadosamente para a coluna ocupando a altura desejada, após este procedimento a massa residual foi verificada para determinação da massa real colocada na coluna. Com o objetivo de favorecer a dispersão do óleo diesel na entrada da coluna e evitar a fluidização do leito na saída, foram colocadas pérolas de vidro na parte inferior e superior de cada leito de adsorvente. O óleo diesel foi alimentado em fluxo ascendente na coluna objetivando redução nos

caminhos preferenciais. O tempo foi cronometrado a partir do momento que o óleo diesel entrou em contato com a base do leito do adsorvente até que a concentração de saída do contaminante fosse bem próxima da concentração de alimentação, ou seja, próximo à saturação do leito. Foram realizadas amostragens em intervalos fixos de tempo pré-estabelecidos, o óleo diesel adsorvido era então filtrado e as concentrações de enxofre e nitrogênio determinadas.

3.13 REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A regeneração dos adsorventes considerou dois estudos realizados previamente por pesquisadores do grupo de pesquisa: Schmitt (2013) e Lopes (2014).

Schmitt (2013) realizou estudos de regeneração de carvão ativado impregnado com cobre aplicado na dessulfurização e desnitração do óleo diesel. Foram realizados testes preliminares com dois solventes polares (acetona e etanol) e dois solventes apolares aromáticos (benzeno e tolueno). Após ensaios foi verificado que o tolueno apresentou os resultados mais promissores. Além disso, também foi avaliada a influência da temperatura na dessorção dos compostos sulfurados e nitrogenados, concluindo que a temperatura de 40 °C foi a mais eficiente no processo.

Lopes (2014) avaliou os solventes: querosene iluminante, gasolina automotiva, ciclohexano e tolueno para regeneração do carvão ativado impregnado com paládio utilizado na dessulfurização e desnitração do óleo diesel. A conclusão do estudo também chegou ao tolueno como o solvente com o melhor desempenho na dessorção de compostos sulfurados e nitrogenados.

Considerando os resultados obtidos previamente pelo grupo de pesquisa realizou-se um estudo da regeneração dos adsorventes estudados, CAC, CuCAC e PdCAC* utilizando o tolueno como agente dessorvente. O estudo foi conduzido em batelada e posteriormente testado em leito fixo.

Os experimentos em batelada foram realizados colocando inicialmente 2,0 g do adsorvente em contato com 10 mL do óleo diesel S250 ou S3000 por 4 h sob agitação de 150 rpm a temperatura de 40 °C. Após o tempo de contato o adsorvente foi filtrado e o adsorvente colocado em contato com 20 mL de tolueno por 24 h sob as mesmas condições de temperatura e agitação. Após o contato com o solvente o adsorvente foi novamente filtrado, seco a 130 °C por 12 h e utilizado

novamente no processo de adsorção. Foram realizados 5 ciclos de adsorção e dessorção.

A regeneração do carvão ativado também foi avaliada em leito fixo, no qual foram realizados 3 ciclos de adsorção e 2 de regeneração. Este experimento foi realizado para o óleo diesel S250 na coluna CuCAC seguido de PdCAC*. Após a corrida para determinação da curva de ruptura e saturação do carvão ativado, a coluna foi drenada para a remoção do excesso de diesel. Completada a drenagem, o tolueno foi passado através da coluna em fluxo ascendente nas mesmas condições utilizadas no processo de adsorção, ou seja, 40 °C e 3,0 mL/min. Amostras de tolueno foram coletadas durante o experimento para quantificação de enxofre e nitrogênio.

3.14 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COBRE E PALÁDIO IMPREGNADOS NO CARVÃO ATIVADO E COBRE RESIDUAL NO ÓLEO DIESEL

Os ensaios no espectrômetro de absorção atômica foram realizados para determinar o teor de cobre e paládio impregnados ao CAC, também para determinar o teor de cobre perdido no óleo diesel após o processo de adsorção. A análise foi realizada no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUTets) no equipamento Espectrômetro de Absorção Atômica da marca Varian modelo 220 FS.

Para a realização da análise de cobre e paládio primeiramente verificou-se a pressão de 5 kgf, após isso, as válvulas de ar e acetileno foram abertas e a lâmpada específica para cobre e outra para paládio foram conectadas. O exaustor, o espectrômetro e o SIPS foram ligados, para então, realizar o ajuste da lâmpada e otimizar o processo. O comprimento de onda utilizado para determinação de cobre foi de 324,8 nm e a corrente da lâmpada foi de 10 mA. Para o paládio o comprimento de onda foi de 247,6 nm e a corrente da lâmpada foi de 5 mA. Uma solução padrão de 80 ppm de cobre e outra de 15 ppm de paládio foram preparadas a fim de se confeccionar uma curva de calibração para o cobre e outra para o paládio. As amostras foram então, lidas e o resultado foi obtido em $\text{mg}_{\text{metal}}/\text{L}_{\text{solução}}$. Como a concentração inicial da solução de impregnação era conhecida, foi possível determinar o teor de cobre ou de paládio depositado na superfície do carvão ativado subtraindo o valor lido do valor da concentração inicial.

A análise do cobre residual em óleo diesel foi realizada seguindo o mesmo procedimento apresentado, porém a solução padrão foi feita em óleo mineral para diversas concentrações.

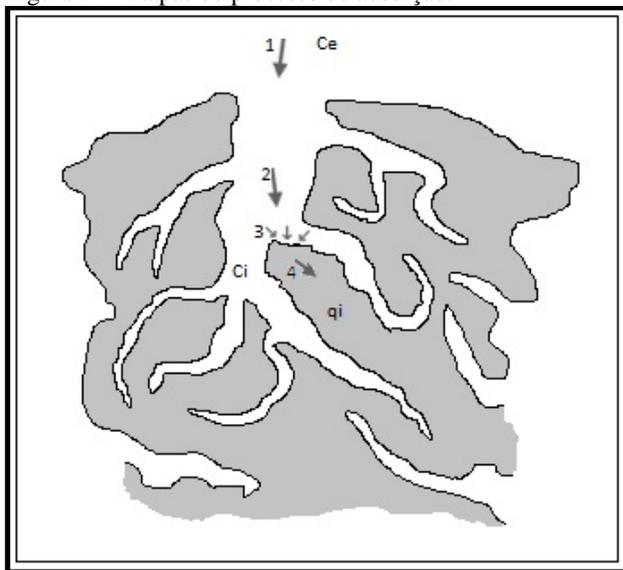
3.15 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO EM LEITO FIXO

Para a modelagem matemática e simulação numérica do processo de adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes em óleo diesel foram utilizados os estudos realizados por Carneiro (2014). A modificação foi realizada nas isotermas para a óleo diesel comercial S3000 e S250, e também para o coeficiente de transferência de massa (K_L), o qual, no estudo de Carneiro foi obtido por diversas correlações que consideravam as difusividades moleculares dos solutos, no caso, com diesel sintético foram utilizadas para BT, Quinolina e n-decano. No presente estudo o coeficiente de transferência de massa (K_L) foi ajustado pelo método de Levenberg Marquadt.

3.15.1 Modelagem matemática

O comportamento dinâmico da coluna de adsorção de leito fixo foi representado pelo modelo de difusão no poro (SANTACESARIA et al., 1982). A Figura 24 ilustra o processo de adsorção. Em (1) o adsorvente se desloca do seio do fluido para a superfície da partícula de adsorvente. Em (2) o adsorvente se difunde pelos poros e em (3) se liga a superfície sólida do adsorvente. Na etapa (4) ocorre a difusão no sólido.

Figura 24 - Etapas do processo de adsorção.



Fonte: Santacesaria et al., 1982.

Nesse modelo são consideradas as resistências difusional à transferência de massa externa e intraparticular, difusão axial no fluido, coeficientes de difusão independentes da composição da mistura, partículas esféricas com tamanho e porosidade iguais. Além dessas considerações, as seguintes hipóteses foram adotadas:

1. Sistema isotérmico;
2. Escoamento laminar;
3. Propriedades físicas constantes (densidade, viscosidade).
4. Fluido Newtoniano;
5. Coordenadas cartesianas;
6. Escoamento unidirecional: na direção do comprimento do leito
7. Perda de carga desprezível;
8. Porosidade do leito é uniforme e constante;
9. Regime transiente;
10. Ausência de gradientes de concentração em função da posição na fase sólida da partícula.

Na sequência serão apresentadas as equações que representam este modelo.

- A equação da fase fluida no leito é apresentada pela Equação 04.

$$\frac{\partial C_{ej}}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_{ej}}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_{ej}}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} K_L \cdot a_v (C_{ej} - C_{ij}) \quad (4)$$

onde C_{ej} é a concentração do componente j na fase líquida externa a partícula e C_{ij} é a concentração do componente j na fase fluida interna à partícula, D_L é o coeficiente de dispersão axial, ε_b é a porosidade do leito, v_z é a velocidade física dentro do leito, a_v é a área da superfície da partícula do adsorvente dividida pelo volume da mesma e K_L é o coeficiente de transferência de massa.

- A equação da fase fluida interna do sólido é apresentada pela Equação 05.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} = K_L \cdot a_v (C_{ej} - C_{ij}) - \rho_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_j}{\partial t} \quad (5)$$

- A equação para sólido é apresentada pela Equação 06.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial f_{eq}(C_{ij})}{\partial C_{ij}} \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} \quad (6)$$

onde: $f_{eq}(C_j)$ representa a isoterma de adsorção.

O coeficiente global de transferência de massa K_L foi utilizado como parâmetro de ajuste do modelo. Para realização do ajuste foi utilizado o método de Levenberg Marquardt.

3.15.1.1 Condições de contorno e condição inicial

A condição inicial utilizada corresponde àquela obtida nos experimentos.

Em $t=0$ e $0 < z < L$:

$$C_j = C_j^{\text{experimental}} \Big|_{t=0} \quad (7)$$

$$q_j = q_j^{\text{experimental}} \Big|_{t=0} \quad (8)$$

Para os contornos são utilizadas as condições de Danckwerts, onde as concentrações no início e final do leito são obtidas através de balanço de massa, considerando dentro do leito, convecção e difusão; e fora, apenas convecção.

Para $z = 0$ ($t > 0$): o fluxo mássico total da espécie j (N_{jz}) imediatamente antes da entrada é igual ao fluxo mássico total da espécie j após a sua entrada no leito.

$$N_{jz}|_{z=0-} = N_{jz}|_{z=0+} \quad (9)$$

$$C_j^0 v_z = -D_L \left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_{z=0} + v_z C_j|_{z=0} \quad (10)$$

onde C_j^0 é a concentração da alimentação da coluna para o componente j .

Para $z = L$ ($t > 0$) é feita a mesma consideração da condição de entrada, o fluxo total da espécie j imediatamente antes da saída do leito é igual ao fluxo mássico total da espécie j após a saída.

$$N_{jz}|_{z=L-} = N_{jz}|_{z=L+} \quad (11)$$

$$C_j^{saída} v_z = -D_L \left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_{z=L} + v_z C_j|_{z=L} \quad (12)$$

Como não há gradiente de concentração da espécie j na saída do leito, ou seja, $C_j^{saída} = C_j|_{z=L}$. Assim, a condição de contorno de saída se resume a:

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (13)$$

3.15.1.2 Estimativa do coeficiente de dispersão axial

O coeficiente de dispersão axial D_L pode ser estimado utilizando a correlação de Butt (1980) que é válida para líquidos em leitos empacotados. Esse coeficiente é dado em função do número de Peclet (Pe) e do número de Reynolds (Re).

$$\varepsilon_b Pe_p = 0,2 + 0,011 Re_p^{0,48} \quad (14)$$

$$Pe_p = \frac{v_z d_p}{D_L} \quad (15)$$

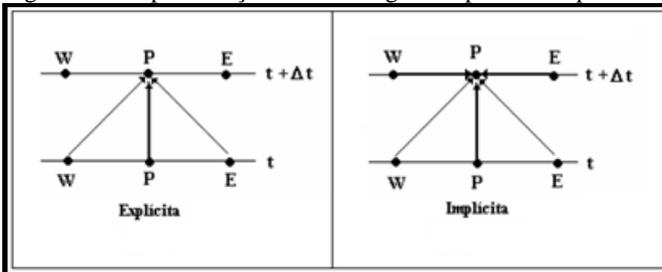
$$Re_p = \frac{\rho_l v_z d_p}{\mu_m} \quad (16)$$

3.15.2 Solução numérica

As equações diferenciais do modelo utilizado foram discretizadas pelo método dos volumes finitos com malhas uniformes para o tempo e espaço. Com relação à integração no tempo, foi utilizada a abordagem explícita pelo fato da implementação do código computacional ser mais simples quando comparada à abordagem implícita. Na abordagem explícita, um novo valor da variável da equação é calculado a partir das outras variáveis no instante de tempo imediatamente anterior. Já na abordagem implícita, além do valor da variável no tempo anterior, são utilizados os valores das outras variáveis no tempo atual. A representação das abordagens explícita e implícita está mostrada na

Figura 25.

Figura 25 - Representação das abordagens implícita e explícita.

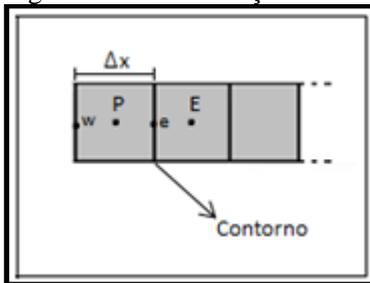


Fonte: MALISKA, 1995.

Como função de interpolação no espaço foi adotado o esquema WUDS (*Weighted Upstream Differencing Scheme*) que estabelece pesos entre os efeitos da convecção e da difusão.

Para a obtenção das equações aproximadas para os volumes que estão na fronteira do domínio de cálculo foram utilizados volumes fictícios. A vantagem do uso de volumes fictícios está na facilidade da aplicação das condições de contorno, respeitando os princípios de conservação para todo o domínio. Os coeficientes e termos fontes são válidos para todos os volumes reais, não sendo necessário incorporar as condições de contorno nos volumes adjacentes aos contornos. A desvantagem desse método é a criação de novas incógnitas que aumenta o tamanho do sistema linear, demandando maior gasto de memória e tempo de processamento (MALISKA, 1995). Como se trata de um sistema unidimensional, essa desvantagem não é relevante. A Figura 26 mostra a discretização da condição de contorno utilizando volumes fictícios.

Figura 26 - Discretização utilizando volumes fictícios.

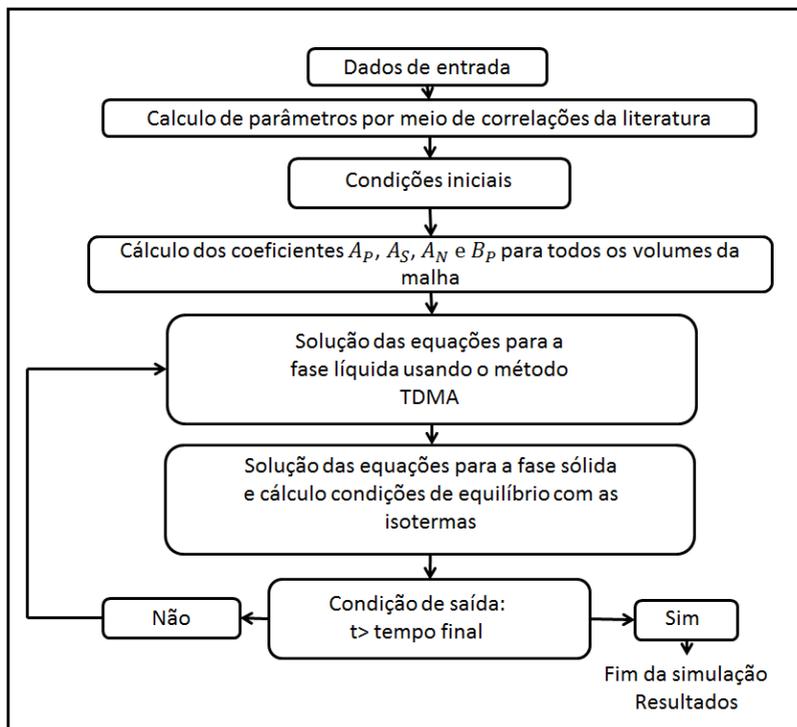


Fonte: MALISKA, 1995.

O sistema de equações algébricas resultante da discretização das equações diferenciais do modelo de difusão no poro foi resolvido utilizando o método TDMA (*TriDiagonal Matrix Algorithm*) que resolve o sistema diretamente linha por linha não sendo iterativo.

As equações obtidas com a discretização dos modelos foram resolvidas usando um algoritmo computacional desenvolvido em FORTRAN por Carneiro (2014), mostrado de forma simplificada na Figura 27.

Figura 27 - Fluxograma simplificado do algoritmo implementado.



Fonte: CARNEIRO, 2014.

3.16 MODELAGEM DO REATOR HDT

O reator HDT foi modelado e simulado para que se pudesse obter uma visão prévia comparando-se como seria a eficiência do processo: apenas com o reator; com o sistema coluna de adsorção (pré tratamento) seguida do reator; reator seguido da coluna de polimento; e coluna (pré tratamento) seguida do reator seguido da coluna (polimento).

Para descrever o reator de HDT foi usado o modelo descrito por Cotta et al. (2000). Esse modelo considera as seguintes hipóteses:

- As principais reações são a hidrogenação de olefinas, compostos nitrogenados e sulfurados. No entanto, o principal propósito foi simular a conversão dos compostos sulfurados e nitrogenados;

- As reações ocorrem na fase líquida em contato com a superfície do catalisador, estando o hidrogênio dissolvido na fase líquida. Um reator PBR de tamanho industrial foi considerado;
- O fluxo é descendente;
- O reator opera adiabaticamente e o volume de líquido permanece constante dentro desse equipamento;
- O catalisador e as fases líquida e gasosa estão na mesma temperatura, então a resistência ao transporte de calor dentro da fase e entre as fases é desprezada.

O modelo do reator consiste nas seguintes equações que descrevem o balanço material e de energia para cada reagente:

$$\frac{dC_r}{dZ} = \frac{d_p R_L}{C_{Lo} U_L} \quad (17)$$

$$\frac{dT_R}{dZ} = \frac{\Sigma [(-\Delta H) R_L] d_p \varepsilon_L}{T_o (\varepsilon_G \rho_G C_{PG} U_G + \varepsilon_L \rho_L C_{PL} U_L)} \quad (18)$$

Onde:

C_r - concentração molar reduzida do reagente (adimensional);

Z - coordenada axial do reator (adimensional);

d_p - diâmetro da partícula do catalisador (m);

R_L - taxa de reação do reagente ($\text{kmol}(\text{s m}^3)^{-1}$);

C_{Lo} - concentração molar de entrada do reagente no óleo (kmol m^{-3});

U_L - velocidade superficial da fase líquida (m s^{-1});

U_G - velocidade superficial da fase gás (m s^{-1});

ΔH - calor de reação (kJ kmol^{-1});

ε_L e ε_G - holdup de líquido e gás respectivamente (adimensional);

T_o - temperatura de entrada da alimentação do reator (K);

C_{PL} e C_{PG} - capacidade calorífica da fase líquida e da fase gás ($\text{kJ}(\text{kg K})^{-1}$).

Para descrever as taxas de reação foi considerado o modelo de Lei de Potência (Power Law). As taxas para enxofre e nitrogênio são apresentadas a seguir.

Taxa de HDS:

$$\frac{dC_S}{dt} = k_S C_S^{1.2} P_{H_2}^{1.5} \quad (19)$$

Taxa de HDN:

$$\frac{dC_N}{dt} = k_N C_N^{1.2} P_{H_2}^{1.8} \quad (20)$$

As equações de Arrhenius são dadas a seguir.

HDS:

$$\ln k_S = \ln k_{S0} - \frac{E_S}{RT} \quad (21)$$

onde $\ln k_{S0} = 24,491$ e $E_S = 1,594 \times 10^6$

HDN:

$$\ln k_N = \ln k_{N0} - \frac{E_N}{RT} \quad (22)$$

onde $\ln k_{N0} = 3,482$ e $E_N = 6,087 \times 10^5$

Para o cálculo do holdup de líquido foi usada a correlação proposta por Satterfield et al., (1969):

$$\varepsilon_L = 9.9 \left(\frac{G_L d_p}{\mu_L} \right)^{1/3} \left(\frac{d_p^3 g \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{-1/3} \quad (23)$$

Onde:

G_L velocidade mássica superficial da fase líquida ($\text{kg} \cdot (\text{s} \cdot \text{m}^2)^{-1}$);

μ_L viscosidade dinâmica da fase líquida ($\text{kg} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1}$);

ρ_L massa específica da fase líquida ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$);

As dimensões do reator e as condições operacionais utilizadas por Cotta et al. (2000) estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7- Dimensões e condições operacionais utilizadas por Cotta et al. (2000).

Dimensões e condições	Valores
Diâmetro do reator (m)	2,5
Comprimento do leito (m)	7,5
Diâmetro da partícula do catalisador (mm)	1,2
Vazão de óleo diesel (kg/s)	20,66
Pressão de hidrogênio (atm)	58
Temperatura de alimentação (°C)	340
Razão de alimentação hidrogênio/óleo (Nm ³ kg ⁻¹)	0,5

As equações do modelo foram integradas ao longo do comprimento do reator usando o método de Runge-Kutta de quarta ordem. O código computacional desenvolvido por Carneiro (2014) foi implementado em linguagem Fortran. O reator apresentado por Cotta et al. (2000) foi simulado para a validação do código.

Após a validação realizaram-se as simulações agrupando-se as colunas de adsorção ao reator. As configurações simuladas foram:

- Reator;
- Coluna (CAC/CuCAC) – reator;
- Reator – coluna (CAC/PdCAC*) e,
- Coluna (CAC/CuCAC) – reator – coluna (CAC/PdCAC*).

As dimensões e condições das colunas de adsorção são as mesmas apresentadas na seção 3.13.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em todos os estudos realizados. Iniciando pelos resultados dos testes com adsorventes comerciais, após os ensaios realizados para os MOFs e o CuBTC suportado. Passando para estudos de impregnação do carvão ativado e sua caracterização. Os testes da adsorção em série, estudo de massas, obtenção das isotermas, avaliação cinética, estudos em leito fixo, regeneração dos adsorventes, e finalizando com a modelagem e simulação do processo.

4.1 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO PRESENTE NO ÓLEO DIESEL S250 POR ADSORVENTES COMERCIAIS

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes à adsorção de enxofre e nitrogênio para os adsorventes comerciais avaliados em batelada e em presença do óleo diesel S250.

4.1.1 Adsorção com resinas

A adsorção com resinas seguiu o procedimento descrito no capítulo 3, e os resultados referentes à porcentagem de remoção, capacidade adsorptiva e concentração final de enxofre e nitrogênio são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Comparação entre a remoção de S e N para as resinas avaliadas – processo em batelada para o S250.

Adsorventes	$C_i S$ (ppm)= 245,1			$C_i N$ (ppm)= 225,6		
	$C_f S$ (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida	$C_f N$ (ppm N)	q N (mg N/g)	% N Removida
PA 308	243,7	0,01	0,6	225,6	-	-
HP 20	217,2	0,2	11,4	160,3	0,6	28,9
SP 70	205,0	0,3	16,3	135,3	0,8	40,0
SP 700	197,1	0,4	19,6	102,2	1,0	54,7

Fonte: a autora, 2011.

A adsorção com as resinas apresentou-se mais favorável para os compostos nitrogenados, sendo que a resina SP700, foi a que apresentou maior remoção de compostos de enxofre (19,6%) e de nitrogênio (54,7%). Provavelmente o melhor resultado para a SP700 deve-se a sua maior área superficial em relação às demais, sendo que as áreas são 600 m²/g, 800 m²/g e 1200 m²/g, para as amostras HP20, SP70 e SP700, respectivamente. O ganho na capacidade adsortiva seguiu o aumento na área superficial, fato que confirmou as expectativas, uma vez que estas resinas não são substituídas, sendo assim, sua adsorção proporcional à área disponível para a adsorção.

No que se refere a maior adsorção de compostos nitrogenados, tal fato foi observado por estudos de Xie et al. (2009 e 2010), no qual adsorções foram realizadas em combustíveis sintéticos com dibenzotiofeno representando os compostos de enxofre e carbazol os compostos de nitrogênio. Maior seletividade foi observada para compostos nitrogenados, possivelmente por tais compostos terem preferência na adsorção aos compostos sulfurados. Este comportamento de maior seletividade aos compostos nitrogenados também é verificado nas reações de HDS (KORIAKIN et al., 2010).

Macaud et al. (2004) utilizaram uma resina hidrofílica e outra lipofílica na remoção de compostos de enxofre e nitrogênio de um óleo diesel sintético. Quando quantidades equimolares dos compostos de enxofre e nitrogênio foram colocados em contato com as resinas os resultados obtidos foram remoção de 60 % de compostos nitrogenados pela resina hidrofílica e 30 % pela resina lipofílica, no que se refere aos compostos sulfurados, ambas removeram quantidade inferior a 3 %. Estudo que também confirma a remoção seletiva dos compostos de nitrogênio.

Outro fato observado foi que a resina PA 308 não adsorveu compostos nitrogenados. Isto pode ter ocorrido pelo fato do ânion presente no adsorvente estar mais fortemente ligado à resina do que ter afinidade com o nitrogênio para realizar a troca iônica.

4.1.2 Adsorção com argila

A adsorção com argila seguiu o procedimento descrito no capítulo 3, e os resultados referentes à porcentagem de remoção, capacidade adsortiva e concentração final de enxofre e nitrogênio são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Comparação entre a remoção de S e N para a argila avaliada.

C _i S (ppm)= 245,1						
C _i N (ppm)= 225,6						
Adsorvente	C _r S (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida	C _r N (ppm N)	q N (mg N/g)	% N Removida
A	179,9	0,6	26,6	135,6	0,8	39,9

Fonte: a autora, 2011.

A argila Claytone 40 removeu aproximadamente 27% dos compostos de enxofre e 40% dos compostos nitrogenados presentes no óleo diesel, resultados que também demonstram a maior afinidade dos compostos nitrogenados em relação aos sulfurados, como verificado para a maioria dos adsorventes testados. Santos (2012) testou a argila bentonítica Tonsil CO620 G na adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel hidrotratado, além de testar a argila pura (TCO), como recebida do fornecedor, testou também argilas impregnadas com níquel (TCO-Ni) e molibdênio (TCO-Mo). Quando utilizou um volume de 5 mL de óleo diesel para cada grama de adsorvente, 80% dos compostos nitrogenados foram removidos pela TCO, com uma pequena melhora para TCO-Ni, e piora para TCO-Mo.

Quando se refere aos compostos de enxofre os melhores resultados obtidos por Santos (2012) foi de 30% de remoção destes compostos, nas mesmas condições apresentadas para nitrogênio, 5 mL de óleo diesel para cada grama de adsorvente, para a TCO, sendo que os impregnados apresentaram piora na adsorção, 25 % e 5% de remoção de compostos de enxofre para TCO-Ni e TCO-Mo, respectivamente. No presente estudo, foi obtido 27% de remoção de enxofre para uma relação de 10 mL de óleo diesel/g de adsorvente, apresentando a argila Claytone 40 como um adsorvente potencial na adsorção de enxofre.

Ahmad et al. (2014) estudaram a dessulfurização de um óleo diesel modelo com 1000 ppm (m/m) de DBT dissolvido em ciclohexano por meio de argila montmorilonita, e obtiveram 43,96% de remoção de enxofre. A remoção de compostos sulfurados se apresentou elevada em relação aos 27 % de remoção obtido no presente estudo, porém deve-se considerar que os autores trabalharam com diesel modelo com apenas um contaminante e neste estudo utilizou-se óleo diesel comercial, uma mistura muito mais complexa e com diversos compostos competindo durante o processo adsorativo.

4.1.3 Adsorção com carvão ativado

Os resultados referentes à adsorção para os compostos de enxofre e nitrogênio por meio do carvão ativado avaliado são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Remoção de S e N para o carvão ativado - CAC.

C _i S (ppm)= 250,1						
C _i N (ppm)= 228,1						
Adsorvente	C _r S (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida	C _r N (ppm N)	q N (mg N/g)	% N Removida
CAC	134,7	1,0	46,1	23,7	1,7	89,6

Fonte: a autora, 2011.

O carvão ativado apresentou elevada remoção de compostos nitrogenados, outros autores também verificaram esta preferência na adsorção de tais compostos. Arcibar-Orozco et al. (2013) descreveu que a remoção dos compostos nitrogenados pode ocorrer devido a ligação do nitrogênio eletronegativo com grupos polares presentes na superfície do carvão por meio de interações π - π entre os anéis aromáticos presentes nos compostos nitrogenados e a superfície do carvão. Além, da presença de grupos funcionais de oxigênio na superfície do adsorvente que podem promover a ligação de hidrogênio com o nitrogênio. Sano et al. (2004) também afirma que a remoção de compostos nitrogenados presentes no óleo diesel é favorecida pela superfície polar do carvão ativado.

4.1.4 Adsorção com sílica

Os resultados referentes à adsorção para os compostos de enxofre e nitrogênio por meio da sílica testada são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Resultados da remoção de S e N para a sílica DAVICAT® SI 1252.

Adsorvente	C _i S (ppm)= 245,5			C _i N (ppm)= 230,0		
	C _f S (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida	C _f N (ppm N)	q N (mg N/g)	% N Removida
G	181,6	0,5	26,0	33,0	1,7	85,6

Fonte: a autora, 2012.

Da mesma forma que os demais adsorventes a sílica também apresentou maior remoção dos compostos nitrogenados reduzindo sua concentração a 33,0 ppm (m/m) após a adsorção. Santos et al. (2012) utilizaram sílica-alumina na remoção de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel comercial hidrotratado com concentrações iniciais de 229 ppm (m/m) S e 196 ppm (m/m) N. Obtiveram 43 % de remoção de compostos sulfurados e 50,84 % de compostos nitrogenados para uma relação de 10 mL do óleo diesel para 0,5 g de adsorvente.

Dentre todos os adsorventes comerciais avaliados o carvão ativado apresentou as maiores remoções de compostos de enxofre e nitrogênio, sendo considerado um adsorvente promissor para esta aplicação. Outros adsorventes foram comparados ao carvão ativado para essa mesma finalidade por Kim et al. (2006), os autores testaram o carvão ativado, alumina ativada e Ni suportado em sílica-alumina em presença de diesel modelo contendo compostos de enxofre, nitrogênio e aromáticos. O carvão ativado apresentou a maior capacidade adsortiva para compostos sulfurados e nitrogenados.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MOFS SINTETIZADOS

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes a caracterização por difração de raios X (DRX) das amostras, com intuito de confirmar a síntese de cada um dos MOFs sintetizados (MOF-5 e CuBTC).

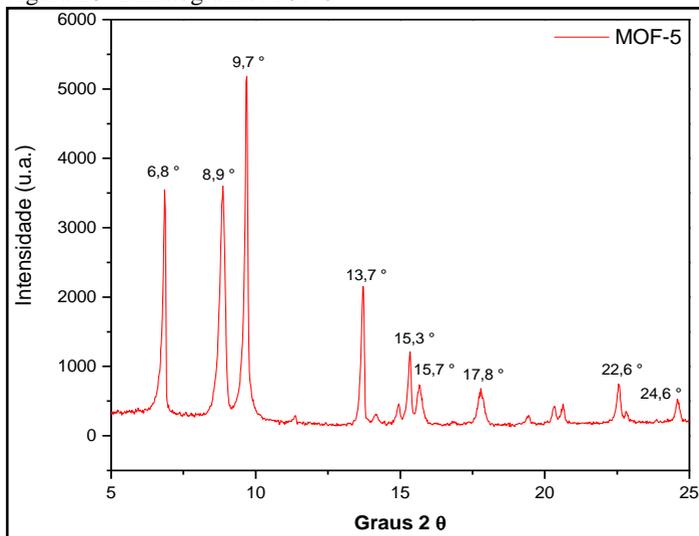
A literatura apresenta o DRX como uma técnica importante na caracterização dos MOFs, sendo que o êxito na síntese do composto pode ser avaliado por comparação entre o difratograma obtido e de um MOF padrão (PANELLA et al., 2006).

Os resultados referentes à difração de raios x dos MOFs utilizados são apresentados a seguir.

4.2.1 Adsorvente MOF-5

O difratograma referente à primeira síntese do MOF-5 é apresentado na Figura 28.

Figura 28- Difratograma MOF-5.



Fonte: a autora, 2014.

Os principais picos encontrados no difratograma da ($2\theta = 6,9^\circ$ e $9,7^\circ$) são consistentes com os apresentados na literatura para o MOF-5 (PANELLA et al., 2006; OPELT et al., 2008; ZHAO et al., 2009; JIA et al., 2011; SHI et al., 2011). Porém, os picos referentes a $2\theta = 8,9^\circ$, $15,8^\circ$ e $17,8^\circ$ não são picos condizentes a este MOF. Em um estudo Kaye et al. (2007) observaram que $Zn_4O(1,4\text{-benzenodicarboxilato})_3$ ($Zn_4O(BDC)_3$) se decompõe na presença de ar úmido. Sendo que a exposição de uma amostra pulverizada em ar úmido por 10 min resulta no aparecimento de um novo pico em $2\theta = 8,9^\circ$, indicando, segundo os autores, a decomposição parcial do MOF-5. Exposições mais longas ao ar resultaram em um relativo aumento na intensidade deste pico, bem como o surgimento de dois picos adicionais em $2\theta = 15,8^\circ$ e $17,8^\circ$. Os autores observaram que após 24 h de exposição, a conversão do $Zn_4O(BDC)_3$ em outra forma sólida foi completa. Porém, nenhuma reação foi observada com a exposição a oxigênio seco, ou solventes orgânicos anidros como metanol, DMF ou DMSO. Portanto, a

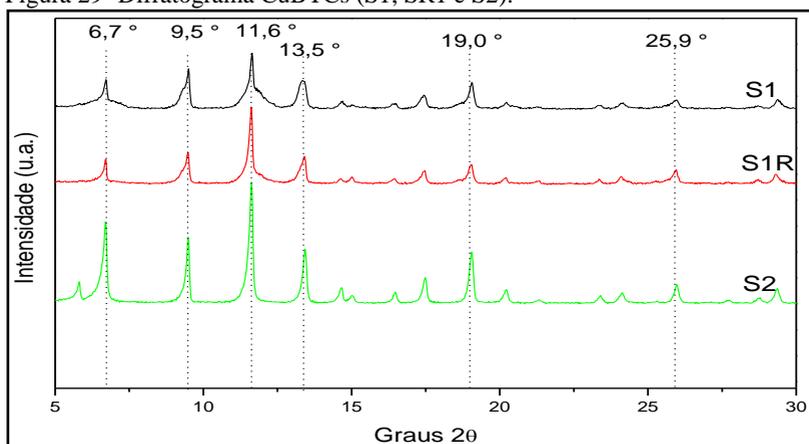
decomposição de $Zn_4O(BDC)_3$ pode ser atribuída a umidade atmosférica, fato consistente com resultados referentes a imersão de nano partículas de MOF-5 em água (HUANG et al., 2003), bem como nos cálculos que predizem que $Zn_4O(BDC)_3$ é instável na presença de mais de 4% de água em massa (GRATHOUSE et al., 2008). Em outro estudo realizado com MOF-5 (JIA et al., 2011), quando a amostra recém sintetizada foi exposta ao ar úmido, também se verificou o surgimento de um pico em $2\theta = 8,9^\circ$, o qual foi atribuído à presença de umidade atmosférica. Por isso, os autores recomendam que a síntese deva ser realizada sob condições anidras e o MOF-5 recém sintetizado não deve entrar em contato com o ar úmido.

4.2.2 Adsorventes CuBTC

Os difratogramas obtidos para cada uma das sínteses testadas para o MOF CuBTC (S1, S1R e S2) são apresentados na Figura 29.

As amostras analisadas apresentaram boa cristalinidade, sendo que as difrações estão de acordo com literaturas publicadas (KHAN e JHUNG, 2009; KIM et al., 2012; KLIMAKOW et al., 2010; FURTADO et al., 2011). Pequenas variações na intensidade dos picos podem ser resultado de diferenças no grau de hidratação da amostra (CHOWDHURY et al., 2009).

Figura 29- Difratograma CuBTCs (S1, SR1 e S2).



Fonte: a autora, 2014.

O difratograma da amostra S1 apresentou um pequeno alargamento na base dos picos, o que sugere que os cristais não estão muito bem definidos (KLIMAKOW et al., 2010), fato não observado no difratograma da amostra S1R, acontecimento que corrobora com a afirmação de que a utilização de refluxo durante a síntese auxilia na formação dos cristais.

Portanto, de acordo com comparações entre dados da cristalinidade de tais amostras apresentados na literatura e os picos obtidos no presente estudo, pode-se afirmar que ocorreu a formação dos cristais referentes ao CuBTC em todas as sínteses realizadas. Com isso, o desempenho na adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel foi um fator determinante para a verificação da síntese mais indicada para esta aplicação.

4.3 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO PRESENTE NO ÓLEO DIESEL SINTÉTICO E COMERCIAL PELOS MOFS

Com a finalidade de verificar a eficiência de remoção de compostos de enxofre e nitrogênio por MOFs, adsorventes com uma rede metal-orgânica sintetizados, que têm apresentado elevados valores de capacidade adsortiva, como no estudo de Cychosz et al. (2009) foram avaliados.

Os MOFs sintetizados no presente estudo foram o MOF-5 e o CuBTC, ambos tiveram a capacidade adsortiva avaliada em relação aos compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel comercial S250. O CuBTC foi também avaliado em diesel sintético com a finalidade de comparar os resultados obtidos com o adsorvente sintetizado durante este estudo e resultados apresentados na literatura (Cychosz et al., 2009).

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes aos adsorventes sintetizados no laboratório (MOF-5 e CuBTC).

4.3.1 Adsorção com MOF-5 em óleo diesel comercial

O adsorvente MOF-5 foi uma exceção no que se refere à massa utilizada para realização da adsorção. Para ele foram utilizados 0,1 g de adsorvente, pois a massa obtida em cada batelada de reação foi muito pequena. As demais condições do ensaio de adsorção são as mesmas apresentadas no capítulo 3. Os resultados referentes à capacidade adsortiva dos MOF-5 são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12- Resultados da remoção de S e N para o MOF-5.

C _i S (ppm)= 248,8						
C _i N (ppm)= 234,3						
Adsorventes	C _f S (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida	C _f N (ppm N)	q N (mg N/g)	% N Removida
MOF-5	248,8	0	0	219,1	3,1	6,5

Fonte: a autora, 2012.

Por meio da análise dos resultados da Tabela 12, pôde-se observar que não houve adsorção de compostos de enxofre pelo MOF-5, e que a remoção de compostos nitrogenados também não apresentou resultados satisfatórios.

A literatura apresenta alguns estudos realizados com MOF-5 para adsorção de enxofre como o de Shi et al. (2011) que testou a capacidade adsorptiva do MOF-5 para dibenzotiofeno em leito fixo, com massa de adsorvente igual 0,6 g. Os autores obtiveram para uma concentração inicial de 35 ppm (m/m) de S (na forma de DBT) capacidade adsorptiva de 0,4 mg S/g_{adsorvente}, e para concentração inicial de 1006 ppm (m/m) de S a capacidade adsorptiva foi de 11,104 mg S/g_{adsorvente}. Parte importante do processo relatado no estudo foi que o MOF-5 não entrou em contato com o ar durante todo o experimento, pois a equipe possuía aparatos indicados para tal finalidade, como a coluna estar posicionada dentro de uma “glove box”. Já o estudo de Cychosz et al. (2009) aplicou o MOF-5 como adsorvente de compostos de enxofre, usando a massa de 20 mg de adsorvente em 500µL de solução de isoctano com contaminantes de enxofre como benzotiofeno, dibenzotiofeno e dimetildibenzotiofeno separadamente. Os resultados obtidos para adsorção de benzotiofeno com concentração inicial de 249,77 ppm (m/m) S foi de 1,81 mg S/g_{adsorvente}. Já para 242,88 ppm (m/m) de dibenzotiofeno o resultado foi de 7,44 mg S/g_{adsorvente} e para dimetildibenzotiofeno com concentração inicial de 262,36 ppm (m/m) S foi de 12,77 mg S/g_{adsorvente}. Novamente, valores que evidenciam a possível adsorção de compostos de enxofre pelo MOF-5.

No presente estudo também houve a preocupação de evitar o contato do MOF-5 com o ar úmido atmosférico, porém isso foi possível apenas durante sua síntese. No processo adsorptivo tal procedimento não pôde ser realizado.

Visto que o MOF-5 tem capacidade de adsorção para compostos de enxofre, verifica-se que o adsorvente sintetizado neste estudo não atingiu suas reais habilidades. Provavelmente, isto ocorreu

pelo fato de não terem sido utilizados todos os meios para evitar com que o MOF entrasse em contato com o ar, e como apresentou os resultados de DRX, realmente a estrutura do MOF-5 foi degradada pela umidade. Porém, optou-se por não investir em equipamentos para manutenção do MOF-5 livre do contato com o ar, pois o adsorvente que se busca desenvolver neste estudo tem a finalidade de aplicação industrial, e a manutenção de um adsorvente fora do contato com o ar em escala industrial é inviável. Por tais motivos, buscou-se avaliar outro MOF que possuísse maior estabilidade a umidade, e segundo a literatura este adsorvente é o CuBTC (KIM et al., 2012).

4.3.2 Adsorção com CuBTC em óleo diesel comercial

Foram realizadas três sínteses para o CuBTC (S1, SR1 e S2) como descrito no capítulo 3.

Os testes de adsorção para as sínteses: S1, SR1 e S2 também foram realizados com massa menor do que os demais adsorventes pelo fato da baixa obtenção dos produtos em cada síntese. A massa utilizada foi de 0,4 g em 20 mL do óleo diesel S250 e as demais condições foram as mesmas apresentadas na seção 3.3. Tal massa não interferiu na análise dos resultados, pois este teste de adsorção teve a finalidade de determinar qual a síntese mais adequada para a aplicação de adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel. Os resultados referentes às capacidades adsorptivas para os CuBTCs obtidos pelas sínteses S1, S1R e S2 são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Resultados da remoção de S e N para o S1, S1R e S2.

Adsorventes	C _i S (ppm)= 250,1			C _i N (ppm)= 228,1		
	C _f S (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida	C _f N (ppm N)	q N (mg N/g)	% N Removida
S1	247,5	0,1	1,0	209,8	0,8	8,0
S1R	246,5	0,2	1,4	212,2	0,7	7,0
S2	242,2	0,3	1,4	208,2	0,8	8,7

Fonte: a autora, 2013.

Analisando os resultados da Tabela 13 pôde-se observar que os MOFs de cobre apresentaram resultados mais satisfatórios que o MOF-5. Outro fator importante foi que os MOFs de CuBTC foram estáveis na presença de umidade, fato comprovado pelo DRX de todas as amostras

(resultados serão apresentados na seção 4.8.1), pelo qual todas as sínteses realmente formaram o MOF de cobre. No que se refere à capacidade adsorviva todas as sínteses apresentaram valores muito próximos, sendo que a S2 teve um resultado pouco superior às demais, com $0,3 \text{ mg S/g}_{\text{adsorvente}}$ para os compostos de enxofre e $0,8 \text{ mg N/g}_{\text{adsorvente}}$ para os compostos nitrogenados. Cychosz et al. (2009) apresentaram valores elevados para a capacidade adsorviva em relação ao enxofre, quando a adsorção se deu em presença de óleo diesel sintético (isooctano acrescido de compostos orgânicos de enxofre). Essa diferença nos valores de capacidade adsorviva obtidos na literatura e no presente estudo pode dever-se principalmente ao fato de que os experimentos aqui apresentados se utilizou óleo diesel comercial, uma mistura muito mais complexa do que o combustível sintético apresentado na literatura, no qual um contaminante de enxofre foi adicionado ao isooctano.

Por este motivo avaliou-se a capacidade adsorviva do CuBTC (S2) em presença de diesel sintético, com a finalidade de verificar o desempenho do MOF sintetizado no presente estudo e comparar com os resultados previstos por Cychosz et al. (2009). Utilizou-se a síntese S2 devido ao melhor desempenho obtido neste teste com diesel comercial.

4.3.3 Adsorção com CuBTC em óleo diesel sintético

Foram preparadas amostras de óleo diesel sintético para os compostos de enxofre BT, DBT e 4,6 – DMDBT. As massas, os volumes e a concentração de cada composto são apresentados nos resultados a seguir. Tais valores foram adotados com a finalidade de comparar os resultados deste estudo com o de Cychosz et al. (2008). A Tabela 14 apresenta os resultados de adsorção referentes ao diesel sintético contaminado com benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6 - dimetildibenzotiofeno para as três massas testadas em volume de 1 mL de solução. A concentração de cada contaminante é apresentada na Tabela e segue os valores utilizados por Cychosz et al. (2008).

Tabela 14- Resultados da remoção de S na forma de benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno presente em diesel sintético pelo CuBTC- S2.

Adsorvente	C_i S (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida
C_i S (ppm)= 8118,5 - benzotiofeno			
S2 0,0100 g	4094,6	780,6	49,6
S2 0,0150 g	4061,5	524,7	50,0
S2 0,0200 g	3827,1	414,2	52,9
C_i S (ppm)= 2771,9 - dibenzotiofeno			
S2 0,0100 g	1559,4	235,2	43,7
S2 0,0150 g	1597,1	151,9	42,4
S2 0,0200 g	1519,3	120,3	45,2
C_i S (ppm)= 590,7 - 4,6-dimetildibenzotiofeno			
S2 0,0100 g	343,1	19,4	23,0
S2 0,0150 g	316,9	16,5	28,8
S2 0,0200 g	306,0	13,4	31,3

Fonte: a autora, 2013.

Os resultados mostram que na presença do contaminante benzotiofeno o MOF testado desempenha um bom papel na remoção de enxofre, sendo possível observar a remoção de mais de 50% do teor de enxofre inicialmente presentes no diesel sintético, com capacidade adsorptiva de 780 mg S/g adsorvente para a menor massa avaliada. Os valores elevados de capacidade adsorptiva devem-se a diminuta massa utilizada no processo, e também deve-se considerar que a adsorção ocorreu apenas em presença do contaminante de enxofre diluído em isooctano.

Com relação ao dibenzotiofeno o MOF testado desempenhou um bom papel na remoção de enxofre, sendo possível observar a remoção de mais de 45% do teor de enxofre inicialmente presente no diesel sintético para a maior massa testada. A maior capacidade adsorptiva obtida foi para a menor massa de adsorvente sendo de 235,2 mg S/g adsorvente.

Na presença do contaminante 4,6-dimetildibenzotiofeno o MOF testado desempenha um bom papel na remoção de enxofre, sendo possível observar a remoção de mais de 30% do teor de enxofre inicialmente presentes no diesel sintético para a maior massa testada. A

maior capacidade adsorptiva obtida foi para a menor massa de adsorvente sendo de 19,4 mg S/g adsorvente. Cychosz et al. (2009) obtiveram para uma concentração inicial de 600 ppm de enxofre, na forma de 4,6-dimetildibenzotiofeno e para a massa de 0,01 g de adsorvente, capacidade adsorptiva de 16 mg S/g adsorvente, fato que confirma que o CuBTC obtido no presente estudo apresenta capacidades adsorptivas similares a outros sintetizados e apresentados na literatura, ou seja, confirmou-se a síntese do CuBTC.

Pode-se avaliar que os resultados adsorptivos apresentados pelo CuBTC, obtido pela síntese 2 na presença de diesel sintético, são promissores, porém o mesmo adsorvente avaliado em presença de diesel comercial não apresenta um desempenho tão promitente. Além deste fato, os MOFs estudados são pós extremamente finos, os quais não poderiam ser aplicados em uma coluna de leito fixo devido a elevada perda de carga que causariam. Por isso, uma maneira de utilizar o MOF em larga escala seria suportando-o em material que permitisse obter desempenho igual ou superior do que ele utilizado isoladamente. A seção seguinte irá apresentar os resultados obtidos para os MOFs suportados em outros adsorventes.

4.3.4 Adsorção com CuBTC suportado em carvão ativado

Os resultados referentes à adsorção de contaminantes de enxofre e nitrogênio pelos MOFs de cobre suportados em carvão ativado CAC, são apresentados na Tabela 15. As condições para a adsorção foram as mesmas apresentadas na seção 3.3.

Tabela 15- Resultados da remoção de S e N para o S1/CAC, S1R/CAC e S2/CAC comparados ao CAC.

Adsorvente	Para CAC			Para S1/CAC, S1R/CAC e S2/CAC:		
	C_i S (ppm)	q S (mg S/g)	% S Removida	C_i N (ppm)	q N (mg N/g)	% N Removida
	250,1			242,2		
	228,1			227,4		
CAC	134,7	1,0	46,1	23,7	1,7	89,6
S1/CAC	152,0	0,8	37,2	177,8	0,4	21,8
S1R/CAC	156,3	0,7	35,5	227,4	0,0	0,0
S2/CAC	148,4	0,8	38,7	227,4	0,0	0,0

Fonte: a autora, 2013.

Por meio da análise dos resultados apresentados na Tabela 15 verifica-se que os MOFs suportados no carvão ativado CAC reduziram a remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio quando comparados ao CAC puro. As amostras S1R/CAC e S2/CAC não reduziram em nada o teor de nitrogênio inicialmente presente no óleo diesel. Tal fato, pode ter ocorrido devido ao MOF ter obstruído os poros do CAC, prejudicando a adsorção dos compostos de interesse, além de não auxiliarem com a adsorção química esperada devido ao metal cobre presente.

Este fato apresenta o MOF suportado em carvão ativado como um adsorvente inviável para a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel.

4.3.5 Adsorção com CuBTC suportado em carvão ativado pulverizado e adsorção com carvão ativado pulverizado tratado com ácido

Com a finalidade de avaliar um carvão ativado especificado, com baixa concentração de material inorgânico em sua superfície e verificar a influência dos componentes utilizados na síntese do MOF em sua capacidade adsortiva, avaliou-se o carvão ativado pulverizado (CAP) da marca Reagen. Como descrito anteriormente, avaliou-se a capacidade adsortiva do CAP puro, CAP como suporte para S1, S1R e S2, e o CAP tratado apenas com o ácido trimésico e os solventes em cada uma das três sínteses. Os resultados referentes à capacidade adsortiva destes adsorventes avaliados são apresentados na Tabela 16.

A análise dos resultados leva a conclusão de que o CAP puro apresentou desempenho mais significativo do que o CAP como suporte para os MOFs e do que o CAP tratado com o ácido trimésico e os solventes das sínteses. Sendo que, os resultados para os CAPs tratados com ácido e solventes apresentaram resultados pouco mais satisfatórios do que os CAPs utilizados como suporte para os MOFs.

Tabela 16- Resultados da remoção de S e N para o CAP, S1/CAP, S1R/CAP e S2/CAP comparados ao S1/ÁCIDO/CAP, S1R/ÁCIDO/CAP e S2/ÁCIDO/CAP.

Adsorvente	C _i S (ppm)= 242,1 C _i N (ppm)= 227,4					
	C _f S (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida	C _f N (ppm N)	q N (mg N/g)	% N Removida
CAP	163,4	0,7	32,5	84,4	1,2	62,9
S1/CAP	205,8	0,3	15,0	118,4	0,9	47,9
S1R/CAP	200,8	0,3	17,1	113,7	1,0	50,0
S2/CAP	199,9	0,4	17,4	98,2	1,1	56,8
S1/ÁCIDO/CAP	190,6	0,4	21,3	89,0	1,2	60,9
S1R/ÁCIDO/CAP	197,8	0,4	18,3	94,7	1,1	58,3
S2/ÁCIDO/CAP	189,5	0,4	21,7	93,5	1,1	58,9

Fonte: a autora, 2013.

Por meio destes resultados verificou-se que o MOF utilizando carvão ativado como suporte ou somente em contato com os solventes e reagentes do meio reacional da síntese do MOF, resulta em perda da capacidade adsorptiva do carvão ativado, sendo provavelmente uma forma não promissora de aplicá-lo para a finalidade de adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel.

4.3.6 Adsorção com CuBTC suportado em sílica

Os resultados referentes à adsorção com CuBTC (S2) suportado na sílica G, são apresentados na Tabela 17. As condições para a adsorção foram as mesmas apresentadas na seção 3.3.6.4.

Tabela 17- Resultados da remoção de S e N para o CuBTC(S2)/G comparados a G.

Adsorvente	C _i S (ppm)= 245,5 C _i N (ppm)= 230,0					
	C _f S (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida	C _f N (ppm N)	q N (mg N/g)	% N Removida
G	181,6	0,5	26,0	33,0	1,7	85,6
S2/G	191,8	0,4	21,9	31,1	1,7	86,5

Fonte: a autora, 2013.

Os resultados para a sílica como suporte apontaram a redução na remoção de compostos de enxofre e uma pequena melhora na adsorção dos compostos nitrogenados.

4.3.7 Comparação entre a adsorção de enxofre com CuBTC em diesel sintético e diesel comercial

Com a finalidade de comparar o desempenho do CuBTC em presença do óleo diesel sintético e óleo diesel comercial, sintetizou-se óleo diesel sintético com a concentração de enxofre muito próxima àquela do diesel comercial e realizou-se a adsorção nas mesmas condições.

O óleo diesel comercial apresentou 235,0 ppm (m/m) S e óleo diesel sintético 242 ppm (m/m) S na forma de 4,6-DMDBT. Para o experimento 20 mg do CuBTC foram colocados em contato com 1,0 mL do diesel sintético ou comercial. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados da comparação entre a adsorção de enxofre em óleo diesel comercial e sintético – CuBTC (S2).

Óleo diesel	q S (mg S/g)	% S Removida
Sintético	6,2 ± 0,09	58,1
Comercial	2,7 ± 0,04	27,0

Fonte: a autora, 2014.

A partir da análise dos resultados verifica-se que a adsorção em presença do óleo diesel comercial não se apresenta tão eficiente como em óleo diesel sintético, o que era esperado uma vez que a complexidade do óleo diesel comercial é muito maior, pois apresenta além dos compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e aromáticos que competem durante o processo (Rizwan et al. 2013).

4.3.8 Comparação entre o CuBTC e carvão ativado na adsorção de enxofre presente em óleo diesel sintético

Uma vez que entre os adsorventes comerciais o carvão ativado foi o que mostrou maior eficiência, realizou-se um teste comparativo

entre o carvão ativado e o CuBTC para avaliar qual adsorvente apresenta-se mais promissor para a continuidade dos estudos.

Sintetizou-se óleo diesel com 4,6-DMDBT em decano com as seguintes concentrações: 50, 100, 200, 300, 500 e 700 ppm (m/m) de enxofre. Colocou-se 0,2 g do adsorvente em contato com 1,0 mL do óleo diesel. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Comparação entre as remoções de enxofre do CuBTC e CAC.

Óleo diesel C _i S (ppm)	% S	% S
	Removida CuBTC	Removida CAC
41,7	64,3	95,0
95,8	60,2	97,2
196,2	54,4	98,1
299,6	55,3	98,4
506,3	51,8	95,5
734,5	51,8	95,3

Fonte: a autora, 2014.

Pôde-se verificar que o carvão ativado foi mais eficiente na remoção do enxofre do que o CuBTC para todas as concentrações avaliadas.

Uma vez que o CuBTC não apresentou eficiência equivalente ao CAC e quando utilizado com suportes não apresentou resultados satisfatórios, o prosseguimento do estudo será realizado como o carvão ativado, buscando-se otimizar sua eficiência por meio da modificação com metais de transição.

4.4 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO PRESENTE NO ÓLEO DIESEL COMERCIAL (S250) PELO CuCAC E PdCAC

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes a adsorção com CAC impregnado com cobre e paládio.

4.4.1 Adsorção com Carvão ativado impregnado com cobre (CuCAC)

Os resultados referentes à adsorção com CuCAC são apresentados na Tabela 20. As condições para a adsorção foram as mesmas apresentadas na seção 3.3.

Tabela 20- Resultados da remoção de S e N para o CuCAC comparado ao CAC.

Adsorvente	C _i S (ppm)= 252,6			C _i N (ppm)= 242,9		
	C _r S (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida	C _r N (ppm N)	q N (mg N/g)	% N Removida
CAC	134,7	1,0	46,1	23,7	1,7	89,6
CuCAC	119,1	1,1	52,8	7,9	2,0	96,8

Fonte: a autora, 2014.

Os resultados apresentados levam a observação de que a impregnação do CAC com o sal de cobre melhorou a capacidade adsorptiva em relação ao CAC puro, tanto para os compostos sulfurados quanto para os nitrogenados, sendo que a remoção dos compostos de enxofre aumentou em mais de 6% quando comparado ao CAC puro, a remoção de enxofre do CuCAC corresponde a uma redução de mais da metade do teor de enxofre inicialmente presente no óleo diesel. Para os compostos nitrogenados a melhora em relação ao CAC puro foi de aproximadamente 7%, levando o teor de nitrogênio a aproximadamente 8 ppm (m/m), enquanto o óleo diesel inicialmente possuía 242,9 ppm (m/m) de nitrogênio. Outros autores avaliaram a capacidade de adsorção do carvão ativado impregnado com cobre na dessulfurização, porém na presença de diesel sintético, e observaram melhora significativa na adsorção dos compostos de enxofre (WANG e YANG, 2007; XIAO et al., 2008 e SEREDYCH e BANDOSZ, 2010).

4.4.2 Adsorção com Carvão ativado impregnado com paládio (PdCAC)

Os resultados referentes à adsorção com PdCAC são apresentados na Tabela 21. As condições para a adsorção foram às mesmas apresentadas na seção 3.3.

Tabela 21 - Resultados da remoção de S e N para o PdCAC comparado ao CAC.

Adsorvente	C _i S (ppm)= 252,6			C _i N (ppm)= 242,9		
	C _f S (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida	C _f N (ppm N)	q N (mg N/g)	% N Removida
CAC	134,7	1,0	46,1	23,7	1,7	89,6
PdCAC	63,8	1,6	74,8	9,8	2,0	96,0

Fonte: a autora, 2013.

Os resultados apresentados mostram que o paládio impregnado ao CAC aumentou significativamente sua capacidade adsorptiva em relação ao enxofre e nitrogênio, sendo que para os compostos sulfurados seu desempenho foi muito elevado. Quando comparado ao carvão impregnado com cobre que reduziu em mais de 50% o teor de enxofre inicialmente presente óleo diesel, o CAC impregnado com paládio removeu aproximadamente 75% do teor de enxofre, apresentando esse adsorvente como um material promissor nesta área de aplicação. Já para os compostos nitrogenados a remoção com o paládio impregnado ao CAC foi de 96% valor muito elevado, assim como para o cobre impregnado no CAC que removeu 96,8% do nitrogênio. Wang e Yang (2007) também observaram que a adsorção seletiva de moléculas tiofênicas é maior para carvões impregnados com PdCl₂ do que os impregnados com CuCl.

4.5 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ENXOFRE E NITROGÊNIO PRESENTES NO ÓLEO DIESEL PELAS MISTURAS DE CuCAC E PdCAC

Como apresentado no capítulo 3 devido ao elevado custo do cloreto de paládio, misturas entre soluções de impregnação de cobre e paládio e misturas de carvões impregnados separadamente com cobre e paládio foram avaliados.

4.5.1 Adsorção com os carvões impregnados com mistura das soluções de PdCl₂ e CuCl₂ (M1, M2 e M3)

Os resultados referentes à adsorção de enxofre e nitrogênio com os carvões ativados impregnados com misturas dos sais de cobre e paládio são apresentados na Tabela 22, sendo a M1 uma mistura com

50% em volume de cada solução, M2 30% em volume de solução de cobre e 70% em volume de solução de paládio e M3 70% em volume de solução de cobre e 30% em volume de solução de paládio.

Tabela 22- Resultados da remoção de S e N para o M1, M2 e M3 comparados a Cu/CAC e Pd/CAC.

Adsorvente	C _i S (ppm)= 245,5			C _i N (ppm)= 230,0		
	C _r S (ppm S)	q S (mg S/g)	% S Removida	C _r N (ppm N)	q N (mg N/g)	% N Removida
Cu/CAC	119,1	1,1	52,8	7,9	2,0	96,6
Pd/CAC	63,8	1,6	74,8	9,8	2,0	95,7
M1	84,0	1,3	65,8	8,0	1,8	96,5
M2	75,2	1,4	69,4	8,8	1,7	96,2
M3	89,9	1,3	63,4	8,8	1,7	96,2

Fonte: a autora, 2013.

A análise dos resultados das adsorções com os carvões impregnados por misturas das soluções de cobre e paládio mostra que quanto maior o a fração de paládio na solução de impregnação, maior a adsorção de compostos de enxofre. A amostra M2, com 70% em volume de solução de paládio, foi a que removeu mais enxofre dentre as misturas, e M3 com menor fração de paládio (30% em volume) removeu 63,4% do enxofre inicialmente presente no óleo diesel. Com relação aos compostos nitrogenados todas as misturas apresentaram praticamente a mesma remoção, em torno de 96%, valores muito próximos à remoção com o carvão impregnado com cobre e paládio isoladamente. Com isso, avalia-se que para os compostos nitrogenados a mistura não representa diferenças significativas na adsorção.

Quando comparadas ao carvão impregnado apenas com cobre, todas as misturas apresentaram ganho na remoção dos compostos de enxofre, sendo a melhora da mistura M2 em relação Cu/CAC de aproximadamente 17%. Ao se comparar o Pd/CAC às misturas, verifica-se uma redução na adsorção de compostos de enxofre, entretanto a redução não é muito significativa, sendo de aproximadamente 5% para amostra M2. A mistura dos sais durante a impregnação apresenta-se como uma alternativa de redução dos custos na utilização apenas do paládio, pois a perda da capacidade adsorativa é relativamente baixa

quando comparada aos custos com paládio. Os valores do cloreto de cobre e cloreto de paládio utilizados no presente estudo são apresentados na Tabela 23, tais valores foram obtidos por meio de cotação com a Sigma Aldrich, indústria química com produtos de excelência utilizados internacionalmente.

Tabela 23- Custo por grama de CuCl_2 e PdCl_2 (Sigma Aldrich).

Sal do metal	Valor
1 g CuCl_2 (97 %)	R\$ 2,82
1 g PdCl_2 (> 99,9 %)	R\$ 435,00

Fonte: Sigma Aldrich (2012).

Avaliando os valores verifica-se para a mistura M2 uma economia de aproximadamente R\$78,00 para cada impregnação de 5 g de carvão ativado.

4.5.2 Adsorção com as misturas dos carvões impregnados com PdCl_2 e CuCl_2 (MS1, MS2 e MS3)

Os resultados referentes à adsorção de enxofre e nitrogênio com misturas dos carvões ativados impregnados com sais de cobre e paládio isoladamente são apresentados na Tabela 24, sendo a MS1 uma mistura com 50% em massa de cada carvão (Cu/CAC e Pd/CAC), MS2 30% em massa de Cu/CAC e 70% em massa de Pd/CAC e M3 70% em massa de Cu/CAC e 30% em massa de Pd/CAC.

Tabela 24- Resultados da remoção de S e N para o MS1, MS2 e MS3 comparados a Cu/CAC e Pd/CAC.

Adsorvente	$C_i \text{ S (ppm)} = 245,5$			$C_i \text{ N (ppm)} = 230,0$		
	$C_f \text{ S (ppm S)}$	$q \text{ S (mg S/g)}$	% S Removida	$C_f \text{ N (ppm N)}$	$q \text{ N (mg N/g)}$	% N Removida
Cu/CAC	119,1	1,1	52,8	7,9	2,0	96,6
Pd/CAC	63,8	1,6	74,8	9,8	2,0	95,7
MS1	85,6	1,3	64,7	9,3	1,7	96,0
MS2	79,0	1,4	67,4	9,8	1,7	95,7
MS3	95,3	1,2	60,7	8,8	1,7	96,2

Fonte: a autora, 2014.

A análise dos resultados das adsorções com misturas de carvões previamente impregnados com sais de cobre e paládio separadamente mostra o mesmo observado pelas misturas das soluções dos sais, que quanto maior o a fração de PdCAC na adsorção, maior a remoção de compostos de enxofre. Novamente a amostra MS2 com 70% em massa de PdCAC apresentou melhor resultado removendo 67,4% do enxofre inicialmente presentes no óleo diesel. No que se refere aos compostos nitrogenados todas as misturas apresentaram valores muito próximos, em torno de 96%.

As misturas dos carvões previamente impregnados (MS1, MS2 e MS3) apresentaram remoção de enxofre pouco inferior às misturas das soluções de impregnação (M1, M2 e M3), em torno de 1 a 3%. Isso pode ocorrer devido ao fato de impregnação com os dois sais juntos depositem os sais de maneira distinta do que quando se impregna apenas com um dos sais.

4.6 ADSORÇÃO EM SÉRIE REALIZADO EM BATELADA

Uma vez que a remoção de enxofre e nitrogênio pelas misturas não resultou em concentrações de enxofre próximos ao permitido pela legislação (10 ppm), estudos de adsorção em série foram realizados com todas as combinações possíveis entre os adsorventes CAC, CuCAC e PdCAC.

A adsorção em série foi realizada para o óleo diesel S3000 e S250, como apresentado na seção 3.7. Os resultados referentes às adsorções em série para o óleo diesel S3000 são apresentados na Tabela 25

Tabela 25 - Comparação entre as sequências de adsorção. Concentrações iniciais: S=3249,9 ppm e N=369,3 ppm para as sequências: PdCAC/CA, PdCAC/CuCAC, PdCAC/PdCAC, CuCAC/PdCAC, CAC/PdCAC. Para as demais sequências: S=3127,0ppm e N=369,3 ppm.

Sequência de adsorção	Teor final (ppm)		Remoção (%)	
	S	N	S	N
CAC/CAC	2469,0 ± 4,2	44,7 ± 3,5	21,0	87,9
CAC/CuCAC	2042,3 ± 4,8	21,2 ± 0,7	34,7	94,3
CAC/PdCAC	2123,7 ± 3,5	140,5 ± 2,2	34,6	62,0
CuCAC/CAC	2214,7 ± 4,4	23,2 ± 0,1	29,2	93,7
CuCAC/CuCAC	1823,9 ± 4,2	27,2 ± 3,3	41,7	92,6
CuCAC/PdCAC	1517,1 ± 3,4	53,2 ± 1,3	53,3	85,3
PdCAC/CAC	1870,2 ± 4,3	81,7 ± 2,4	42,4	77,9
PdCAC/CuCAC	1951,0 ± 3,8	59,2 ± 2,9	40,0	84,0
PdCAC/PdCAC	1719,3 ± 3,7	93,8 ± 3,7	47,1	74,6

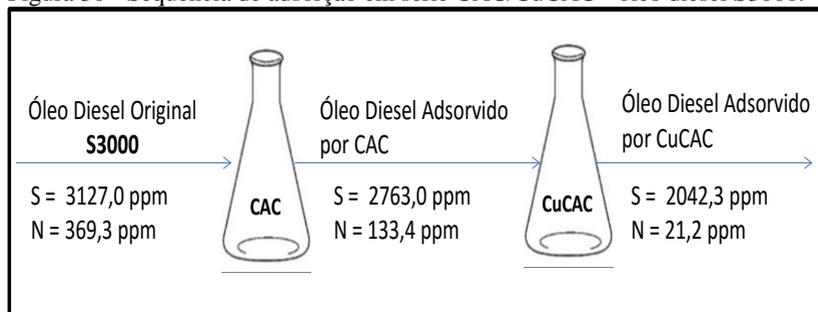
Fonte: a autora, 2014.

As espécies de nitrogênio são certamente inibidores para a dessulfurização profunda no processo HDS como visto na seção 2.5. Foram apresentados diversos estudos que comprovam que a remoção dos compostos nitrogenados presentes no óleo diesel antes de passar pelo processo HDS aumentam a eficiência na conversão dos compostos sulfurados, resultando em óleo diesel com menor concentração de enxofre. (YANG et al. (2004); MACAUD et al. (2004); CHOI et al. (2004); SANO et al. (2004); YANG et al. (2005); SAU et al. (2005); TRAKARNPRUK et al. (2008); LAREDO et al., 2013; ARCIBAR-OROZCO E RANGEL-MENDEZ (2013)).

Sendo os compostos nitrogenados tão prejudiciais à remoção dos sulfurados na HDS o objetivo do tratamento do óleo diesel S3000 (carga da HDS) foi o de reduzir principalmente o teor de nitrogênio do combustível, servindo este processo como um pré-tratamento a HDS. Devido a tal objetivo foram analisadas principalmente as combinações que apresentaram maior remoção de compostos nitrogenados, sendo as seguintes: CAC/CuCAC, CuCAC/CAC e CuCAC/CuCAC, com as remoções de nitrogênio de 94,3%, 93,7% e 92,6%, respectivamente. Dentre tais sequências de adsorção optou-se por continuar os estudos com CAC/CuCAC, visto que a adsorção primeiramente com CAC serviria como “proteção” do processo com CuCAC, e utilizar em sequência dois processos com carvão ativado impregnado (CuCAC/CuCAC) seria um custo desnecessário para obter-se

praticamente a mesma remoção de nitrogenados. A Figura 30 apresenta sequência de adsorção em série selecionada (CAC/CuCAC) para a continuidade dos estudos com óleo diesel S3000.

Figura 30 - Sequência de adsorção em série CAC/CuCAC - óleo diesel S3000.



Fonte: a autora, 2014.

Os resultados referentes às adsorções em série para o óleo diesel S250 são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26- Comparação entre as sequências de adsorção. Concentrações iniciais: S = 256,9 ppm e N = 193,4 ppm.

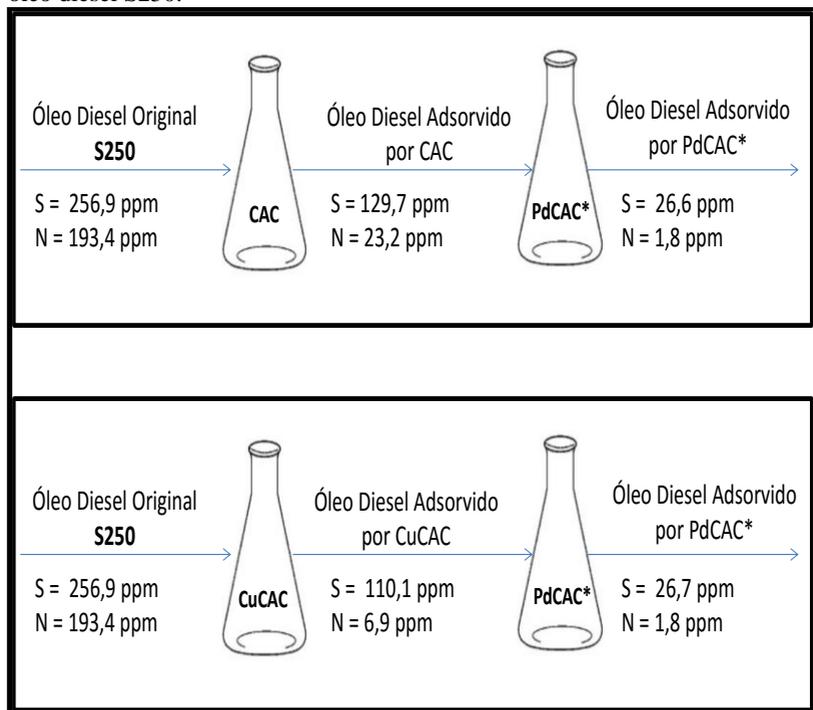
Sequência de adsorção	Teor final (ppm)		Remoção (%)	
	S	N	S	N
CAC/CAC	77,8 ± 1,3	3,5 ± 0,2	69,7	98,2
CAC/CuCAC	56,1 ± 1,0	1,5 ± 0,1	78,2	99,2
CAC/PdCAC	26,6 ± 0,5	1,8 ± 0,0	89,6	99,1
CuCAC/CAC	61,4 ± 1,0	1,8 ± 0,0	76,1	99,1
CuCAC/CuCAC	53,1 ± 0,5	1,5 ± 0,0	79,3	99,2
CuCAC/PdCAC	26,7 ± 0,6	1,8 ± 0,1	89,6	99,1
PdCAC/CAC	36,4 ± 0,5	2,0 ± 0,1	85,8	99,0
PdCAC/CuCAC	37,9 ± 0,8	1,5 ± 0,1	84,5	99,2
PdCAC/PdCAC	23,7 ± 0,2	1,5 ± 0,0	90,8	99,2

Fonte: a autora, 2014.

A seleção da combinação da adsorção em série para o óleo diesel S250 se deu buscando a remoção final dos compostos de enxofre e nitrogênio, podendo ser visto com um processo de “polimento” aos produtos da HDS. Como para os compostos nitrogenados as combinações apresentaram remoção de pelo menos 98%, buscou-se

analisar principalmente a dessulfurização. A sequência PdCAC/PdCAC foi a que apresentou maior remoção de enxofre (90,8%), porém sequências de adsorventes de menor custo também apresentaram resultados muito próximos como CAC/PdCAC e CuCAC/PdCAC, com 89,6% dos compostos sulfurados removidos. A opção de menor custo seria CAC/PdCAC, porém devido a primeira adsorção com CuCAC apresentar maior eficiência do que CAC, optou-se por avaliar as duas sequências (CAC/PdCAC e CuCAC/PdCAC) e verificar se a primeira adsorção resultaria em resultado diferente quando os testes em leito fixo fossem realizados. A Figura 31 apresenta as sequências de adsorção em série selecionadas (CAC/PdCAC* e CuCAC/PdCAC*) para a continuidade dos estudos com óleo diesel S250.

Figura 31- Sequência de adsorção em série CAC/PdCAC* e CuCAC/PdCAC* - óleo diesel S250.



Fonte: a autora, 2014.

Em todos os estudos analisados verificou-se maior remoção dos compostos nitrogenados do que os sulfurados. Este fato deve-se,

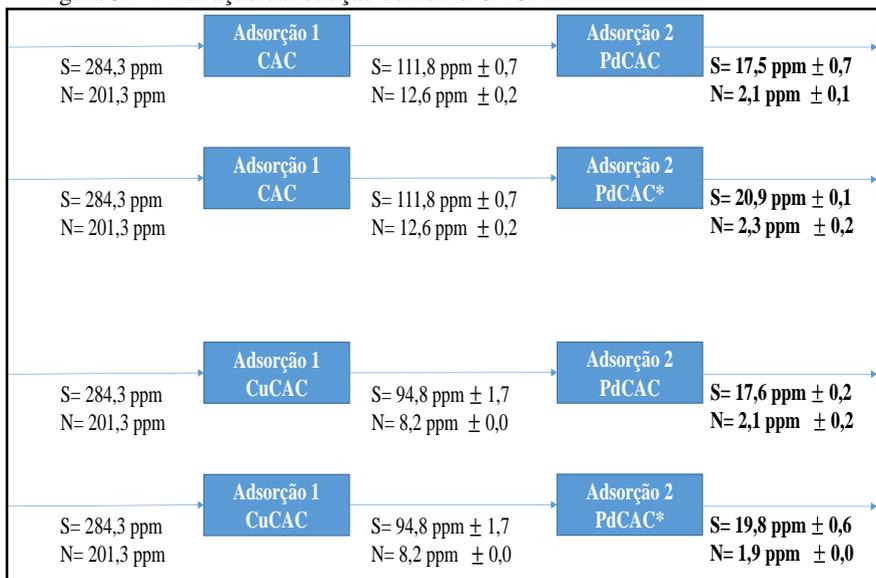
provavelmente, à grande presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão ativado. Almarri et al. (2009) verificaram que quanto maior a presença de grupos funcionais oxigenados no carvão ativado maior a adsorção de compostos nitrogenados. Observaram também que os grupos funcionais oxigenados ácidos (como grupos carboxílicos e anidridos) contribuem mais para a adsorção de compostos nitrogenados básicos como a quinolina, enquanto grupos funcionais oxigenados básicos adsorvem preferencialmente grupos nitrogenados neutros, como a indolina.

Os resultados da caracterização dos carvões ativados por infravermelho apresentaram diversos grupos funcionais oxigenados como o estiramento C-O em grupos ácidos, álcoois, fenóis, éteres e/ou ésteres, além de ligações O-H. Possivelmente esta presença tenha contribuído para a maior remoção de compostos nitrogenados presentes no óleo diesel. De acordo com Han et al. (2014) a adsorção de compostos de nitrogênio presentes no óleo diesel pode ser realizada por meio de ligações de hidrogênio entre o átomo de H que se conecta ao átomo de N e ao de O presente nos grupos funcionais.

4.7 AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DA QUANTIDADE DO SAL PdCl₂ NA IMPREGNAÇÃO DO CAC

Os resultados referentes à avaliação da redução da concentração de paládio impregnado ao CAC são apresentados na Figura 32, na qual são visualizadas as duas adsorções consecutivas. A indicação PdCAC se refere ao carvão impregnado com solução de concentração de 40 g/L de PdCl₂ e a indicação PdCAC* ao carvão impregnado com solução de concentração de 20 g/L de PdCl₂.

Figura 32– Avaliação da redução de Pd no CAC.



Fonte: a autora, 2014.

A análise dos resultados permite concluir que a redução de 50% na concentração de PdCl₂ na impregnação do carvão ativado não resultou em perdas significativas na remoção dos compostos sulfurados e em relação aos compostos nitrogenados as remoções se mantiveram. Nos estudos de Lopes (2014) observou-se um ganho de 13 ppm (m/m) de enxofre adsorvido quando se utilizou a concentração mais elevada, no presente estudo este ganho não ultrapassou 3,4 ppm (m/m) de enxofre adsorvido. Tal diferença deve-se, provavelmente às concentrações de enxofre e nitrogênio iniciais do óleo diesel, pois Lopes (2014) utilizou um diesel com aproximadamente 350 ppm S e 130 ppm N e apenas uma adsorção direta com carvão impregnado com PdCl₂. Devido à redução de custos e a pequena perda na capacidade de remoção de enxofre, optou-se por prosseguir os estudos com o adsorvente PdCAC*.

4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES CAC, CuCAC E PdCAC*

Com a determinação da quantidade de PdCl₂ na impregnação do carvão ativado foi realizada a caracterização dos carvões que deram

sequência aos estudos. Nesta seção serão apresentados os resultados referentes a caracterização dos carvões ativados utilizados na adsorção em série (CAC, CuCAC e PdCAC*). A caracterização foi realizada pelos métodos adsorção BET, difração de raios x (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica por varredura (MEV) e infravermelho (FTIR).

4.8.1 Adsorção B.E.T

Os resultados obtidos para análise de área superficial, tamanho e volume de poros dos adsorventes avaliados são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27- Resultados da caracterização textural dos carvões ativados.

Adsorvente	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Área superficial externa ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)*	Área de microporo ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)*	Volume de microporo ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)*	Diâmetro médio dos poros (Å)*
CAC	1204,0	1062,0	275,2	0,1175	27,76
CuCAC	839,8	625,5	214,3	0,0920	25,42
PdCAC*	1158,0	882,7	141,6	0,0553	25,58

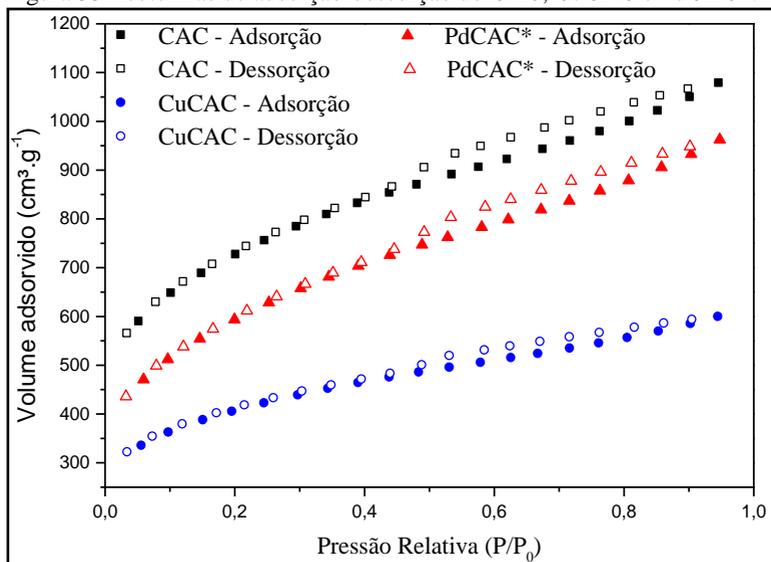
(*) Valores determinados pela aproximação Método-t (Equação de Harkins-Jura, Gregg e Sing, 1982).

Fonte: UEM, 2014.

A avaliação das propriedades texturais apresentadas na Tabela 27 permite observar que após a impregnação do CAC com sais de cobre e paládio a área superficial BET e o volume de poros foram reduzidos. A redução destas propriedades se deve pelo preenchimento ou bloqueio dos poros do CAC com partículas dos metais impregnados, como será verificado nas micrografias do MEV na seção 4.8.24. O diâmetro médio dos poros das três amostras caracteriza o material como mesoporoso segundo a classificação da IUPAC (20-500 Å).

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras são apresentadas na Figura 33.

Figura 33- Isotermas de adsorção-dessorção do CAC, CuCAC e PdCAC*.



Fonte: a autora, 2014.

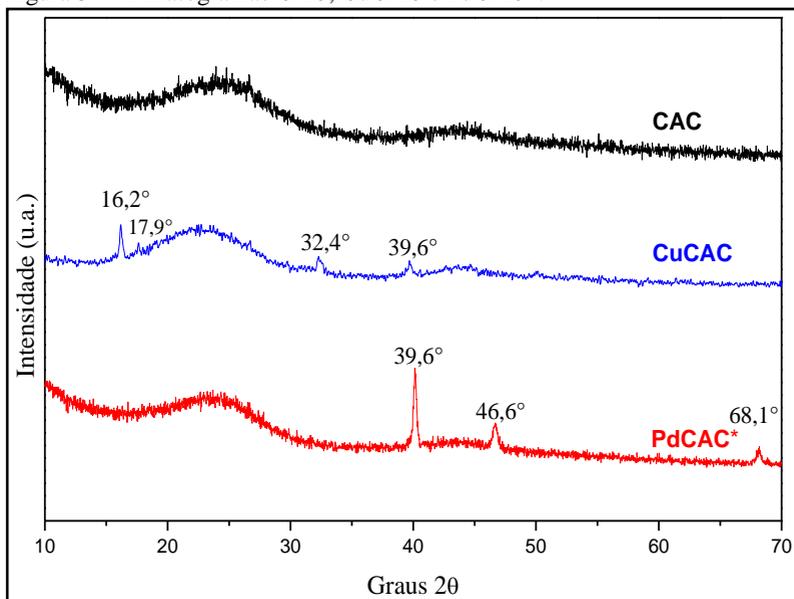
As curvas obtidas para as amostras CAC e PdCAC* apresentaram inclinações semelhantes, sendo que para CAC o volume adsorvido foi maior do que para PdCAC*. A amostra CuCAC, a qual apresentou a menor área superficial teve o menor volume de N_2 adsorvido.

As curvas de todas as amostras apresentaram histerese, ou seja, caminhos distintos para a adsorção e dessorção, fato que evidencia a presença de mesoporos (ZHOU et al., 2009).

4.8.2 Difração de Raios X (DRX)

Com o intuito de identificar as estruturas cristalinas dos carvões estudados e verificar as diferenças entre cada um dos adsorventes o ensaio de DRX foi realizado segundo o método apresentado na seção 3.6.1. Os difratogramas obtidos na análise de DRX para as amostras CAC, CuCAC e PdCAC* são apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Difratogramas CAC, CuCAC e PdCAC*.



Fonte: a autora, 2014.

Observa-se que os difratogramas das três amostras de carvão ativado não apresentam linha de base horizontal, indicando que a maior parte da estrutura das amostras analisadas é amorfa, fato condizente com amostras de carvão ativado.

O CuCAC já foi analisado por DRX nos estudos de Pereira (2011) no qual a técnica de impregnação do cobre foi avaliada. De acordo com este estudo os picos verificados na amostra CuCAC são referentes as estruturas cristalográficas de atacamita e paratacamita, duas formas do hidróxido cloreto de cobre. A atacamita é definida pelos picos em $2\theta = 17,9^\circ$ e $32,4^\circ$, já a paratacamita apresenta os picos em $2\theta = 16,2^\circ$ e $39,6^\circ$. Tais formas cristalográficas também foram observadas para o cobre impregnado nos estudos de Park. et al. (2000), Leofanti et al. (2000) e Punnoose et al. (2002).

Com relação ao PdCAC* os picos identificados na Figura 34 estão localizados em valores de $2\theta = 39,6^\circ$, $46,6^\circ$ e $68,1^\circ$, característicos para o paládio (CUI et al., 2005; MISHRA e RAMAPRABHU, 2012; SRIVASTAVA et al., 2012; PARK et al., 2013 e BONAROWKA et al., 2014). De acordo com Mishra e Ramaprabhu (2012) tais picos

correspondem a estrutura cúbica de face centrada de nanopartículas de paládio.

É importante salientar que tanto para o CuCA quanto para o PdCAC* as estruturas identificadas pelo difratograma são apenas de estruturas cristalinas, porém a possibilidade de existirem partículas de Cu e Pd na forma amorfa não pode ser descartada.

4.8.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

O ensaio de FRX foi realizado seguindo um método semi-quantitativo com limite de sensibilidade de 0,1 % em massa. A Tabela 28 apresenta os resultados obtidos para os adsorventes CAC, CuCAC e PdCAC*. Os valores são apresentados em porcentagens em massa dos elementos presentes nas amostras, sendo que o valor zero indica presença do elemento em fração menor do que 0,1% e o traço (-) indica ausência do elemento. A indicação descrita como orgânicos é referente à fração orgânica e alguns compostos voláteis (como umidade e CO₂) eliminados durante o tratamento de perda ao fogo.

Tabela 28- Resultado FRX para os carvões CAC, CuCAC e PdCAC*.

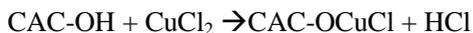
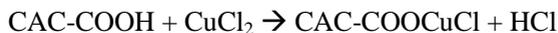
Elemento	CAC (%)	CuCAC (%)	PdCAC* (%)
Orgânicos/voláteis	96,2	90,5	91,9
P	1,2	0,4	0,6
Na	1,3	0,4	0,7
Si	0,7	0,4	0,4
S	0,2	0,1	-
K	0,2	0,0	0,2
Al	0,2	0,0	0,0
Fe	0,0	0,0	0,0
Mg	0,0	0,0	0,0
Cl	-	4,3	1,8
Cu	-	5,0	-
Pd	-	-	2,3

Fonte: LAMIR (UFPR), 2014.

A análise dos resultados apresenta a maior parte dos adsorventes como material orgânico e voláteis. Verificou-se a presença de elementos inorgânicos como fósforo, sódio, silício, potássio, enxofre, alumínio, ferro e magnésio. Possivelmente tais elementos sejam

resíduos de seus precursores que não foram consumidos nos processos de carbonização e ativação do carvão ativado.

No adsorvente CuCAC confirmou-se a presença de cobre e cloro na composição. Verificou-se que a razão molar entre Cl/Cu é de 1,5 valor inferior a 2 que seria o esperado, visto que a impregnação foi realizada por CuCl_2 . Segundo Kriventsov et al. (2000) e Keller et al. (2010) esta diferença pode ser relacionada à interação entre cloreto cúprico e os grupos oxigenados presentes no carvão ativado, como CAC-COOH e CAC-OH (verificados nas análises de infravermelho). Tais interações causam a perda de Cl na forma de moléculas de ácido clorídrico, de acordo com as seguintes reações:

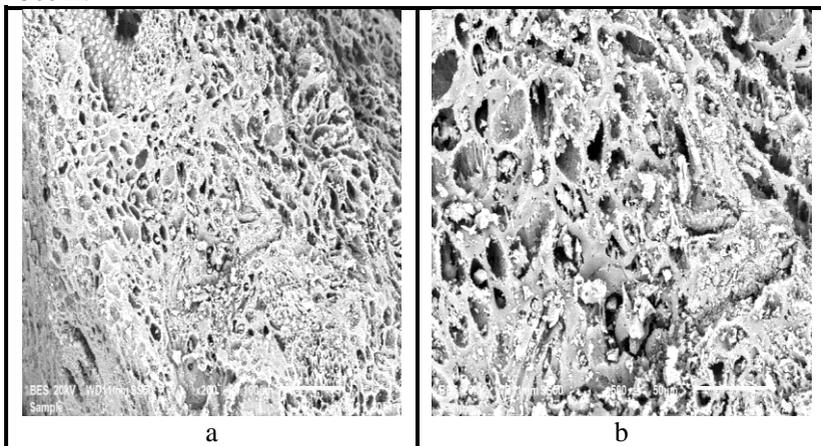


No adsorvente PdCAC confirmou-se a presença de paládio e cloro na composição. A razão molar entre Cl/Pd verificada foi de 2,3, valor muito próximo a 2, que seria o valor esperado uma vez que a impregnação do carvão ativado se deu com PdCl_2 .

4.8.4 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

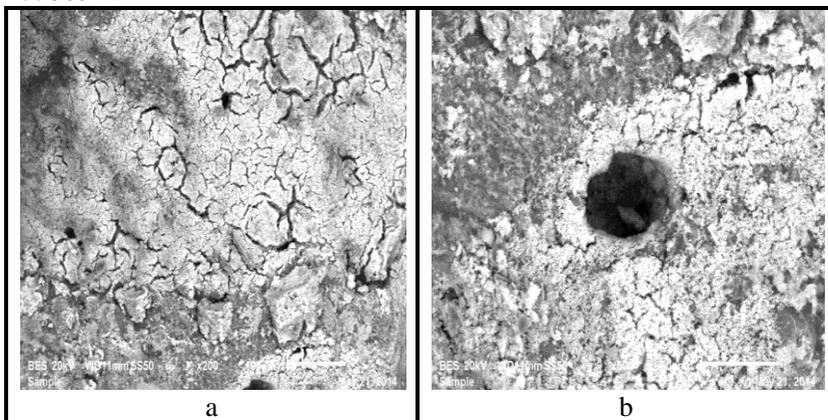
As fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica por varredura para as amostras CAC, CuCAC e PdCAC* são apresentadas nas Figura 35 a Figura 37.

Figura 35- MEV do adsorvente CAC - a) ampliação de 200 x, b) ampliação de 500 X.



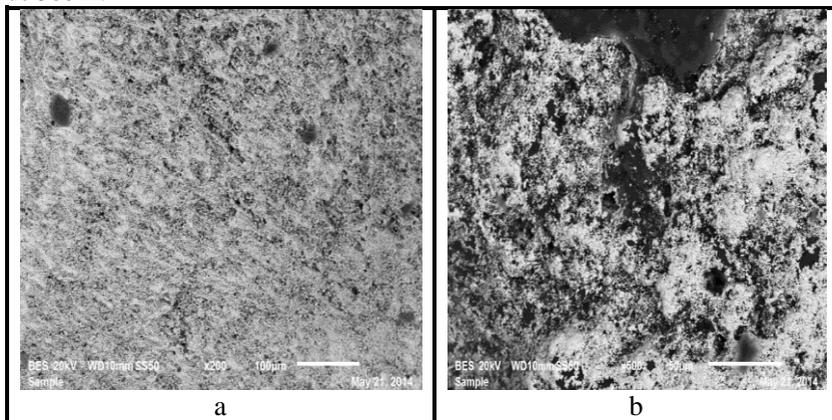
Fonte: LAMIR, 2014.

Figura 36- MEV do adsorvente CuCAC - a) ampliação de 200 x, b) ampliação de 500 X.



Fonte: LAMIR, 2014.

Figura 37- MEV do adsorvente PdCAC* - a) ampliação de 200 x, b) ampliação de 500 X.



Fonte: LAMIR, 2014.

Na Figura 35 que apresenta as fotomicrografias para o CAC, observam-se os poros superficiais do adsorvente e uma grande variação nos tamanhos. Visualiza-se também a forma compacta da estrutura da casca de coco no carvão ativado, que apesar da porosidade, é um material com alta dureza e densidade, consequentemente elevada resistência mecânica, o que facilita sua aplicação industrial.

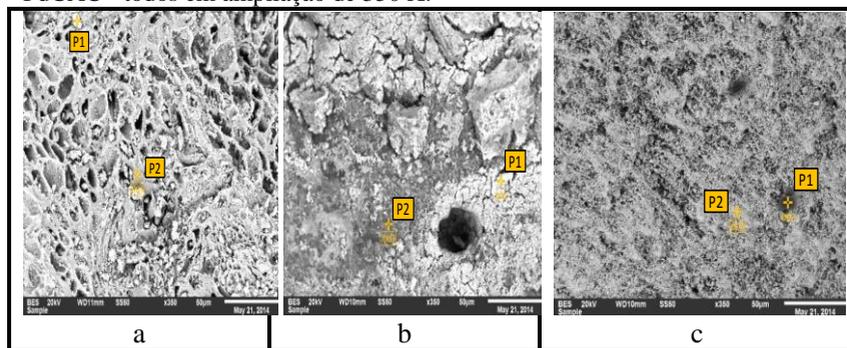
Na Figura 36 e na Figura 37 verificam-se as fotomicrografias do CuCAC e PdCAC* e pode-se observar que as superfícies foram praticamente recobertas pelos cristais dos sais de impregnação (Cu ou Pd), e que os poros que eram visíveis na amostra de CAC foram obstruídos após a impregnação. Estas fotomicrografias complementam os resultados apresentados na análise de BET, na qual se verificou a redução da área superficial externa, da área e volume de microporos e do diâmetro médio dos poros, provavelmente pela ocupação dos poros pelos sais de impregnação visualizados.

As duas amostras impregnadas (CuCAC e PdCAC*) não apresentaram cristais bem definidos e verifica-se pelas imagens que a superfície não foi recoberta de maneira homogênea, sendo que em alguns pontos verifica-se maiores aglomerados de partículas na superfície.

Com a finalidade de conhecer a composição de pontos específicos da superfície dos adsorventes avaliados utilizou-se o sistema de energia dispersiva (EDS), o qual possibilita a determinação da

composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. Os pontos selecionados para cada um dos adsorventes são apresentados na Figura 38.

Figura 38- Indicação dos locais da realização do EDS - a) CAC, b) CuCAC, c) PdCAC - todos em ampliação de 350 X.



Fonte: LAMIR, 2014.

A identificação dos pontos é apresentada na Tabela 29, Tabela 30 e Tabela 31 para o CAC, CuCAC e PdCAC*, respectivamente.

Tabela 29- Identificação realizada por EDS para o adsorvente CAC.

Local	C (%)	Si (%)
P 1	99,10	0,90
P 2	99,90	0,10

Fonte: a autora, 2014.

Tabela 30- Identificação realizada por EDS para o adsorvente CuCAC

Local	C (%)	Cu (%)	Cl (%)
P 1	30,19	53,91	15,90
P 2	70,72	16,63	12,65

Fonte: a autora, 2014.

Tabela 31- Identificação realizada por EDS para o adsorvente PdCAC

Local	C (%)	Pd (%)	Cl (%)
P 1	81,09	12,50	6,41
P 2	15,47	82,17	2,36

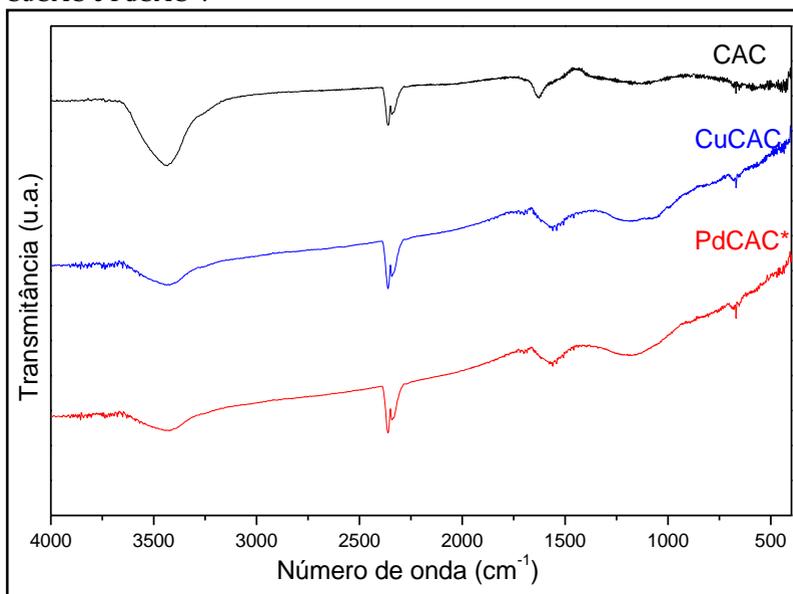
Fonte: a autora, 2014.

No adsorvente CAC verifica-se que a maior parte da superfície é composta de carbono, fato também verificado pela análise de FRX. Para a amostra CuCAC no ponto que aparentemente existe maior material depositado na superfície (P1) verifica-se maior concentração de cobre e cloro, e na região mais escura (P2) verifica-se os mesmos elementos, porém em menor concentração. Com isso, pode-se avaliar que a impregnação não ocorre de forma totalmente homogênea na superfície do adsorvente, porém grande parte do adsorvente apresenta o metal impregnado. O mesmo fato foi observado para a amostra PdCAC*, na qual o local aonde verifica-se maior quantidade de material depositado (P2) apresenta maior concentração de Pd.

4.8.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A identificação de grupos funcionais presentes nos adsorventes foi realizada por meio de FTIR, seguindo a técnica apresentada na seção 3.6.2.5. Os espectros obtidos para as amostras CAC, CuCAC e PdCAC* são apresentadas na Figura 39.

Figura 39 - Espectros do infravermelho obtidos para os adsorventes CAC, CuCAC e PdCAC*.



Fonte: LAMIR, 2014.

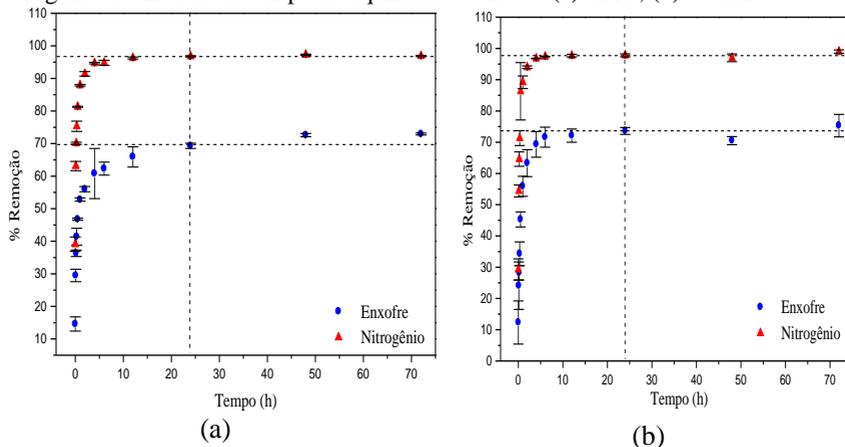
Verificou-se bandas largas na região de 3400 cm^{-1} nos espectros de todas as amostras de carvão ativado, as quais são relacionadas às interações intermoleculares do grupo OH (MISHRA e RAMAPRABHU, 2012; PRIYANKA et al., 2014). Há também uma banda na região de 1634 cm^{-1} decorrente de estiramento de grupos OH (SILVERSTEIN e BASSLER, 2006). Bandas largas na região entre 1300 e 900 cm^{-1} são geralmente identificadas como estiramento C-O em grupos ácidos, álcoois, fenóis, éteres e/ou ésteres (CEYHAN et al., 2013). Portanto, verifica-se uma série de grupos funcionais de oxigênio nos carvões ativados avaliados.

4.9 ESTUDO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO E MODELAGEM CINÉTICA DE ADSORÇÃO

4.9.1 Estudo do tempo de equilíbrio

Com a finalidade de observar a evolução do processo adsorptivo ao longo do tempo realizou-se o estudo do tempo de equilíbrio. Os valores obtidos para a remoção de enxofre e nitrogênio em função do tempo de contato para as amostras CAC e CuCAC são apresentadas na Figura 40 para o óleo diesel S250.

Figura 40– Estudo do tempo de equilíbrio – S250 – (a) CAC; (b) CuCAC.



Fonte: a autora, 2014.

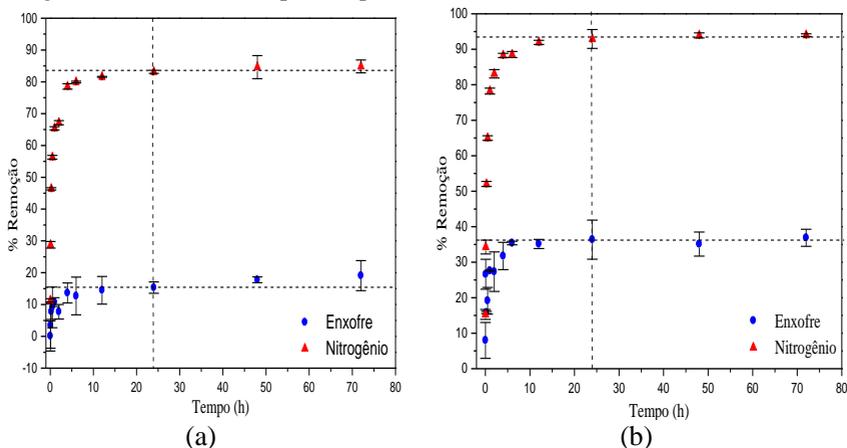
Verifica-se para as duas amostras um elevado crescimento da remoção de enxofre e nitrogênio nas primeiras 6 h de contato, após este período os processos tendem ao equilíbrio. Para a amostra CAC a porcentagem de dessulfurização variou de 14,6% para 62,3% e para a amostra CuCAC de 12,3% para 71,6% considerando o aumento de 1 min para 6 h de tempo de contato. Já para os compostos nitrogenados na amostra CAC a % desnitração foi de 39,1% para 94,8% e na amostra CuCAC de 29,3% para 97,4% para os mesmos tempos de contato apresentados.

Por meio da análise dos gráficos apresentados verifica-se que para os compostos nitrogenados a amostra CAC atingiu o equilíbrio desde as 12 h de contato apresentando aproximadamente 97% de remoção. Já para os compostos sulfurados no tempo de contato de 24 h a remoção para o enxofre atingiu 69,3% e para tempos de contato mais elevados (48 h e 72 h) a remoção atingiu um máximo de 72,9%. Visto que o ganho na capacidade de remoção com tempos expressivamente mais elevados não foi muito significativo, e considerando os custos para manter o processo por períodos elevados, determinou-se o tempo de 24 h como o tempo de contato para os experimentos posteriores.

No que se refere à amostra CuCAC o comportamento verificado foi muito semelhante ao apresentado pela amostra CAC. A remoção de nitrogenados para CuCAC apresentou-se próxima ao equilíbrio com 6 h de contato com 97,4% de remoção. Para o enxofre a estabilização foi verificada em 24 h de contato com 73,6% de remoção. Portanto, o tempo de 24 h também foi adotado para os demais experimentos.

A Figura 41 apresenta o estudo do tempo de equilíbrio para o óleo diesel S3000 nos adsorventes CAC e CuCAC. Para o óleo diesel S3000 observou-se o mesmo comportamento verificado para óleo diesel S250, portanto o tempo de contato adotado nos experimentos com o S3000 também foi de 24 h.

Figura 41- Estudo do tempo de equilíbrio – S3000 – (a) CAC; (b) CuCAC.



Fonte: a autora, 2014.

O incremento na remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio com o aumento no tempo de contato entre adsorvente e óleo diesel até atingir o equilíbrio também foi verificado no estudo de Ahmad, et al. (2014) no qual a dessulfurização do óleo diesel com argila impregnada com zinco aumentou de 64% para 71% quando o tempo de contato passou de 1 h para 6 h, tempo no qual o processo atingiu o equilíbrio. Este comportamento, segundo os autores, leva a conclusão de que a dessulfurização ocorre através de adsorção em multicamadas, e conforme o tempo de contato aumenta o processo de adsorção é mais eficiente até atingir o equilíbrio.

4.9.2 Modelos cinéticos e equações

De forma a melhor entender o processo de adsorção, os modelos cinéticos mais comumente utilizados incluindo pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram avaliados para determinar o que melhor descreve a adsorção dos compostos de enxofre e nitrogênio pelos carvões CAC e CuCAC para o óleo diesel S250 e S3000.

O modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren é expresso pela Equação 24.

$$r_q = k_f(q_e - q_t) = dq_t/dt \quad (24)$$

onde q_t é a quantidade de enxofre ou nitrogênio por unidade de massa de adsorvente em um período de tempo t , r_q é a taxa de adsorção de enxofre ou nitrogênio em $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, k_f é a constante da taxa do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e q_e é a capacidade adsortiva no equilíbrio (mg.g^{-1}). A forma integrada da equação é dada pela Equação 25.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_f t \quad (25)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem é apresentado pela Equação 26.

$$r_q = k_s(q_e - q_t)^2 = dq_t/dt \quad (26)$$

onde k_s é a constante da taxa do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). A forma integrada da Equação 03 é dada pela Equação 27.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (27)$$

O modelo de difusão intrapartícula é apresentado pela Equação 28.

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (28)$$

onde k_i é a constante da taxa do modelo de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$) e C é uma constante (mg.g^{-1}).

A partir dos dados experimentais de q_t versus t , o ajuste dos dados das Equações 02, 04 e 05 pode ser realizada e então os valores de q_e , k_f , k_s e C foram encontrados.

Os valores de cada um desses parâmetros referentes ao óleo diesel S250 e aos carvões CAC e CuCAC são apresentados na Tabela 32. Os valores do coeficiente de correlação (R^2) são referentes aos ajustes lineares utilizados para obter os parâmetros de cada modelo.

Tabela 32– Resultados da análise cinética para os três modelos – S250 – CAC e CuCAC.

CAC		CuCAC	
S	N	S	N
Modelo de pseudo-primeira ordem			
$q_e=0,3164$ mg.g^{-1}	$q_e=0,1513$ mg.g^{-1}	$q_e=0,3099$ mg.g^{-1}	$q_e=0,1446$ mg.g^{-1}
$k_f=-0,0007$ min^{-1}	$k_f=-0,0003$ min^{-1}	$k_f=-0,0024$ min^{-1} $R^2=0,7117$	$k_f=-0,0026$ min^{-1}
$R^2=0,8183$	$R^2=0,7495$		$R^2=0,5513$
Modelo de pseudo-segunda ordem			
$q_e=0,8372$ mg.g^{-1}	$q_e=0,8699$ mg.g^{-1}	$q_e=0,8365$ mg.g^{-1}	$q_e=0,8933$ mg.g^{-1}
$k_s=0,0250$ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$k_s=-0,3876$ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$k_s=0,0603$ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$k_s=0,1795$ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$R^2=0,9994$	$R^2=0,9998$	$R^2=0,9998$	$R^2=0,5383$
Modelo de difusão intrapartícula			
$C=0,4584$ mg.g^{-1}	$C=0,6853$ mg.g^{-1}	$C=0,4301$ mg.g^{-1}	$C=0,6396$ mg.g^{-1}
$k_i=-0,0057$ $\text{mg.mg}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$	$k_i=0,0032$ $\text{mg.mg}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$	$k_i=0,0087$ $\text{mg.mg}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$	$k_i=0,0057$ $\text{mg.mg}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$
$R^2=0,6541$	$R^2=0,3625$	$R^2=0,5383$	$R^2=0,3645$

Fonte: A autora, 2014.

Os valores de cada um desses parâmetros referentes ao óleo diesel S3000 e aos carvões CAC e CuCAC são apresentados na Tabela 33.

Verificou-se tanto para óleo diesel S250 quanto para o S3000 que o modelo de pseudo-segunda ordem proporcionou o melhor ajuste dos dados experimentais para os compostos de enxofre e nitrogênio. Segundo Ergene et al. (2009) o modelo de pseudo-segunda ordem foi desenvolvido considerando a hipótese de que a etapa controladora da taxa é a reação de transferência, ou seja, a adsorção.

Tais resultados levam à conclusão de que a cinética de dessulfurização e desnitração do óleo diesel S250 e S3000 pelos adsorventes CAC e CuCAC pode ser bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 33- Resultados da análise cinética para os três modelos – S3000 – CAC e CuCAC.

CAC		CuCAC	
S	N	S	N
Modelo de pseudo-primeira ordem			
$q_e = 2,0123 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_e = 0,3336 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_e = 2,2409 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_e = 2,8754 \text{ mg.g}^{-1}$
$k_f = -0,0006 \text{ min}^{-1}$	$k_f = -0,0018 \text{ min}^{-1}$	$k_f = -0,0029 \text{ min}^{-1}$	$k_f = -0,0023 \text{ min}^{-1}$
$R^2 = 0,8612$	$R^2 = 0,8169$	$R^2 = 0,7725$	$R^2 = 0,8565$
Modelo de pseudo-segunda ordem			
$q_e = 3,0257 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_e = 1,2612 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_e = 5,1203 \text{ mg.g}^{-1}$	$q_e = 1,2612 \text{ mg.g}^{-1}$
$k_s = 0,0017 \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$k_s = 0,0457 \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$k_s = 0,0071 \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	$k_s = 0,0457 \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
$R^2 = 0,9808$	$R^2 = 1,0000$	$R^2 = 0,9997$	$R^2 = 1,0000$
Modelo de difusão intrapartícula			
$C = 0,7702 \text{ mg.g}^{-1}$	$C = 0,6675 \text{ mg.g}^{-1}$	$C = 2,5042 \text{ mg.g}^{-1}$	$C = 0,8542 \text{ mg.g}^{-1}$
$k_i = 0,0377 \text{ mg.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$	$k_i = 0,0161 \text{ mg.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$	$k_i = 0,0554 \text{ mg.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$	$k_i = 0,0128 \text{ mg.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$
$R^2 = 0,8448$	$R^2 = 0,5117$	$R^2 = 0,5424$	$R^2 = 0,4496$

Fonte: A autora, 2014.

4.10 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de Langmuir e Freundlich para os compostos de enxofre e nitrogênio dos adsorventes CAC, CuCAC e PdCAC foram ajustadas segundo os métodos linearizados para as temperaturas de 40 °C e 60°C.

A equação da isoterma de Langmuir é apresentada pela Equação 29.

$$q_e = q_m \frac{K_L C_s}{1 + K_L C_s} \quad (29)$$

A equação de Langmuir na forma linear é apresentada pela Equação 30.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_s} \quad (30)$$

A equação da isoterma de Freundlich é apresentada pela Equação 31.

$$q_e = K_F C_S^{1/n} \quad (31)$$

A equação de Freundlich na forma linear é apresentada pela Equação 32.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_S \quad (32)$$

Onde q_e é a massa de enxofre adsorvido por unidade de massa de carvão ativado em equilíbrio com C_s , a concentração de enxofre ou nitrogênio no diesel. K_L e K_F são as constantes de Langmuir e Freundlich, respectivamente. O símbolo q_m é a máxima quantidade do adsorbato que pode ser adsorvido em um sólido que obedeça aos pressupostos da modelagem feita por Langmuir, isto é, que o adsorbato forma uma única camada de recobrimento na superfície do adsorvente.

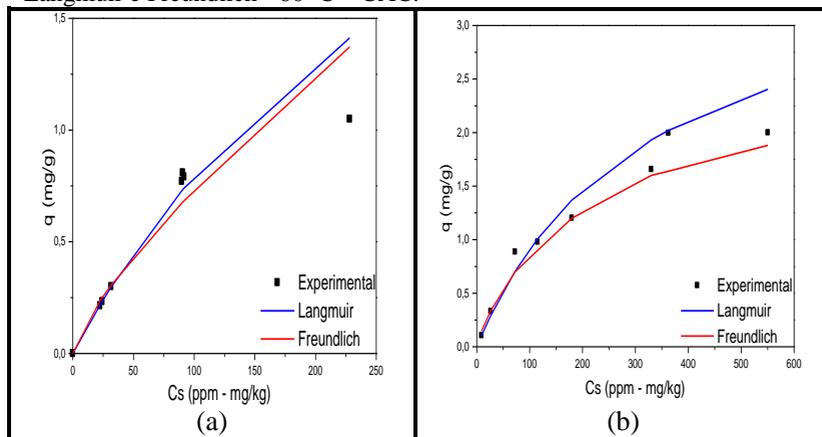
Para melhor estimar o desvio entre os valores calculados pelos ajustes das equações e os dados experimentais, a soma dos erros ao quadrado (SSE) foi calculada de acordo com a Equação 33.

$$SSE = \sum_i (q_{i,cal} - q_{i,exp})^2 \quad (33)$$

4.10.1 Isotermas para o enxofre

As isotermas do adsorvente CAC de Langmuir e Freundlich, obtidas pela forma linear de cada equação, para o enxofre na temperatura de 40 °C e 60 °C são apresentadas na Figura 42.

Figura 42 - (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – CAC.



Fonte: a autora, 2014.

Os parâmetros encontrados para cada ajuste referentes ao carvão CAC a 40 °C e 60 °C, o coeficiente de correlação R^2 e a soma dos erros ao quadrado (SSE) são apresentados na Tabela 34.

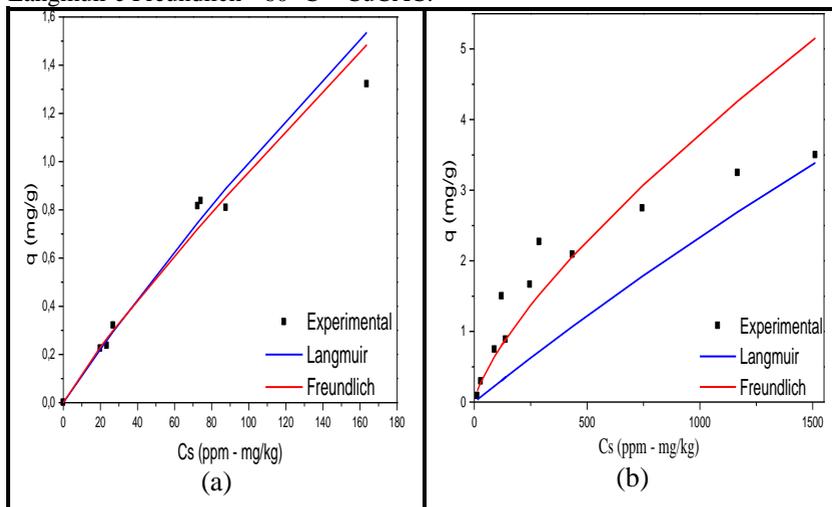
As isotermas do adsorvente CuCAC de Langmuir e Freundlich para o enxofre na a temperatura de 40 °C e 60 °C são apresentadas na Figura 43.

Tabela 34 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o enxofre a 40°C e 60 °C – CAC.

Isoterma	Ajuste	40 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	3,61	3,88
	K_L (kg mg^{-1})	0,00288	0,003142
	R^2	0,994	0,996
	SSE	0,142	1,221
Freundlich	K_F (mg g^{-1})/(mg kg^{-1}) ^{1/n}	0,02139	0,01142
	n	1,31	1,37
	R^2	0,943	0,956
	SSE	0,143	1,892

Fonte: a autora, 2014.

Figura 43 - (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – CuCAC.



Fonte: a autora, 2014.

Os parâmetros encontrados para cada ajuste referentes ao carvão CuCAC a 40 °C e 60 °C, o coeficiente de correlação R^2 e a soma dos erros ao quadrado (SSE) são apresentados na Tabela 35.

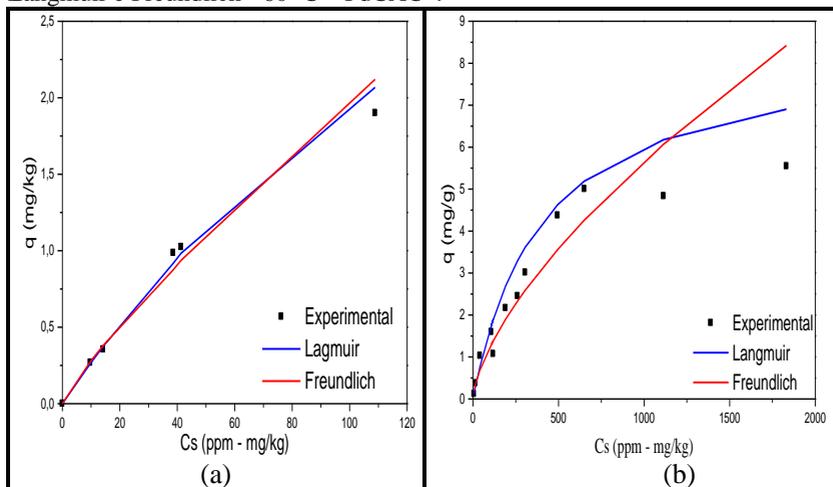
Tabela 35- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o enxofre a 40°C e 60 °C – CuCAC.

Isoterma	Ajuste	40 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	9,53	17,45
	K_L (kg mg^{-1})	0,00118	0,000093
	R^2	0,983	0,998
	SSE	0,034	1,341
Freundlich	K_F (mg g^{-1})/(mg kg^{-1}) ^{1/n}	0,01607	0,0236
	n	1,12	1,36
	R^2	0,978	0,905
	SSE	0,049	2,321

Fonte: a autora, 2014.

As isotermas do adsorvente PdCAC* de Langmuir e Freundlich para o enxofre na a temperatura de 40 °C e 60 °C são apresentadas na Figura 44.

Figura 44- (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – PdCAC*.



Fonte: a autora, 2014.

Os parâmetros encontrados para cada ajuste referentes ao carvão PdCAC* a 40 °C e 60 °C, o coeficiente de correlação R^2 e a soma dos erros ao quadrado (SSE) são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o enxofre a 40°C e 60 °C – PdCAC*.

Isoterma	Ajuste	40 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	6,40	8,4
	K_L (kg mg^{-1})	0,00438	0,00246
	R^2	0,995	0,979
	SSE	0,035	1,024
Freundlich	K_F (mg g^{-1})/(mg kg^{-1}) ^{1/n}	0,0393	0,0599
	n	1,18	1,519
	R^2	0,985	0,942
	SSE	0,069	2,318

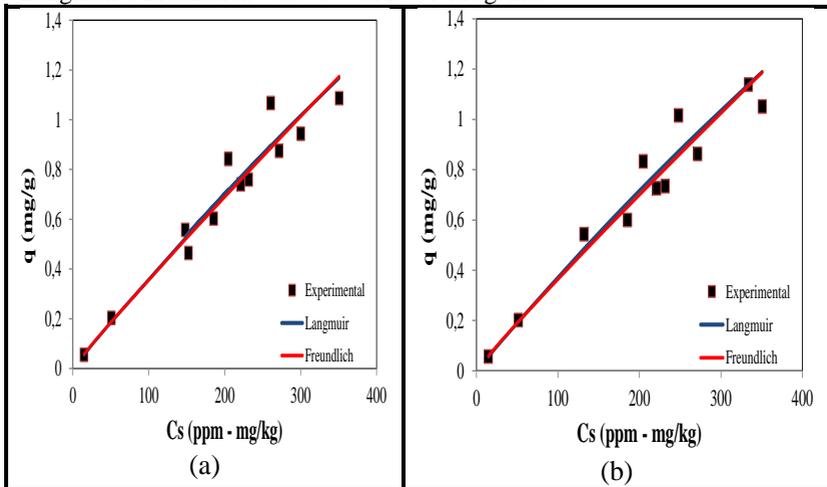
Fonte: a autora, 2014.

Observou-se que os dois modelos, Langmuir e Freundlich, podem ajustar os dados experimentais na faixa de concentração residual avaliada. As isotermas de Langmuir e Freundlich apresentaram elevados coeficientes de correlação, sendo os da isoterma de Langmuir ligeiramente superiores. No que se refere a soma de erros quadrados avaliados entre os valores calculados e os experimentais a isoterma de Langmuir apresentou os menores erros. Observou-se que todos os valores de n obtidos pelo modelo de Freundlich foram maiores do que 1, fato que apresenta condições favoráveis ao processo adsorptivo (FREUNDLICH, 1926).

4.10.2 Isotermas para o nitrogênio

As isotermas do adsorvente CAC de Langmuir e Freundlich para o nitrogênio na a temperatura de 40 °C e 60 °C são apresentadas na Figura 45.

Figura 45 - (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – CAC - Nitrogênio.



Fonte: a autora, 2014.

Os parâmetros encontrados para cada ajuste referentes ao carvão CAC a 40 °C e 60 °C para o nitrogênio, o coeficiente de correlação R^2 e a soma dos erros ao quadrado (SSE) são apresentados na Tabela 37.

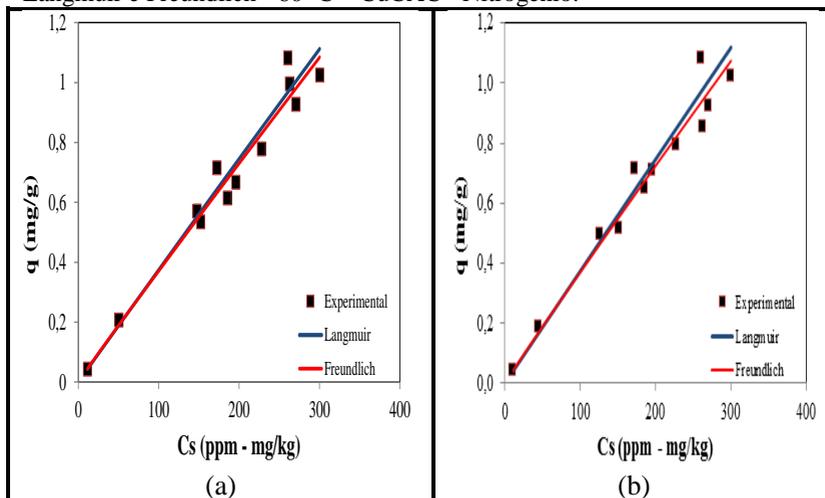
Tabela 37- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o nitrogênio a 40°C e 60 °C – CAC.

Isoterma	Ajuste	40 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	9,7	9,5
	K_L (kg mg ⁻¹)	0,0004	0,0004
	R^2	0,9985	0,9992
	SSE	0,0730	0,0760
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)/(mg kg ⁻¹) ^{1/n}	0,0045	0,0048
	n	1,0545	1,0630
	R^2	0,9853	0,9858
	SSE	0,4030	0,0771

Fonte: a autora, 2014.

As isotermas do adsorvente CuCAC de Langmuir e Freundlich para o nitrogênio na a temperatura de 40 °C e 60 °C são apresentadas na Figura 46.

Figura 46 - (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – CuCAC - Nitrogênio.



Fonte: a autora, 2014.

Os parâmetros encontrados para cada ajuste referentes ao carvão CuCAC a 40 °C e 60 °C para o nitrogênio, o coeficiente de

correlação R^2 e a soma dos erros ao quadrado (SSE) são apresentados na Tabela 38.

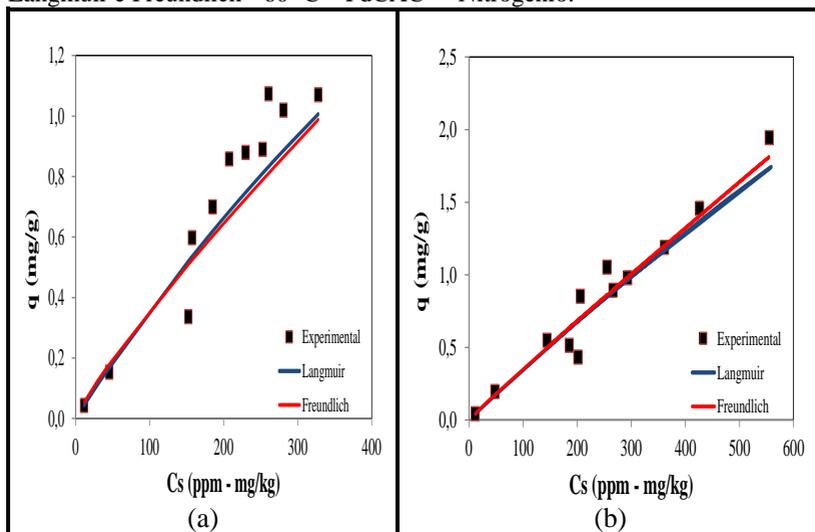
As isotermas do adsorvente PdCAC* de Langmuir e Freundlich para o nitrogênio na a temperatura de 40 °C e 60 °C são apresentadas na Figura 47.

Tabela 38- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o nitrogênio a 40°C e 60 °C – CuCAC.

Isoterma	Ajuste	40 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	16,4	23,6
	K_L (kg mg^{-1})	$5,741 \times 10^{-5}$	$1,320 \times 10^{-5}$
	R^2	0,9993	0,9991
	SSE	0,0489	0,0598
Freundlich	K_F (mg g^{-1})/(mg kg^{-1}) ^{1/n}	0,00416	0,0042
	n	1,0253	1,0308
	R^2	0,9920	0,9921
	SSE	0,0448	0,0467

Fonte: a autora, 2014.

Figura 47- (a) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 40 °C; (b) Isotermas de Langmuir e Freundlich - 60 °C – PdCAC* - Nitrogênio.



Fonte: a autora, 2014.

Os parâmetros encontrados para cada ajuste referentes ao carvão PdCAC* a 40 °C e 60 °C para o nitrogênio, o coeficiente de correlação R^2 e a soma dos erros ao quadrado (SSE) são apresentados na Tabela 39.

Tabela 39 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos para o nitrogênio a 40°C e 60 °C – PdCAC*.

Isoterma	Ajuste	40 °C	60 °C
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	5,30	6,32
	K_L (kg mg ⁻¹)	0,0007	0,0006
	R^2	0,9960	0,9968
	SSE	0,5410	0,1974
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)/(mg kg ⁻¹) ^{1/n}	0,0066	0,0043
	n	1,1567	1,0471
	R^2	0,9702	0,9688
	SSE	0,2161	0,1614

Fonte: a autora, 2014.

De forma semelhante as isotermas para os compostos de enxofre os dados experimentais para os compostos nitrogenados foram bem ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo que o coeficiente de correlação foi maior para o modelo de Langmuir.

4.11 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DAS ADSORÇÕES EM SÉRIE

O planejamento experimental foi realizado a fim de se verificar a influência dos fatores massa de adsorvente, tempo de contato e temperatura no processo de adsorção dos compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel S3000 e S250. Os resultados para cada um dos processos serão apresentados na sequência.

4.11.1 Planejamento experimental para o óleo diesel S3000

O planejamento experimental para a adsorção em série do óleo diesel S3000 foi realizado utilizando-se o adsorvente CAC seguido do adsorvente CuCAC, melhor combinação avaliada no estudo das adsorções em série, em batelada. Primeiramente realizou-se o planejamento para o adsorvente CAC com a finalidade de determinar os

melhores parâmetros para maior remoção de nitrogênio na primeira adsorção.

A Tabela 40 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados individualmente e suas interações referentes à primeira adsorção com o adsorvente CAC para a remoção de enxofre. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Tabela 40– Lista de efeitos – S3000 – CAC (primeira adsorção) – remoção de enxofre.

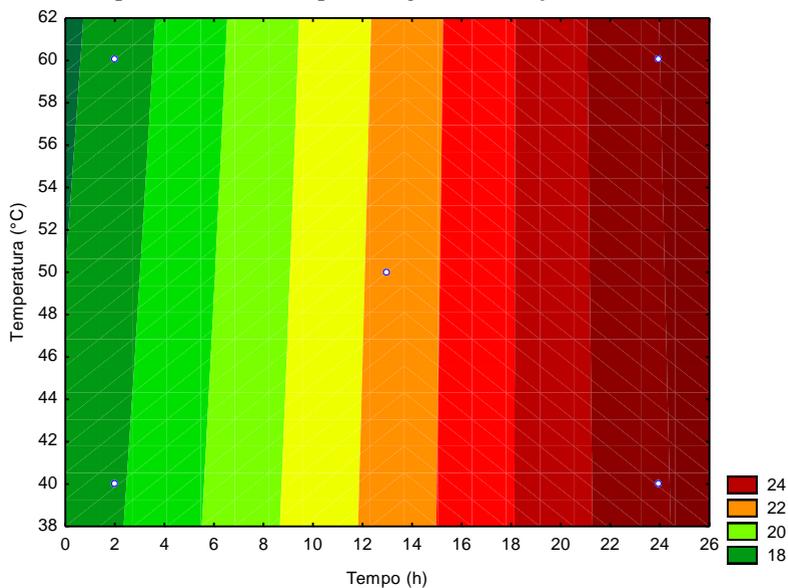
Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	p
1 - Massa (g)	18,17	0,60	30,32	0,00
2 - Tempo (h)	4,13	0,60	6,88	0,00
3 - Temperatura (°C)	-0,33	0,60	-0,54	0,60
12	3,15	0,60	5,25	0,00
13	0,20	0,60	0,33	0,74
23	0,25	0,60	0,42	0,68

Fonte: : a autora , 2014.

Pode ser verificado que a massa apresentou o maior efeito no processo, seguida do tempo de contato e da interação entre esses dois parâmetros. Os valores de p menores do que 0,05 indicam que tais fatores são realmente significantes (MUZIC et al., 2010).

Como verificado no estudo das proporções das massas de adsorvente e volume de solução adotou-se uma proporção de 2,0 g em 10 mL de óleo diesel. Considerando este procedimento e que a massa relativa de adsorvente é o fator de maior influência no processo, fixou-se a massa de 2,0. O gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo apresentado na Figura 48 foi gerado. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos sulfurados.

Figura 48 - Contorno de resposta para o carvão CAC (primeira adsorção) - S3000 – resposta em termos de porcentagem de remoção enxofre.



Fonte: a autora , 2014.

Verificou-se por meio do gráfico que as melhores condições para a remoção dos compostos de enxofre seriam de 24 h de contato e temperatura de 40 ou 60 °C. Pôde-se confirmar que a variação da temperatura não apresentou influência significativa no processo.

A Tabela 41 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados para a primeira adsorção com o adsorvente CAC referente à remoção de nitrogênio. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Tabela 41 - Lista de efeitos - S3000 – CAC (primeira adsorção) – remoção de nitrogênio.

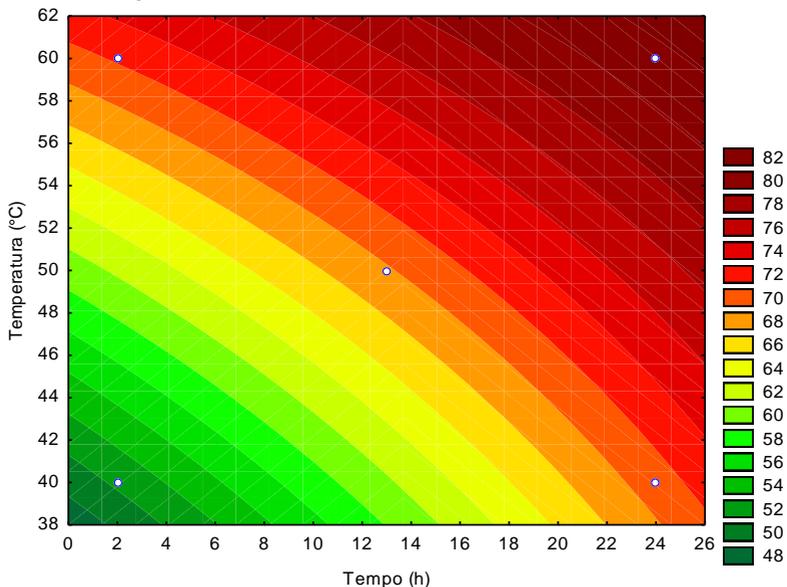
Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	P
Massa (g)	59,98	3,00	9,99	0,00
Tempo (h)	8,98	3,00	1,50	0,16
Temperatura (°C)	10,98	3,00	1,83	0,09
12	5,95	3,00	0,99	0,34
13	5,15	3,00	0,86	0,41
23	-3,75	3,00	-0,62	0,54

Fonte: a autora , 2014.

Com relação aos compostos nitrogenados também se verificou que a massa é o fator com maior contribuição, porém a temperatura, o tempo e suas interações também apresentam efeito no processo. Analisando o valor de p conclui-se que apenas o fator massa é significativo para o processo.

A Figura 49 apresenta o gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo com a massa fixa em 2,0 g para a primeira adsorção com o adsorvente CAC. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos nitrogenados.

Figura 49- Contorno de resposta para o carvão CAC (primeira adsorção) - S3000 – nitrogênio.



Fonte: : a autora , 2014.

O gráfico de contorno apresenta como máxima remoção dos compostos nitrogenados o valor de 82% obtido para as condições de 60 °C e 24 h de contato. Porém, optou-se por prosseguir os estudos realizando a primeira adsorção com CAC na temperatura de 60 °C e com 2 h de contato, o que resultou em 72% de remoção dos compostos nitrogenados. O tempo de 2 h foi estabelecido pelo fato de ser mais viável trabalhar por este período de tempo do que 24 h, sendo que o ganho do processo seria de apenas 10%, e este processo ainda engloba

uma segunda adsorção que também apresentará um determinado tempo de operação.

Ressalta-se que tais condições foram determinadas considerando-se a remoção de nitrogenados, pois o principal objetivo da adsorção do óleo diesel S3000 é a maior remoção dos compostos nitrogenados, como já elucidado previamente.

Partindo, portanto, da primeira adsorção com o adsorvente CAC nas condições de 60 °C e tempo de contato de 2 h, realizou-se o planejamento experimental para a segunda adsorção com o adsorvente CuCAC. Os resultados referentes à segunda adsorção são apresentados a seguir.

A Tabela 42 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados para a segunda adsorção com o adsorvente CuCAC referente à remoção de enxofre. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Tabela 42 - Lista de efeitos - S3000 – CuCAC (segunda adsorção) – remoção de enxofre.

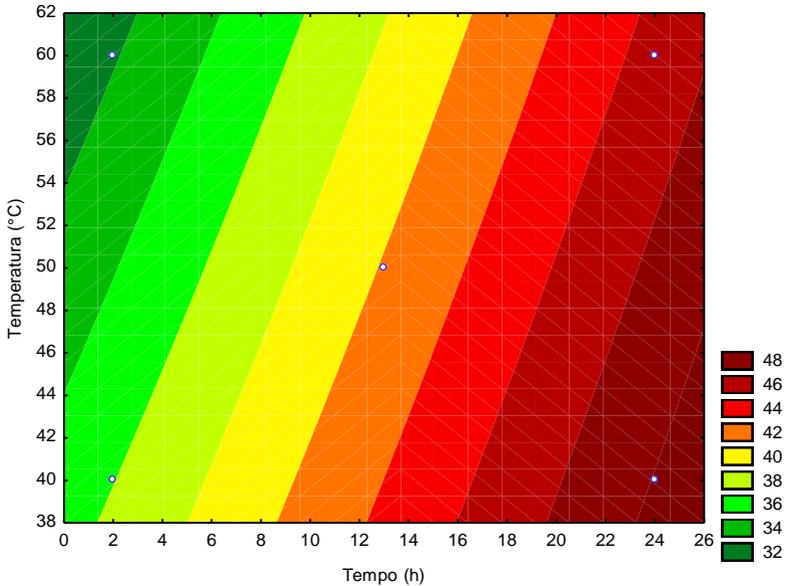
Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	P
Massa (g)	37,34	1,01	36,94	0,00
Tempo (h)	6,38	1,01	6,31	0,00
Temperatura (°C)	-1,66	1,01	-1,64	1,23
12	6,11	1,01	6,05	0,00
13	-2,09	1,01	-2,07	0,06
23	0,36	1,01	0,36	0,73

Fonte: : a autora , 2014.

Para a segunda adsorção verificou-se que o maior efeito positivo também é realizado pelo fator massa, porém o tempo e a interação entre massa e tempo e temperatura também apresentaram efeitos positivos. A análise dos valores de p consideram significantes os efeitos da massa, tempo e interação entre massa e tempo.

A Figura 50 apresenta o gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo com a massa fixa em 2,0 g para a segunda adsorção com o adsorvente CuCAC. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos de enxofre.

Figura 50- Contorno de resposta para o carvão CuCAC (segunda adsorção) - S3000 – enxofre.



Fonte : a autora , 2014.

A análise do gráfico apresenta como condição ótima de remoção dos compostos sulfurados a temperatura de 40 °C e o tempo de contato de 24 h. Pôde-se avaliar que neste processo a temperatura mais elevada contribuiu negativamente para os resultados do processo, como verificado na Tabela 42 pelos valores do efeito negativo.

A Tabela 43 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados para a segunda adsorção com o adsorvente CuCAC referente à remoção de nitrogênio. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Tabela 43- Lista de efeitos - S3000 – CuCAC (segunda adsorção) – remoção de nitrogênio.

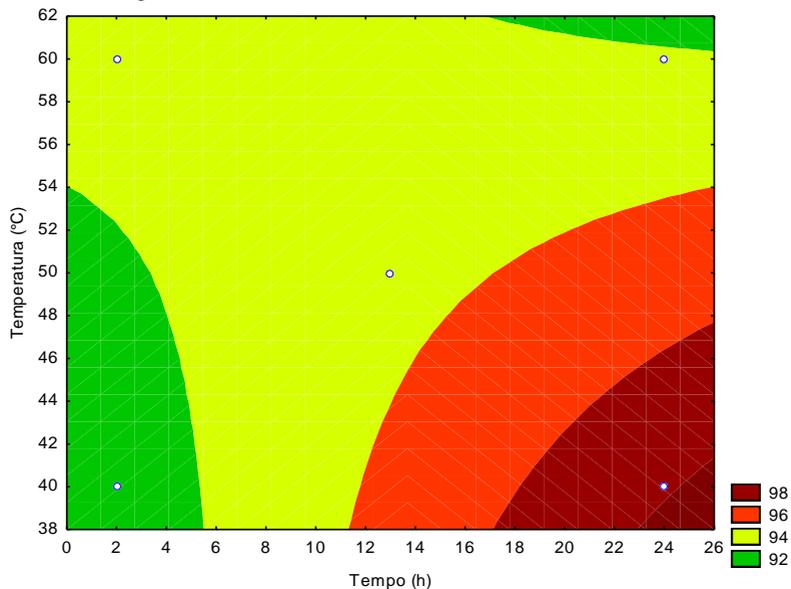
Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	p
Massa (g)	58,62	2,53	10,91	0,00
Tempo (h)	6,32	2,53	1,18	0,26
Temperatura (°C)	-0,40	2,53	-0,07	0,94
12	-3,15	2,53	-0,59	0,57
13	-1,58	2,53	-0,29	0,77
23	-3,68	2,53	-0,68	0,51

Fonte : a autora , 2014.

Os resultados verificados apresentaram a massa como o fator com efeito significativo na remoção dos compostos nitrogenados na segunda adsorção do óleo diesel S3000.

A Figura 51 apresenta o gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo com a massa fixa em 2,0 g para a segunda adsorção com o adsorvente CuCAC. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos de nitrogênio.

Figura 51- Contorno de resposta para o carvão CuCAC (segunda adsorção) - S3000 – nitrogênio.



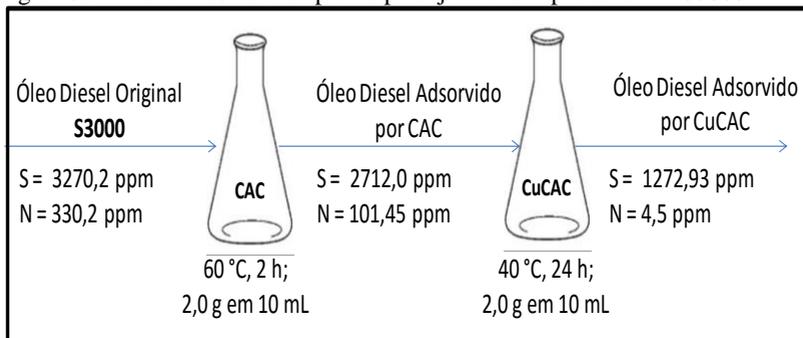
Fonte: : a autora , 2014.

A análise do gráfico apresenta como condição ótima de remoção dos compostos nitrogenados a temperatura de 40 °C e o tempo de contato de 24 h.

Considerando todo o processo de adsorção do óleo diesel S3000, ou seja, primeira adsorção com o carvão CAC e segunda adsorção com o carvão CuCAC verificou-se que o óleo diesel que apresentava inicialmente 330,2 ppm (m/m) de nitrogênio resultou em óleo diesel com $4,5 \pm 0,9$ ppm (m/m) de nitrogênio, atingindo a remoção de mais de 98% de compostos nitrogenados. Com isso, verificou-se que o objetivo principal deste processo com óleo S3000, que seria a maior remoção dos compostos de nitrogênio, foi atingido com sucesso.

A Figura 52 apresenta um esquema com as concentrações de enxofre e nitrogênio em cada etapa do processo e as condições utilizadas para atingí-las.

Figura 52 - Resultados obtidos para o planejamento experimental - S3000.



Fonte: a autora, 2014.

4.11.2 Planejamento experimental para o óleo diesel S250

O planejamento experimental para o óleo diesel S250 foi realizado para as duas seqüências de adsorção em série eleitas na etapa do estudo de adsorção em série (CAC/PdCAC* e CuCAC/PdCAC). Inicialmente realizou-se um estudo para a primeira adsorção com os carvões CAC e CuCAC. Os resultados para ambos os carvões serão apresentados a seguir.

A Tabela 44 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados para primeira adsorção com o adsorvente CAC referente à remoção de enxofre. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Os resultados verificados apresentaram a massa e a interação massa e tempo como fatores com efeito significativo na remoção dos compostos sulfurados na primeira adsorção do óleo diesel S250.

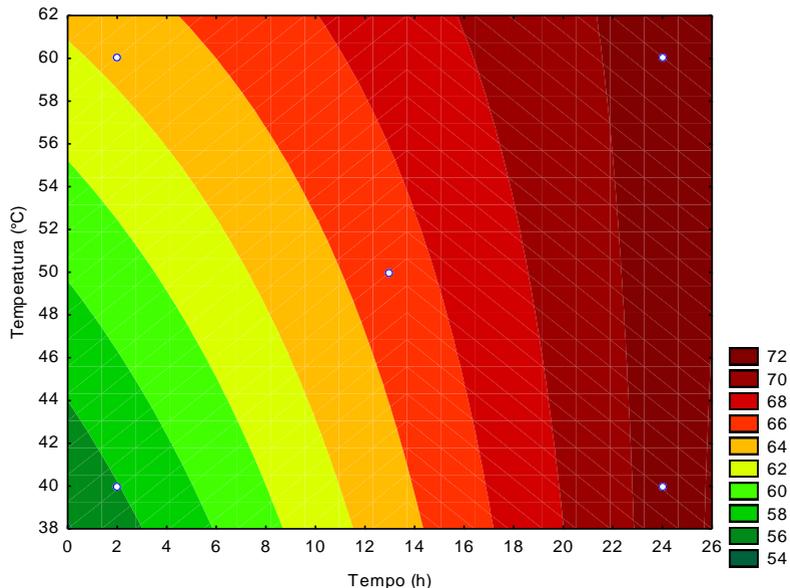
Tabela 44- Lista de efeitos - S250 – CAC (primeira adsorção) – remoção de enxofre.

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	p
Massa (g)	52,56	3,13	16,76	0,00
Tempo (h)	3,66	3,13	1,17	0,27
Temperatura (°C)	3,84	3,13	1,22	0,25
12	8,01	3,13	2,56	0,03
13	-0,51	3,13	-0,16	0,87
23	-3,21	3,13	-1,02	0,33

Fonte: a autora, 2014.

A Figura 53 apresenta o gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo com a massa fixa em 2,0 g para a primeira adsorção com o adsorvente CAC do óleo diesel S250. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos de enxofre.

Figura 53- Contorno de resposta para o carvão CAC (primeira adsorção) - S250 – enxofre.



Fonte: a autora, 2014.

O gráfico de contorno apresenta como máxima remoção dos compostos sulfurados na primeira adsorção do óleo diesel S250 com o adsorvente CAC o valor de 72%, obtido para as condições de 40 °C e 24 h de contato e 60 °C e 24 h de contato. Porém, optou-se por prosseguir os estudos realizando a primeira adsorção com CAC na temperatura de 60 °C e com 2 h de contato, o que resultou em 64% de remoção dos compostos sulfurados. O tempo de 2 h foi estabelecido pelo fato de ser mais viável trabalhar por este período de tempo do que 24 h, sendo que o ganho do processo seria de apenas 8%, e este processo ainda engloba uma segunda adsorção que também apresentará um determinado tempo de operação.

A Tabela 45 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados para a primeira adsorção com o adsorvente CAC referente à remoção de nitrogênio. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Tabela 45 - Lista de efeitos - S250 – CAC (primeira adsorção) – remoção de nitrogênio.

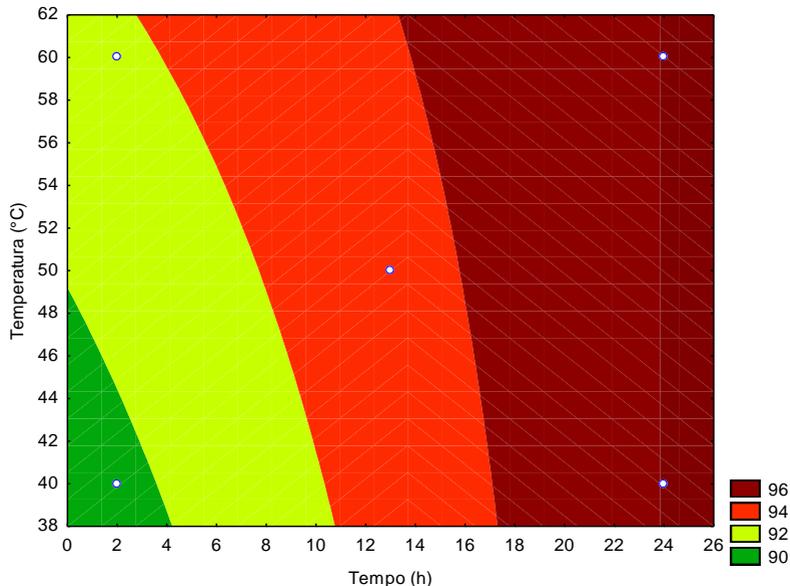
Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	p
Massa (g)	52,56	3,13	16,76	0,00
Tempo (h)	3,66	3,13	1,17	0,27
Temperatura (°C)	3,84	3,13	1,22	0,25
12	8,01	3,13	2,56	0,03
13	-0,51	3,13	-0,16	0,87
23	-3,21	3,13	-1,02	0,33

Fonte: :a autora, 2014.

Os resultados verificados apresentaram a massa e a interação massa e tempo como fatores com efeito significativo na remoção dos compostos nitrogenados na primeira adsorção do óleo diesel S250 com o adsorvente CAC.

A Figura 54 apresenta o gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo com a massa fixa em 2,0 g para a primeira adsorção com o adsorvente CAC do óleo diesel S250. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos de nitrogênio.

Figura 54- Contorno de resposta para o carvão CAC (primeira adsorção) - S250 – nitrogênio.



Fonte: a autora, 2014.

O gráfico de contorno apresenta como máxima remoção dos compostos nitrogenados na primeira adsorção do óleo diesel S250 com o adsorvente CAC o valor de 96% obtido para as condições de 40 °C e 24 h de contato e 60 °C e 24 h de contato. Porém, como descrito anteriormente optou-se por realizar a primeira adsorção com o adsorvente CAC na temperatura de 60 °C e com 2 h de contato, o que resultou em 92% de remoção dos compostos de nitrogênio.

A Tabela 46 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados para a primeira adsorção com o adsorvente CuCAC referente à remoção de enxofre. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Tabela 46 - Lista de efeitos - S250 – CuCAC (primeira adsorção) – remoção de enxofre.

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	p
Massa (g)	66,36	3,74	17,75	0,00
Tempo (h)	0,12	3,74	0,03	0,97
Temperatura (°C)	2,75	3,74	0,74	0,48
12	-0,10	3,74	-0,03	0,98
13	2,62	3,74	0,70	0,87
23	-4,82	3,74	-1,29	0,23

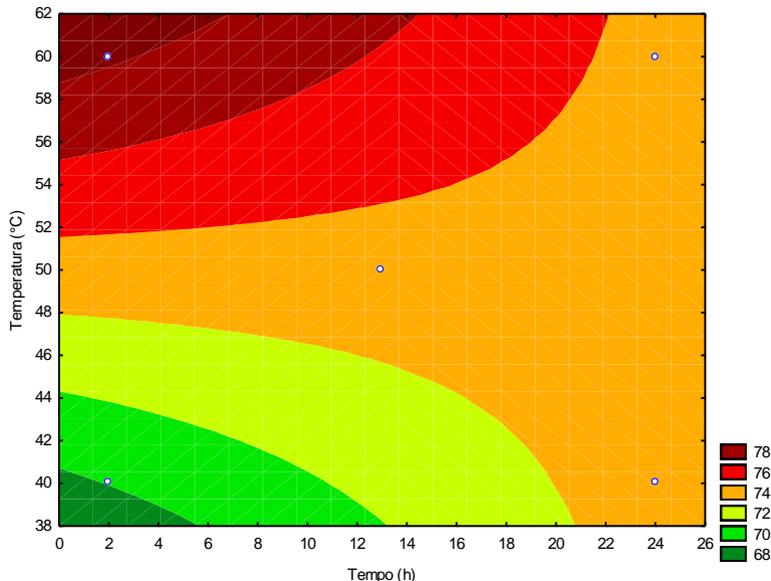
Fonte: a autora, 2014.

Os resultados verificados apresentaram a massa como fator com efeito significativo na remoção dos compostos de enxofre na primeira adsorção do óleo diesel S250 com o adsorvente CuCAC.

A Figura 55 apresenta o gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo com a massa fixa em 2,0 g para a primeira adsorção com o adsorvente CuCAC do óleo diesel S250. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos de enxofre.

O gráfico de contorno apresenta como máxima remoção dos compostos sulfurados na primeira adsorção do óleo diesel S250 com o adsorvente CuCAC o valor de 78%, obtido para as condições de 60 °C e 2 h de contato.

Figura 55- Contorno de resposta para o carvão CuCAC (primeira adsorção) - S250 – enxofre.



Fonte: a autora, 2014.

A Tabela 47 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados para a primeira adsorção com o adsorvente CuCAC referente à remoção de nitrogênio. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Tabela 47 - Lista de efeitos - S250 – CuCAC (primeira adsorção) – remoção de nitrogênio.

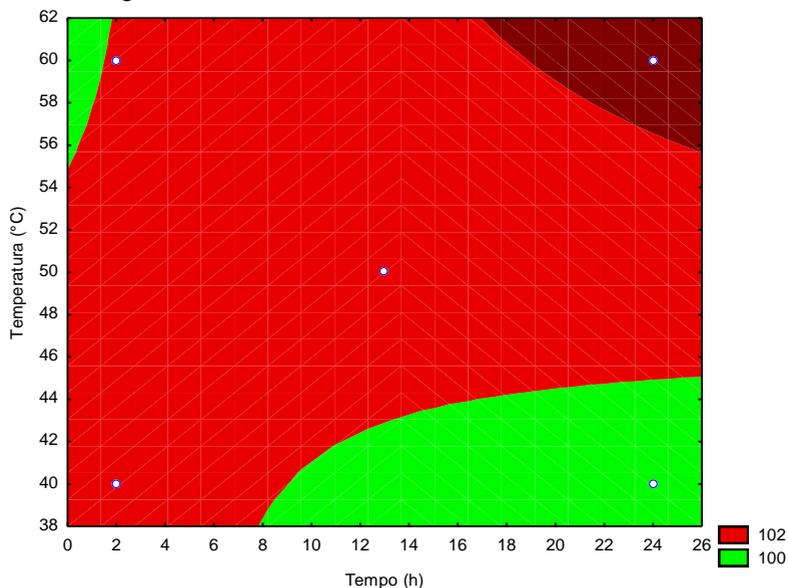
Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	p
Massa (g)	59,09	5,83	10,13	0,00
Tempo (h)	12,89	5,83	2,21	0,05
Temperatura (°C)	2,96	5,83	0,51	0,62
12	-12,24	5,83	-2,10	0,06
13	-1,41	5,83	-0,24	0,81
23	1,89	5,83	0,32	0,75

Fonte: a autora, 2014.

Os resultados verificados apresentam a massa e o tempo de contato como fatores significantes na adsorção dos compostos de nitrogênio da primeira adsorção do óleo diesel S250 com o adsorvente CuCAC.

A Figura 56 apresenta o gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo com a massa fixa em 2,0 g para a primeira adsorção com o adsorvente CuCAC do óleo diesel S250. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos de nitrogênio.

Figura 56- Contorno de resposta para o carvão CuCAC (primeira adsorção) - S250 – nitrogênio.



Fonte: a autora, 2014.

O gráfico de contorno para a remoção dos compostos nitrogenados apresentou elevadas remoções para os fatores avaliados. A remoção de 100% de nitrogênio não foi obtida experimentalmente, porém chegou-se a concentração de $2,6 \pm 0,1$ ppm (m/m) de nitrogênio nas condições de 2 h de contato a 60 °C. O gráfico apresenta a remoção de 100%, provavelmente, devido ao desvio padrão verificado nos experimentos.

Portanto, a primeira adsorção do óleo diesel S250 com o adsorvente CuCAC será realizada a 60 °C e com 2 h de contato.

Os próximos resultados apresentados são referentes a segunda adsorção do óleo diesel S250 para as sequências CAC/PdCAC* e CuCAC/PdCAC*.

A Tabela 48 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados para a segunda adsorção com o adsorvente PdCAC* (primeira adsorção realizada com CAC) referente à remoção de enxofre. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Tabela 48- Lista de efeitos - S250 –CAC/ PdCAC* (segunda adsorção) – remoção de enxofre.

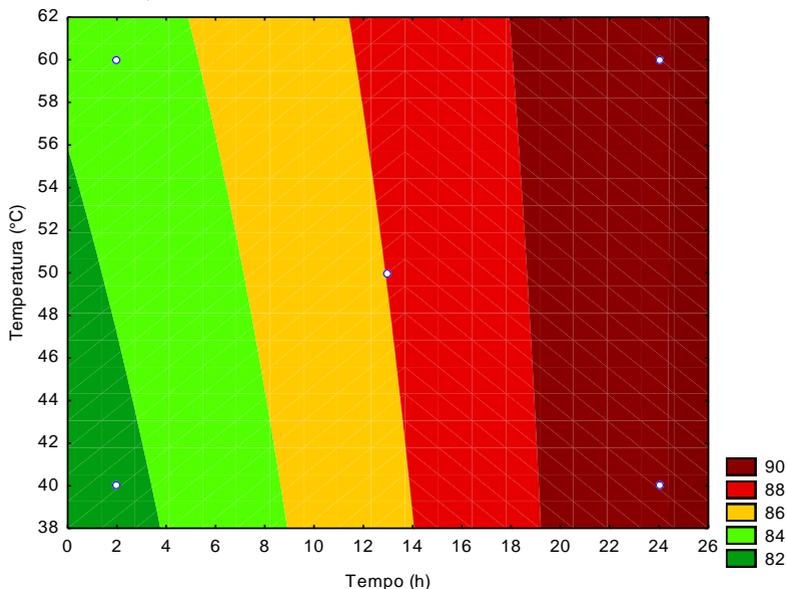
Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	p
Massa (g)	59,09	5,83	10,13	0,00
Tempo (h)	12,89	5,83	2,21	0,05
Temperatura (°C)	2,96	5,83	0,51	0,62
12	-12,24	5,83	-2,10	0,06
13	-1,41	5,83	-0,24	0,81
23	1,89	5,83	0,32	0,75

Fonte: a autora, 2014.

Os resultados obtidos apresentam a massa e o tempo de contato como fatores significantes na adsorção dos compostos de enxofre na segunda adsorção do óleo diesel S250, com a sequência CAC/PdCAC*.

A Figura 57 apresenta o gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo com a massa fixa em 2,0 g para a segunda adsorção com o adsorvente PdCAC* do óleo diesel S250. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos de enxofre.

Figura 57- Contorno de resposta para o carvão PdCAC* (segunda adsorção – CAC/PdCAC*) - S250 – enxofre.



Fonte: a autora, 2014.

O gráfico de contorno apresentou como condições ótimas de remoção de enxofre na segunda adsorção do óleo diesel S250 para a sequência CAC/PdCAC*, o tempo de contato de 24 h nas temperaturas de 40°C e 60 °C. Experimentalmente obteve-se concentração de enxofre igual a $16,0 \pm 0,2$ ppm (m/m) para 40 °C e 24 h de contato e $16,8 \pm 0,8$ ppm (m/m) para 60 °C e 24 h de contato.

A Tabela 49 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados para a segunda adsorção com o adsorvente PdCAC* (primeira adsorção realizada com CAC) referente à remoção de nitrogênio. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Os resultados obtidos apresentam a massa e o tempo de contato como fatores significantes na adsorção dos compostos de nitrogênio na segunda adsorção do óleo diesel S250, com a sequência CAC/PdCAC*.

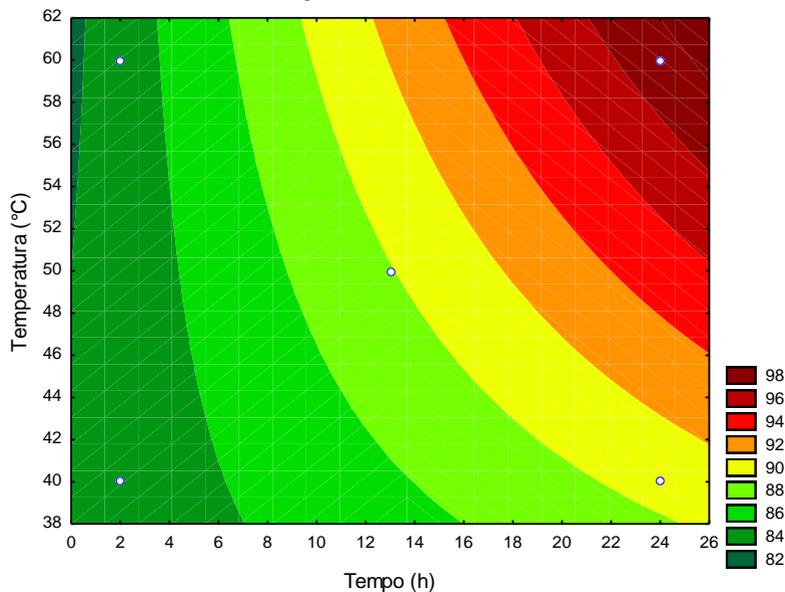
Tabela 49- Lista de efeitos - S250 – CAC/PdCAC* (segunda adsorção) – remoção de nitrogênio.

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	p
Massa (g)	59,09	2,83	10,13	0,00
Tempo (h)	12,89	2,83	2,21	0,05
Temperatura (°C)	2,96	2,83	0,51	0,62
12	-12,24	2,83	-2,10	0,06
13	-1,41	2,83	-0,24	0,81
23	1,89	2,83	0,32	0,75

Fonte: a autora, 2014.

A Figura 58 apresenta o gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo com a massa fixa em 2,0 g para a segunda adsorção com o adsorvente PdCAC* do óleo diesel S250. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos de nitrogênio.

Figura 58- Contorno de resposta para o carvão PdCAC* (segunda adsorção – CAC/PdCAC*) - S250 – nitrogênio.



Fonte: a autora, 2014.

O gráfico de contorno apresentou como maior remoção de nitrogênio na segunda adsorção do S250 na sequência CAC/PdCAC*, as condições de 60 °C e 24 h de contato, sob tais condições obteve-se experimentalmente a concentração de $0,8 \pm 0,1$ ppm (m/m) de nitrogênio. Nas condições de 40 °C e 24 h de contato o resultado foi de $1,3 \pm 0,3$ ppm (m/m) de nitrogênio.

Verificou-se que as remoções tanto para enxofre quanto para nitrogênio foram muito próximas nas condições de 24 h de contato e temperatura de 40 °C e 60 °C. Com isso, optou-se pela temperatura mais baixa de 40 °C e 24 h de contato, como melhores condições para a segunda adsorção da sequência CAC/PdCAC* na presença do óleo diesel S250.

A Tabela 50 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados para a segunda adsorção com o adsorvente PdCAC* (primeira adsorção realizada com CuCAC) referente à remoção de enxofre. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Tabela 50 - Lista de efeitos - S250 – CuCAC/PdCAC* (segunda adsorção) – remoção de enxofre.

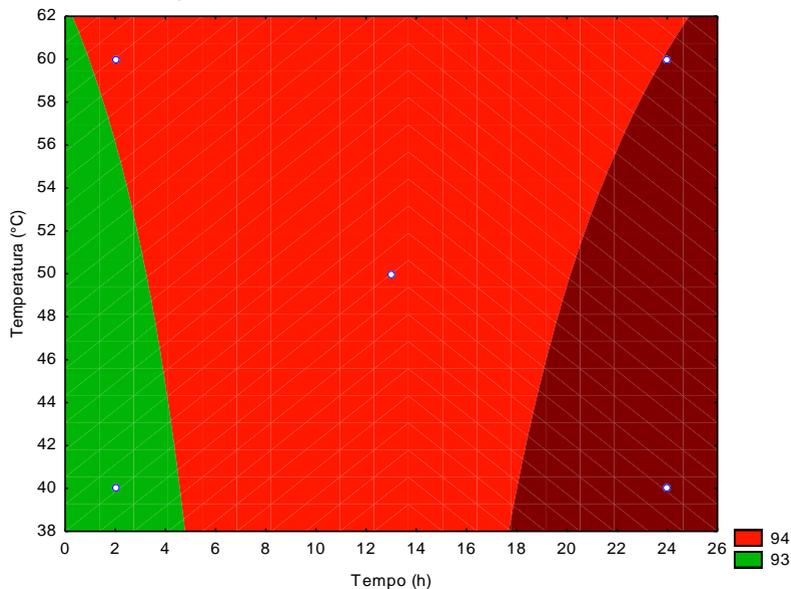
Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	p
Massa (g)	21,39	1,49	14,39	0,00
Tempo (h)	2,94	1,49	1,98	0,07
Temperatura (°C)	-0,36	1,49	-0,24	0,81
12	-1,64	1,49	-1,10	0,29
13	0,26	1,49	0,18	0,86
23	-0,34	1,49	-0,23	0,82

Fonte: a autora, 2014.

Os resultados obtidos apresentam a massa como fator com efeitos significativos na segunda adsorção do enxofre para a sequência CuCAC/PdCAC*.

A Figura 59 apresenta o gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo com a massa fixa em 2,0 g para a segunda adsorção com o adsorvente PdCAC* do óleo diesel S250. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos de enxofre.

Figura 59 - Contorno de resposta para o carvão PdCAC* (segunda adsorção – CuCAC/PdCAC*) - S250 – enxofre.



Fonte: a autora, 2014.

O gráfico de contorno de resposta apresentou como condições de maior remoção de enxofre o tempo de 24 h e as temperaturas de 40 °C e 60 °C. Os resultados obtidos experimentalmente foram de $18,3 \pm 0,2$ ppm (m/m) de enxofre para 40 °C e 24 h e $18,9 \pm 0,3$ ppm (m/m) de enxofre para 60 °C e 24 h.

A Tabela 51 apresenta uma lista dos efeitos referentes aos fatores avaliados para a segunda adsorção com o adsorvente PdCAC* (primeira adsorção realizada com CuCAC) referente à remoção de nitrogênio. Tais resultados foram obtidos pelo software Statistica.

Tabela 51 - Lista de efeitos - S250 – CuCAC/PdCAC* (segunda adsorção) – remoção de nitrogênio.

Fator	Efeito	Desvio padrão	t (11)	p
Massa (g)	2,52	0,33	7,64	0,00
Tempo (h)	2,02	0,33	6,13	0,00
Temperatura (°C)	0,95	0,33	2,88	0,02
12	-1,28	0,33	-3,86	0,00
13	0,55	0,33	-1,66	0,12
23	-1,05	0,33	-3,18	0,01

Fonte: a autora, 2014.

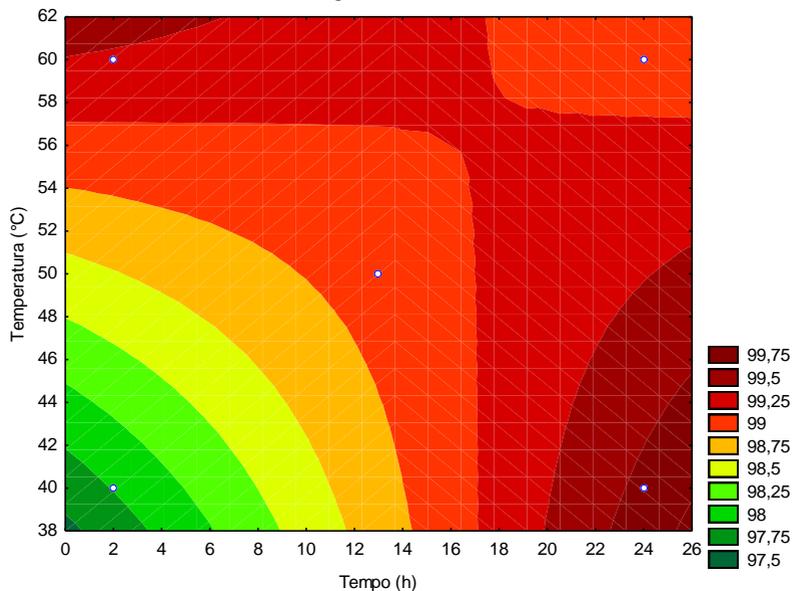
Os resultados obtidos apresentam os fatores massa, tempo, temperatura e as interações entre massa e temperatura e tempo e temperatura como os mais significantes para o processo de adsorção dos compostos nitrogenados.

A Figura 60 apresenta o gráfico de contorno de resposta dos fatores temperatura e tempo com a massa fixa em 2,0 g para a segunda adsorção com o adsorvente PdCAC* do óleo diesel S250. A resposta é verificada em termos de porcentagem de remoção dos compostos de nitrogênio.

O gráfico de contorno apresenta todas as condições muito favoráveis à remoção dos compostos nitrogenados. Nas condições de 40 °C e 24 h a concentração final de nitrogênio foi de $1,8 \pm 0,0$ ppm (m/m).

Portanto, as condições de adsorção para a segunda adsorção do óleo diesel S250 na sequência de CuCAC/PdCAC* são de 40 °C e 24 h de contato.

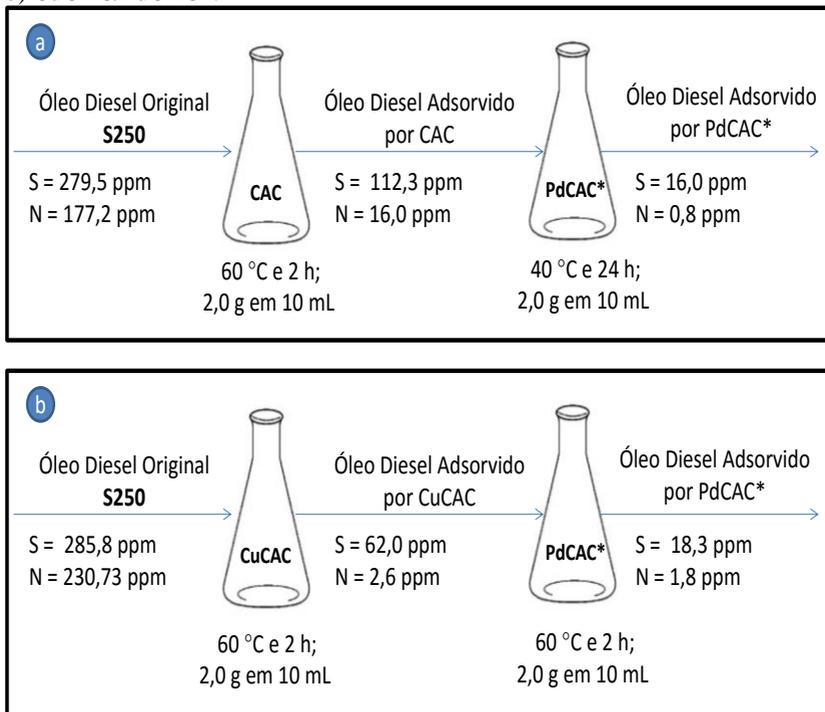
Figura 60 - Contorno de resposta para o carvão PdCAC* (segunda adsorção – CuCAC/PdCAC*) - S250 – nitrogênio.



Fonte: a autora, 2014.

A Figura 61 apresenta as condições de adsorção eleitas para o processo de dessulfurização e desnitração do óleo diesel S250 pelas seqüências de adsorção em série: CAC/PdCAC* (a) e CuCAC/PdCAC* (b).

Figura 61- Resultados do planejamento experimental - S250 - a) CAC/PdCAC*; b) CuCAC/PdCAC*.



Fonte: a autora, 2014.

Observa-se que a primeira adsorção com o carvão CuCAC apresenta maiores remoções dos compostos de enxofre e nitrogênio do que a primeira adsorção realizada pelo carvão CAC. Enquanto na primeira adsorção o carvão CuCAC removeu 78,3% de enxofre, o carvão CAC removeu 60%. Em relação ao nitrogênio a remoção foi de 99,0% para CuCAC e 91% para CAC. Porém, na segunda adsorção enquanto o PdCAC* da sequência CAC/PdCAC* removeu 86,0% dos compostos de enxofre o PdCAC* da sequência CuCAC/PdCAC* removeu apenas 70,5%. Com relação aos compostos de nitrogênio PdCAC* na sequência CAC/PdCAC* removeu 95% e PdCAC* da sequência CuCAC/PdCAC* removeu 30,8%. Apesar do carvão CuCAC apresentar maior eficiência na primeira adsorção a análise do processo global leva a sequência CAC/PdCAC* aos resultados de menor concentração de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel final.

Observou-se com tais resultados que alguns dos compostos de enxofre e nitrogênio refratários ao processo HDS foram removidos pelo processo adsorptivo, e que apesar da amostra CuCAC remover mais eficientemente os compostos de enxofre e nitrogênio do que o CAC, a amostra PdCAC* na sequência foi suficiente para remover os compostos até um determinado limite. Observa-se que em ambos os processos, e em todos os outros avaliados neste estudo, não foi possível obter a remoção total de compostos de enxofre e nitrogênio, o que provavelmente significa que algum (uns) dos compostos de enxofre e nitrogênio que se mostram refratários ao processo de HDS continuam não sendo removidos no processo adsorptivo. Para a determinação deste composto seria necessário realizar a caracterização química do óleo diesel após o processo adsorptivo.

Com a finalidade de analisar a influência da maior remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio pelo carvão CuCAC na primeira adsorção, as duas sequências: CAC/PdCAC* e CuCAC/PdCAC* serão avaliadas em leito fixo. A intenção de tal avaliação está na capacidade da coluna CuCAC servir de uma “coluna de sacrifício” no processo, uma vez que o custo do adsorvente com paládio é expressivamente maior do que o adsorvente com cobre.

O planejamento experimental realizado apresentou em todos os resultados a massa como fator significante na adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes tanto no óleo diesel S3000 quanto S250. Tal resultado também foi obtido em um estudo realizado por Muzic et al. (2010). Nesta pesquisa utilizou-se carvão ativado na dessulfurização de óleo diesel e a massa de adsorvente teve o maior efeito na adsorção com uma contribuição de 91,12% na capacidade adsorptiva para os compostos de enxofre. Ahmad et al. (2014) também observaram a influência da massa do adsorvente no processo adsorptivo dos compostos sulfurados presentes no óleo diesel. Os autores utilizaram argila no processo e observaram que o aumento da massa de adsorvente resultou em maior remoção de enxofre ao final da adsorção, fato atribuído à maior disponibilidade da área superficial do adsorvente, ou seja, maior possibilidade de contato do adsorbato com o adsorvente.

No que se refere ao fator temperatura observou-se que na maioria dos casos ela não apresenta efeito significativo no processo adsorptivo. No planejamento experimental nenhuma tendência pôde ser verificada, pois em determinados experimentos o aumento da temperatura foi favorável ao processo adsorptivo, em outros desfavorável e ainda observaram-se processos que não tiveram influência na remoção de enxofre e nitrogênio com a alteração da temperatura.

No caso da adsorção dos compostos nitrogenados na primeira adsorção do óleo diesel S3000, no qual, para a massa de 2,0 g de CAC e um tempo de contato de 2 h a remoção de nitrogênio passou de 52% para 72% com o aumento da temperatura de 40 °C para 60 °C. Fato também observado na primeira adsorção do óleo diesel S250 com o adsorvente CAC, neste processo para o tempo de contato de 2 h e massa de adsorvente igual a 2,0 g a remoção dos compostos de enxofre que era 56% na temperatura de 40 °C foi para 64% na temperatura de 60 °C. Porém na segunda adsorção do óleo diesel S3000 com o adsorvente CuCAC verificou-se redução na remoção dos compostos de enxofre para a temperatura mais elevada.

Alguns estudos realizados com óleo diesel comercial avaliaram a influência da temperatura na dessulfurização do combustível, e os resultados obtidos não foram semelhantes. Ahmad et al. (2014) utilizaram argila na dessulfurização do óleo diesel e o comportamento observado quando avaliaram a influência da temperatura foi que para maiores temperaturas de adsorção a taxa de dessulfurização era menor, eles atribuíram este efeito ao fato de com o aumento da temperatura a taxa de adsorção também aumenta, reduzindo a remoção dos compostos. Outro aspecto abordado foi a natureza exotérmica do processo de adsorção, o qual seria dificultado com o aumento da temperatura. Já no estudo realizado por Tang et al. (2011) na dessulfurização do óleo diesel com aluminossilicatos impregnados com prata um comportamento distinto foi observado. Os autores observaram que o aumento da temperatura no processo adsorptivo aumentou a quantidade de enxofre adsorvido, e atribuíram este melhor desempenho ao melhoramento da fluidez do óleo diesel, o que pode ter aprimorado o processo de transferência do adsorbato, aumentando a taxa de adsorção.

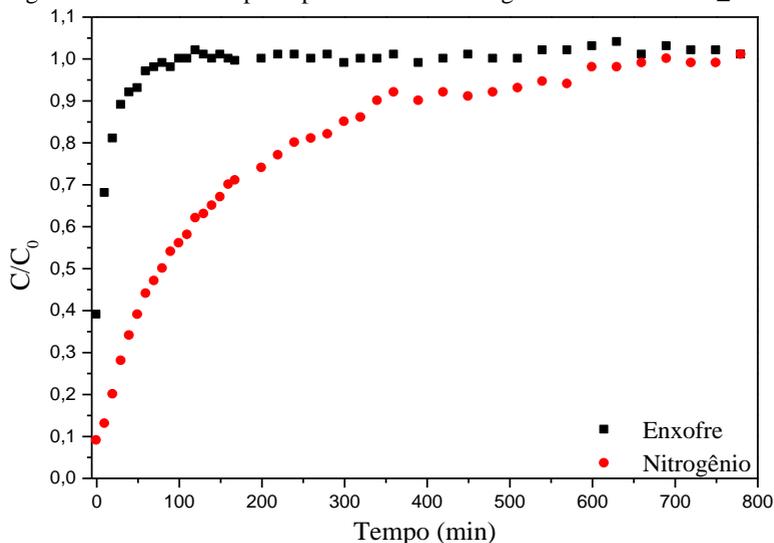
Como mencionado, nenhuma tendência foi observada no presente estudo, como também não foi nos estudos apresentados. Tal falta de previsibilidade pode ocorrer devido à complexidade do combustível utilizado, cada autor utilizou um óleo diesel com características distintas, e adsorventes que podem responder de maneira distinta a cada condição operacional. Portanto, para cada etapa adsorptiva avaliada no presente estudo, as condições de melhor desempenho e viabilidade foram as apresentadas pela Figura 52 para o óleo diesel S3000 e pela Figura 61 para o óleo diesel S250.

4.12 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A adsorção em leito fixo foi realizada para os compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel S3000 e S250.

As curvas de ruptura para o enxofre e o nitrogênio presentes no óleo diesel S3000 são apresentadas na Figura 62. A coluna possuía 15 cm de CAC seguido de 15 cm de CuCAC, sequência eleita no estudo da adsorção em série apresentado na seção 3.7. A temperatura de operação foi de 40 °C, a vazão volumétrica de 3 mL/min e o tempo de operação foi de 780 min. O óleo diesel apresentava concentração inicial de enxofre igual a 3352,9 ppm (m/m) e de nitrogênio igual a 362,8 ppm (m/m).

Figura 62 - Curva de ruptura para enxofre e nitrogênio - S3000 - CAC_CuCAC.



Fonte: a autora, 2014.

As curvas de ruptura obtidas no processo não apresentaram a forma sigmoideal (S) geralmente obtida, pois a concentração do fluido eluído da coluna não chegou a ser zerada e não permaneceu constante por um intervalo de tempo. Este comportamento já era esperado frente aos resultados obtidos no levantamento das isotermas, no qual em nenhuma das amostras analisadas verificou-se a possibilidade da remoção total dos compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel. Segundo Wang et al. (2009) a complexidade dos

combustíveis comerciais é muito elevada, podendo-se identificar aproximadamente 1000 compostos em sua composição. Dentre tais compostos pode-se identificar uma grande quantidade de hidrocarbonetos poliaromáticos, os quais podem realizar adsorção competitiva com os compostos de enxofre e nitrogênio, acarretando no formato alongado das curvas de ruptura (BU et al.,2011).

Para os compostos sulfurados o tempo de ruptura com $C/C_0=0,10$ não foi obtido. O primeiro ponto apresentou $C/C_0=0,39$ para o enxofre, o que corresponde a uma concentração na saída da coluna de 1306,7 ppm (m/m) e o tempo para atingir a saturação ($C/C_0=0,95$) foi de 60 min. Já para os compostos nitrogenados o primeiro ponto apresentou uma concentração de 32,5 ppm (m/m), o tempo de ruptura foi de 10 min e o tempo para a saturação foi de 600 min. A capacidade adsortiva obtida na saturação foi 0,43 mg S/g_{ads} para os compostos sulfurados e 0,27 mg N/g_{ads} para os compostos nitrogenados.

Os compostos nitrogenados saturaram a coluna em tempo dez vezes superior aos compostos de enxofre, o que pode ser visualizado pela curva de ruptura, na qual a zona de transferência de massa apresentou um perfil mais alongado para os compostos nitrogenados.

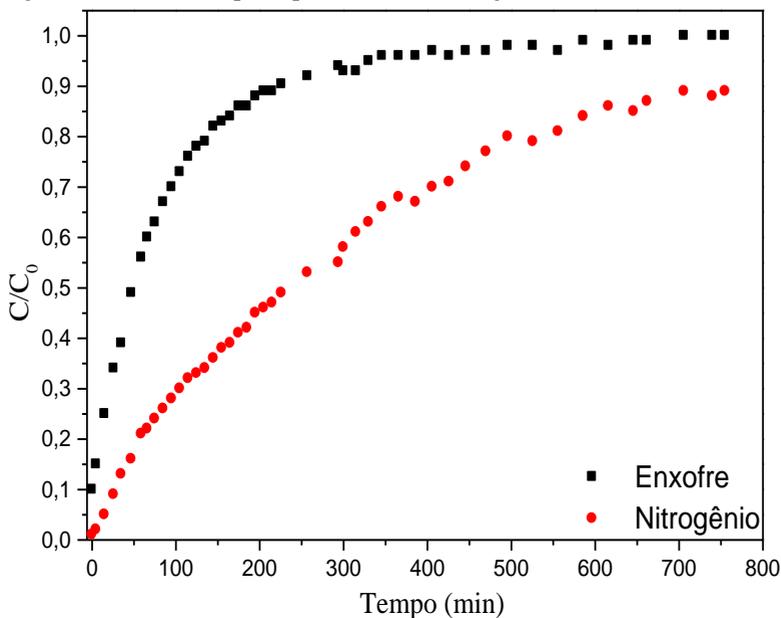
As curvas de ruptura para o enxofre e o nitrogênio presentes no óleo diesel S250 foram obtidas para as sequências: a) CAC e PdCAC*, b) CuCAC e PdCAC*. Tais sequências foram avaliadas no estudo da adsorção em série. A temperatura para ambas adsorções foi de 40 °C e a vazão volumétrica foi de 3 mL/min.

As curvas de ruptura para a sequência CAC/PdCAC* são apresentadas na Figura 63, a coluna possuía 15 cm de CAC seguido de 15 cm de PdCAC*, o tempo de operação foi de 755 min e a concentração inicial de enxofre e nitrogênio foi de 282,9 ppm (m/m) e 204,7 ppm (m/m), respectivamente.

Para os compostos sulfurados o primeiro ponto já apresentou $C/C_0=0,10$, e uma concentração de 28,4 ppm (m/m) de enxofre. O tempo para atingir a saturação foi de 330 min. Para os compostos nitrogenados a concentração no primeiro ponto foi de 2,7 ppm (m/m) e o tempo de ruptura foi de 26 min. No tempo de 755 min para o nitrogênio ainda não se observou a saturação, sendo neste tempo a razão $C/C_0=0,89$.

A capacidade adsortiva na saturação para os compostos de enxofre foi de 0,37 mgS/g_{ads} e para os compostos nitrogenados no tempo de 755 min a capacidade adsortiva foi de 1,35 mgN/g_{ads}.

Figura 63- Curva de ruptura para enxofre e nitrogênio – S250 - CAC_PdCAC*.

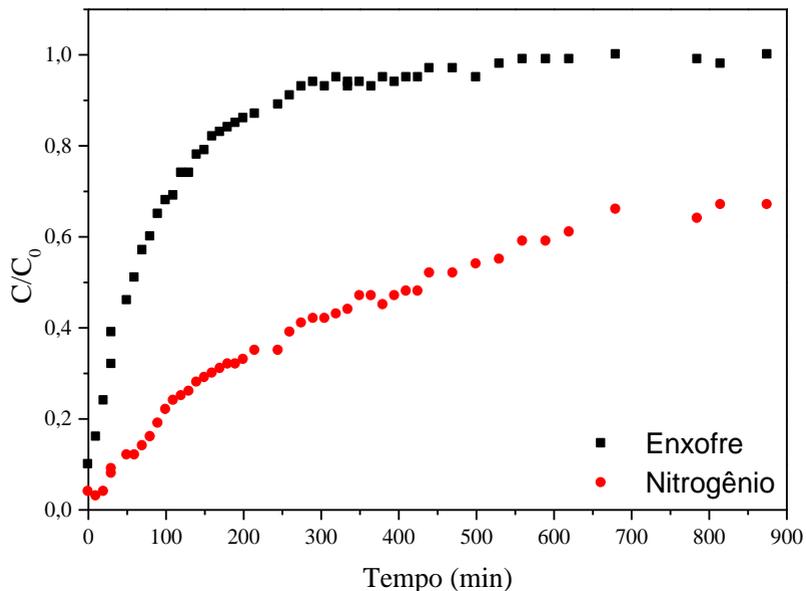


Fonte: a autora, 2014.

As curvas de ruptura para a sequência CuCAC/PdCAC* são apresentadas na Figura 64, a coluna possuía 15 cm de CuCAC seguido de 15 cm de PdCAC*, o tempo de operação foi de 980 min e a concentração inicial de enxofre e nitrogênio foi de 265,2 ppm (m/m) e 193,0 ppm (m/m), respectivamente.

Para os compostos de enxofre o primeiro ponto, da mesma forma que para a coluna CAC/PdCAC*, já foi o ponto de ruptura com uma concentração de 25,9 ppm (m/m). O tempo de saturação para os compostos de enxofre foi de 425 min. Com relação aos compostos nitrogenados a ruptura se deu com 50 min de operação, a concentração no primeiro ponto foi de 7,9 ppm (m/m). Nos 980 min de operação C/C_0 apresentou valor de 0,70, ou seja, não atingiu a saturação do leito. A capacidade adsortiva para os compostos de enxofre foi de 0,40 mgS/g_{ads} e para os compostos nitrogenados no tempo de 980 min de operação foi de 4,49 mgN/g_{ads}.

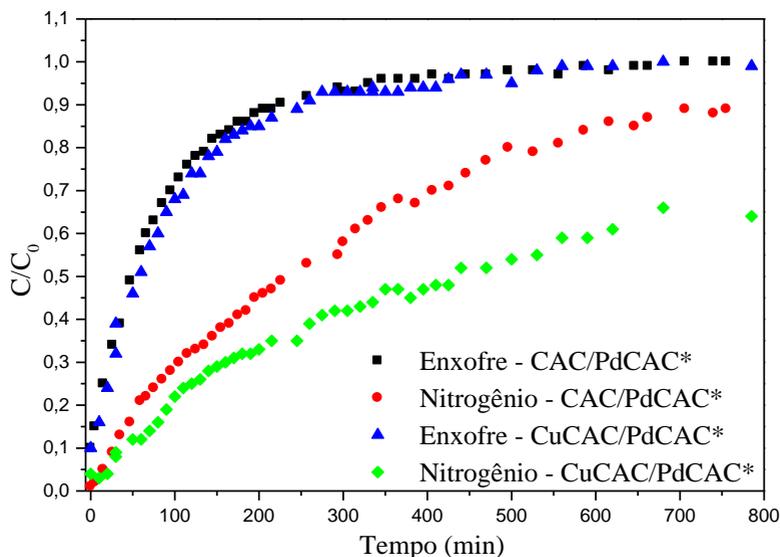
Figura 64- Curva de ruptura para enxofre e nitrogênio – S250 - CuCAC_PdCAC*.



Fonte: a autora, 2014.

A Figura 65 apresenta um comparativo entre as colunas CAC/PdCAC* e CuCAC/PdCAC*. As curvas de ruptura para os compostos sulfurados apresentaram perfil muito semelhante entre as duas colunas. Já para os compostos nitrogenados uma diferença significativa nos perfis das curvas de ruptura foi observada. Para um mesmo C/C_0 com valor de 0,70 a capacidade adsortiva para os compostos nitrogenados da coluna CAC/PdCAC* foi igual a 2,05 mgN/g_{ads} e para a coluna CuCAC/PdCAC* foi 4,49 mgN/g_{ads}, como apresentado previamente. Tais resultados vêm confirmar o que já foi verificado no estudo da adsorção em série, ou seja, que os compostos nitrogenados apresentam elevada afinidade ao adsorvente CuCAC.

Figura 65 - Curvas de ruptura - comparativo entre as colunas CAC/PdCAC* e CuCAC/PdCAC*.



Fonte: a autora, 2014.

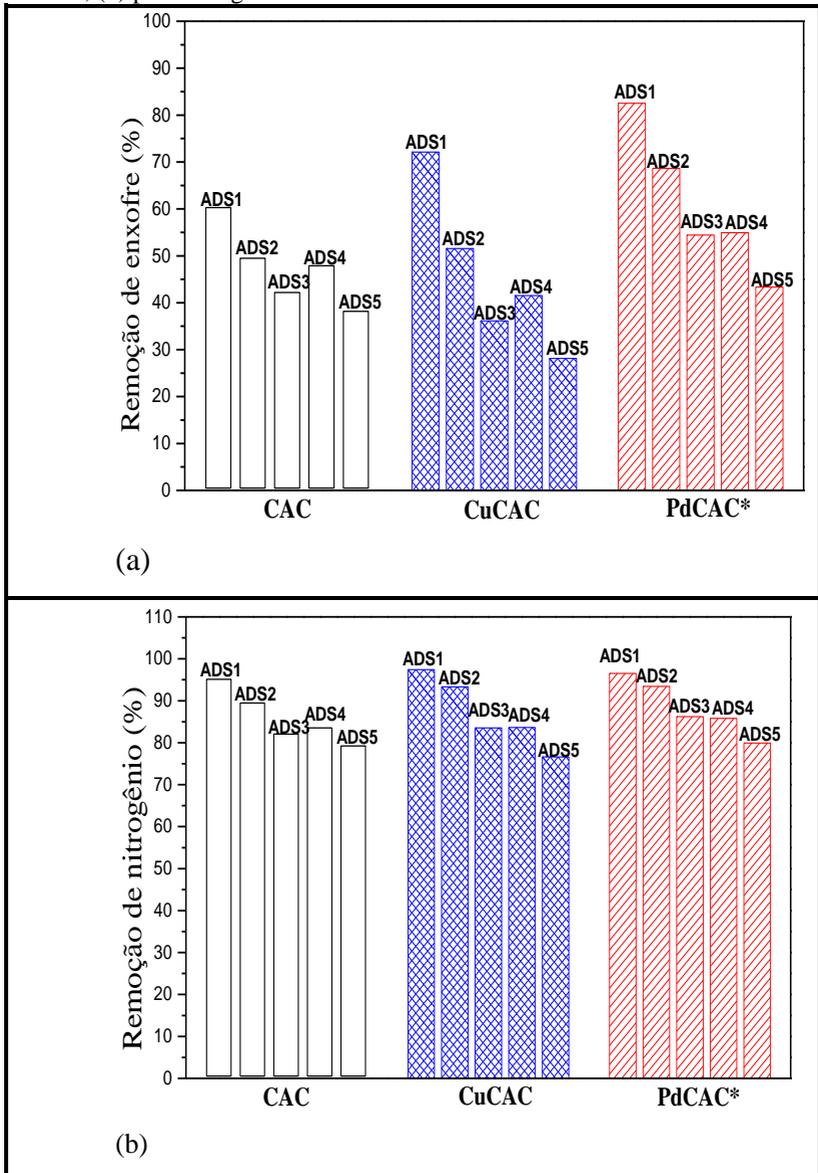
4.13 REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES

Um importante critério para o desenvolvimento de um adsorvente é verificar a possibilidade de regeneração, portanto, os carvões ativados foram regenerados por extração com tolueno, seguindo o procedimento descrito na seção 3.14. A regeneração dos adsorventes foi realizada para os combustíveis S250 e S3000. Os resultados para a regeneração em batelada e em leito fixo serão apresentados a seguir.

4.13.1 Regeneração dos adsorventes em batelada

Os resultados referentes à remoção de compostos sulfurados e nitrogenados no ciclo de 5 adsorções e 4 regenerações para o óleo diesel S250 são apresentados na Figura 66.

Figura 66- Remoções de S e N após 4 ciclos de regeneração S250 – (a) para enxofre; (b) para nitrogênio.



Fonte: a autora, 2014.

A análise dos gráficos permite concluir que para o óleo diesel S250 na amostra CAC, entre a primeira adsorção e a quinta (após os ciclos de adsorção-regeneração), ocorreu uma redução de 22,1% e 15,9% nas capacidades de remoção do enxofre e nitrogênio, respectivamente. Já para a amostra CuCAC as reduções na capacidade de remoção foram de 44,0% para os compostos sulfurados e 18,1% para os nitrogenados. Para a amostra PdCAC* as reduções foram de 39,1% para o enxofre e 16,6% para o nitrogênio.

A regeneração mostrou-se mais eficiente para os compostos nitrogenados do que para os compostos sulfurados.

Han et al. (2014a) realizaram 10 ciclos de adsorção-regeneração de carvão ativado na presença de diesel sintético por diversos métodos: regeneração térmica, regeneração por ultrassom em DMF, extração por solvente com DMF e tolueno. Constataram que a extração com tolueno apresentou os melhores resultados. Os autores verificaram que após sucessivos ciclos de adsorção-regeneração o carvão perde a capacidade adsorviva para compostos sulfurados e nitrogenados. Por meio de caracterização observaram que resíduos de tais compostos permanecem nas amostras mesmo após o processo de regeneração, a massa de carvão também aumentou a cada ciclo, comprovando o acúmulo dos compostos no adsorvente. Foram realizados ensaios de BET dos carvões regenerados e observou-se que área superficial permaneceu elevada, mostrando que a regeneração com tolueno é um método apropriado para preservar a porosidade do carvão ativado por vários ciclos de regeneração. No entanto, também verificaram que a redução dos microporos é mais elevada do que dos mesoporos. Portanto, os compostos de enxofre e nitrogênio residuais provavelmente ocupam os microporos, ou seja, os microporos desempenham o papel mais importante na regeneração do carvão ativado. Os resultados de infravermelho mostraram que os grupos funcionais de oxigênio são decompostos ou rearranjados sob as condições de regeneração, os autores confirmaram que tais grupos funcionais favoreciam a adsorção de todos os compostos de enxofre e nitrogênio estudados.

Portanto, a redução na capacidade de remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio após diversos ciclos de adsorção-regeneração pode ter ocorrido pelo acúmulo dos compostos no carvão e redução dos grupos funcionais de oxigênio inicialmente presentes na superfície do adsorvente, como verificado nos resultados de FTIR apresentados na seção 4.8.2.5.

Além disso, Han et al. (2014b) também verificaram a formação de coque nos poros, o que reduz a remoção dos compostos de enxofre e

nitrogênio. Tais autores observaram que após as regenerações a perda dos grupos carboxílicos ácidos e grupos pironas desestimula a readsorção de grupos nitrogenados de 1 e 3 anéis, bem como os grupos de enxofre de 2 e 3 anéis. Os grupos lactonas e carbonil promovem a adsorção no carvão regenerados de grupos nitrogenados com 4 anéis. A redução nos grupos carboxílicos e fenólicos restringem a readsorção de compostos nitrogenados de 1 anel e de compostos sulfurados de 2 anéis. Tal comportamento pode também ser a causa na redução da remoção dos contaminantes verificadas no presente estudo.

Com relação a regeneração dos compostos impregnados, verificou-se que a amostra CuCAC apresentou, após os todos os ciclos adsorção-regeneração, remoção de enxofre e nitrogênio inferior à remoção do CAC. Na primeira adsorção a remoção para o CAC foi de 60,4% para os compostos sulfurados e 95,3% para os nitrogenados, já a amostra CuCAC apresentou inicialmente remoção de 72,2% e 97,5% para enxofre e nitrogênio, respectivamente. Após os ciclos de regeneração a amostra CAC teve a remoção de enxofre reduzida para 38,3% e de nitrogênio para 79,4%, e a amostra CuCAC apresentou remoção de enxofre de 28,2% e de nitrogênio de 76,7%. Em um estudo realizado por Yu et al. (2007) foi investigada a energia de dessorção do composto sulfurado DBT presente em um carvão ativado impregnado com Cu^{2+} , observaram que a energia de ativação necessária para a dessorção do DBT ligado ao íon metálico (Cu^{2+}) foi maior do que a energia para removê-lo do carvão ativado original. Tal fato sugere que o íon metálico presente na superfície do adsorvente aumenta a interação entre o contaminante de enxofre e o carvão, o que pode dificultar a regeneração e promover uma queda maior na capacidade de remoção quando comparado ao adsorvente original regenerado.

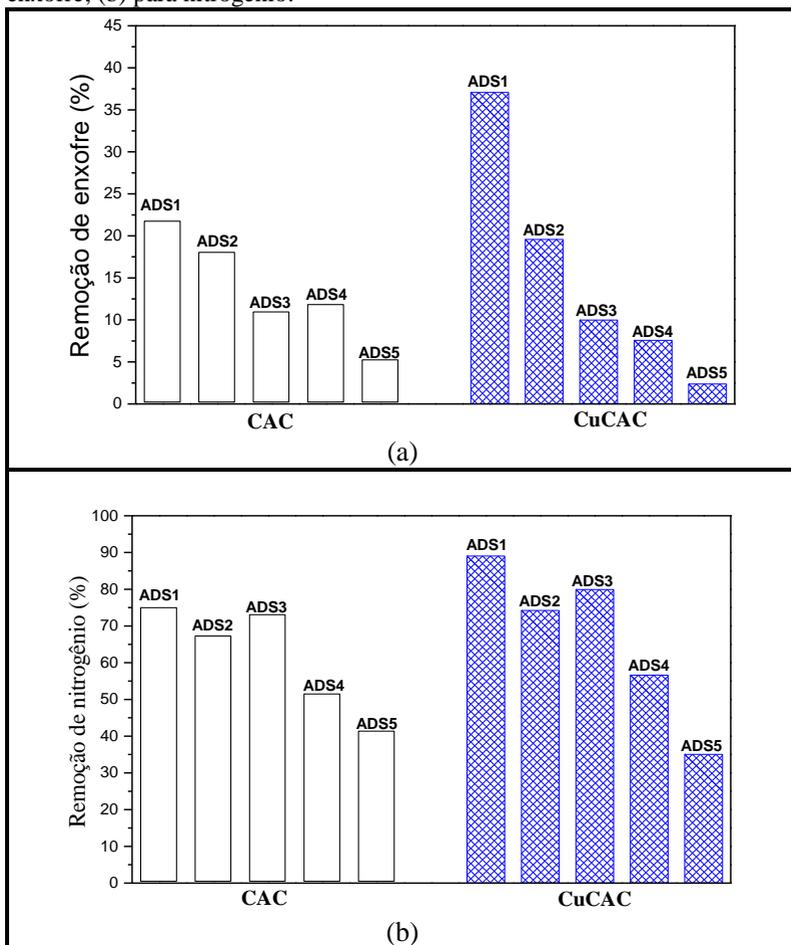
Os resultados referentes à remoção de compostos sulfurados e nitrogenados no ciclo de 5 adsorções e 4 regenerações para o óleo diesel S3000 são apresentados na Figura 67.

Para o óleo diesel S3000 o decaimento da capacidade de remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio a cada ciclo adsorção-regeneração também foi observado. Sendo que para a amostra CAC a redução na remoção dos compostos sulfurados foi de 16,5% e dos nitrogenados de 33,5%, diferença entre a primeira e a quinta adsorção. Para a amostra CuCAC a redução na capacidade de remoção para os mesmos ciclos foi de 34,7% para o enxofre e 54,0% para o nitrogênio.

No estudo de Han et al. (2014b) foram utilizados óleo diesel modelo e óleo diesel comercial. O diesel modelo apresentou razão enxofre/nitrogênio (S/N) de 1,1:1 e para o diesel comercial a razão foi

de 10,1:1. No presente estudo a razão (S/N) para o diesel S250 é de 1,4:1 e para o S3000 é de 8,5:1. Possivelmente a diferença na regeneração dos adsorventes se deve a tal razão, pois no estudo de Han et al. (2014b) para o diesel modelo a regeneração dos compostos nitrogenados foi mais eficiente, porém para o óleo diesel comercial a recuperação na capacidade adsorptiva dos sulfurados apresentou melhor desempenho.

Figura 67 - Remoções de S e N após 4 ciclos de regeneração S 3000 – (a) para enxofre; (b) para nitrogênio.



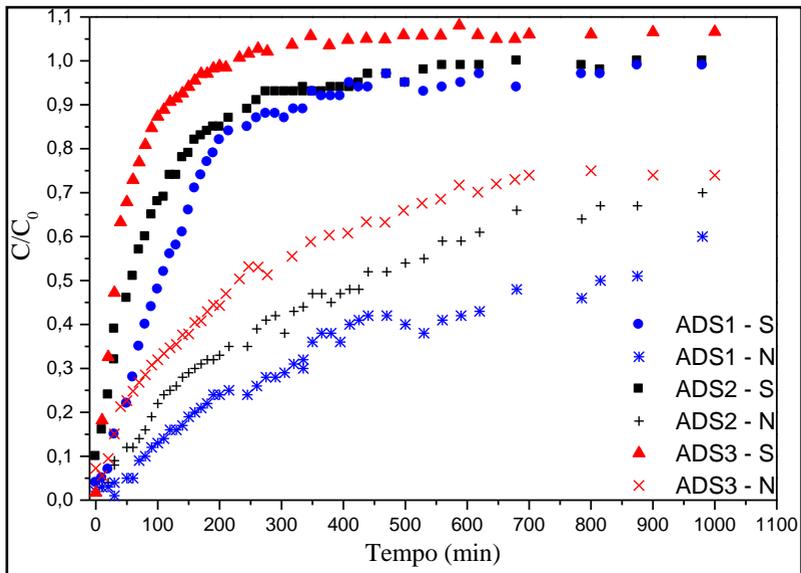
Fonte: a autora, 2014.

4.13.2 Regeneração dos adsorventes em leito fixo

A regeneração em leito fixo foi realizada para a coluna CuCAC seguida de PdCAC*. O comprimento de cada leito foi de 15 cm e a dessorção foi realizada com tolueno a 40 °C e vazão de 3,0 mL/min. O óleo diesel que alimentou o processo foi o S250 na mesma temperatura e vazão do tolueno. Foram realizadas duas dessorções e três adsorções. As curvas de ruptura para cada um dos três processos de adsorção são apresentados na Figura 68.

Nas condições avaliadas foi possível obter curvas de ruptura completas apenas para os compostos sulfurados. Para a primeira adsorção a capacidade adsortiva foi de 0,48 mg S/g_{ads} enquanto que na segunda adsorção a capacidade obtida foi de 0,40 mg S/g_{ads} e na terceira adsorção a capacidade adsortiva foi de 0,20 mg S/g_{ads}. Para os compostos nitrogenados a capacidade adsortiva inicial foi de 4,49 mgN/g_{ads}, para a segunda adsorção a capacidade adsortiva foi reduzida a 3,88 mgN/g_{ads} e na terceira adsorção após a regeneração a capacidade adsortiva foi de 3,23 mgN/g_{ads}.

Figura 68- Curvas de ruptura - regeneração com tolueno - CuCAC seguida de PdCAC* - S250.



Fonte: a autora, 2014.

Com relação aos compostos nitrogenados a perda na capacidade adsorptiva entre a primeira e a terceira adsorção foi de aproximadamente 58%, para os compostos nitrogenados a perda foi de 28%.

A dificuldade na regeneração dos carvões ativados impregnados pode estar relacionada ao fato discutido anteriormente no qual sugeriu-se que o íon metálico presente na superfície do adsorvente aumenta a interação entre o contaminante de enxofre e o carvão, dificultando a regeneração (YU et al., 2007).

Sano et al. (2004) realizaram a adsorção de enxofre e nitrogênio em uma coluna com carvão ativado puro. A regeneração foi realizada com tolueno e após dois ciclos de regeneração verificaram que o perfil da curva de ruptura era o mesmo da primeira regeneração, comprovando o sucesso do processo regenerativo.

No presente estudo verificou-se que o CAC apresentou melhor regeneração do que os carvões impregnados em batelada (CuCAC e PdCAC*), o que também foi observado em leito fixo, como no estudo de Sano et al. (2004).

4.14 ENSAIOS NO ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A técnica de absorção atômica foi utilizada no presente estudo com duas finalidades. Primeiramente buscou-se avaliar a eficiência da impregnação com Cu e Pd quantificando o teor de cada metal presente no carvão ativado após a impregnação. Em uma segunda etapa buscou-se avaliar se após o processo adsorptivo utilizando o CuCAC verifica-se a perda de metal para o óleo diesel e em qual concentração. Os resultados para cada análise serão apresentados nas seções seguintes.

4.14.1 Resultados referentes à avaliação da impregnação do CAC com cobre e paládio

A eficiência da impregnação foi obtida por meio da leitura em espectrômetro de absorção atômica da solução de impregnação filtrada após o tempo de contato com o carvão ativado. O procedimento realizado está descrito na seção 3.15 do Capítulo 3. Os resultados da leitura foram obtidos em mg/kg de cobre ou paládio na solução residual, e conhecendo as concentrações das soluções iniciais pôde-se, por balanço de massa, determinar o teor de cobre ou paládio impregnado no carvão ativado. Os resultados são apresentados na Tabela 52.

Tabela 52 - Teor de cobre e paládio impregnados no CAC.

Metal	% massa no CAC	Massa do metal impregnada (mg)
Cu	$9,4 \pm 0,6$	471,7
Pd	$3,6 \pm 0,8$	179,8

Fonte: a autora, 2014.

Os resultados apresentaram elevada eficiência na impregnação do cobre e do paládio no CAC. Com relação ao Cu 95,2% do metal inicialmente presente na solução foram impregnados no carvão ativado, o que equivale a massa apresentada de 471,7 mg de cobre impregnado na massa de 5,0 g de CAC. Os resultados para o Pd apresentaram que 99,1% do metal inicialmente presente na solução de impregnação ficaram retidos no CAC. Esses elevados resultados foram possíveis pois no processo de impregnação pelo método incipiente quase toda a solução de impregnação é adsorvida pelo carvão, resultando em um volume mínimo de lixiviado.

Segundo a caracterização realizada por DRX a forma cristalina com que o cobre foi impregnado no carvão ativado foi a do hidróxido cloreto de cobre. Já o paládio foi identificado na forma metálica.

4.14.2 Resultados referentes ao cobre residual no óleo diesel após adsorção com CuCAC

A determinação da concentração de cobre após o processo de adsorção no óleo diesel S3000 e S250 foi realizada por absorção atômica, seguindo os procedimentos descritos na seção 3.15. Os resultados para cada um dos combustíveis estão apresentados na Tabela 53.

Tabela 53 - Teor de cobre residual no óleo diesel S3000 e S250.

Óleo diesel adsorvido	Concentração de cobre no óleo diesel após a adsorção ppm (mg/kg)
S3000	$0,032 \pm 0,01$
S250	$0,011 \pm 0,01$

Fonte: a autora, 2014.

A partir dos resultados obtidos observou-se que uma pequena quantidade de cobre é removida pelo combustível do CuCAC após o

processo de adsorção em batelada. Verificou-se que após a adsorção 0,0014% do cobre contido no carvão ativado é conduzido ao óleo diesel S3000 e 0,00046% ao óleo diesel S250. Tais concentrações são inferiores à concentração permitida pela legislação do etanol anidro combustível, a qual segundo a Resolução ANP n°7 de 21.02.2013 é de no máximo 0,07 mg/kg. Os resultados foram avaliados comparativamente à resolução do etanol pelo fato de não existir especificação para teor de cobre em óleo diesel.

4.15 CARACTERIZAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS S3000 E S250 ANTES E APÓS O PROCESSO DE ADSORÇÃO

As propriedades físico-químicas dos óleos diesel S250 e S3000 recebidos da refinaria Getúlio Vargas (REPAR) e dos mesmos combustíveis após o processo de adsorção foram determinadas segundo Resolução da ANP n° 42 de 2009. Os resultados obtidos nos ensaios, a especificação do produto e o método utilizado nas análises para óleo diesel S250 para o processo em série CAC/PdCAC* são apresentados na Tabela 54.

Tabela 54 - Resultados da caracterização físico química do óleo diesel S250 antes e após a adsorção.

Característica	Resultado S250 antes adsorção	Resultado S250 após adsorção	Especificação	Método
Massa específica a 20 °C (kg/m ³)	841,1	832,9	820 a 865	ASTM D4052
Ponto de fulgor (°C)	92,0	92,5	Mín. 38	ASTM D93
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	3,3	3,3	2,0 a 5,0	ASTM D445
Viscosidade a 70 °C (mm ² /s)	2,0	2,0	2,0 a 5,0	ASTM D445
Destilação:				
PIE	213,5	215,6	xxxx	
10% vol. recuperado	241,5	241,2	Anotar	
50% vol. recuperado	274,5	273,8	245,0 a 310,0	ASTM D86
85% vol. recuperado	313,6	313,5	360,0 máx.	

90% vol. recuperado	322,6	322,7	Anotar
95% vol. recuperado	335,7	337,3	xxxx
PFE	351,9	349,8	xxxx

Fonte: LACAUT, 2014.

Os resultados obtidos nos ensaios, a especificação do produto e o método utilizado nas análises para óleo diesel S3000 para o processo em série CAC/CuCAC são apresentados na Tabela 55.

Tabela 55 - Resultados da caracterização físico química do óleo diesel S3000 antes e após a adsorção.

Característica	Resultado S3000 antes adsorção	Resultado S3000 após adsorção	Especificação	Método
Massa específica a 20 °C (kg/m ³)	846,6	834,9	820 a 865	ASTM D4052
Ponto de fulgor (°C)	92,5	93,5	Mín. 38	ASTM D93
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	3,4	3,4	2,0 a 5,0	ASTM D445
Viscosidade a 70 °C (mm ² /s)	2,0	2,0	2,0 a 5,0	ASTM D445
Destilação:				
PIE	213,7	214,5	xxxx	
10% vol. recuperado	244,6	243,4	Anotar	
50% vol. recuperado	276,8	276,5	245,0 a 310,0	
85% vol. recuperado	315,1	315,9	360,0 máx.	ASTM D86
90% vol. recuperado	324,5	325,3	Anotar	
95% vol. recuperado	338,1	339,2	xxxx	
PFE	351,9	355,7	xxxx	

Fonte: LACAUT, 2014.

Os resultados da caracterização indicam que tanto o óleo diesel recebido da refinaria (S250 e S3000) quanto óleo diesel após o processo de adsorção em série, com as seqüências otimizadas, encontram-se nos

limites da especificação da Agência Nacional do Petróleo para todos os parâmetros avaliados. É importante salientar que ambos combustíveis estudados não receberam aditivos de espécie alguma. Foram obtidos dos processos internos da refinaria, o S3000 antes do processo HDS e o S250 após passar por este processo.

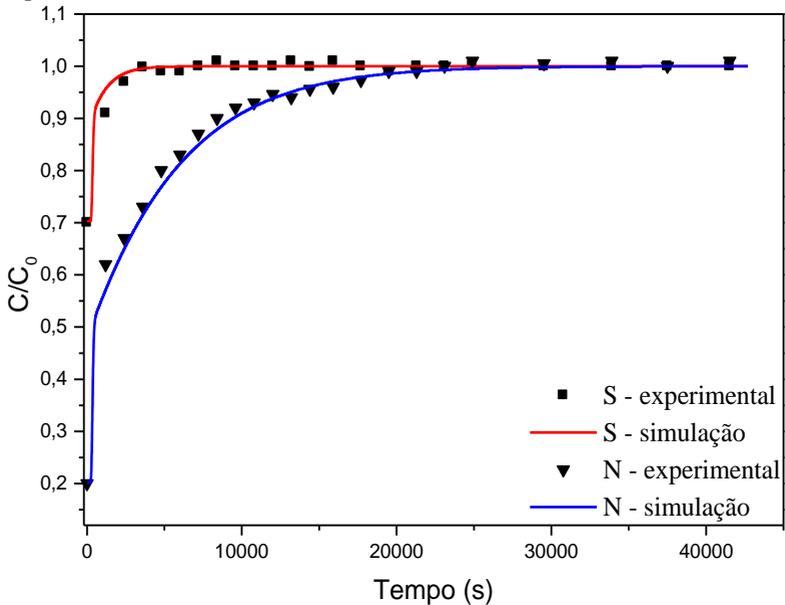
4.16 VALIDAÇÃO DA MODELAGEM DO PROCESSO

Como descrito no Capítulo 3 o código computacional utilizado no presente estudo foi elaborado durante o mestrado de Carneiro (2014). Para a validação da metodologia numérica empregada com o método dos volumes finitos e do código computacional implementado usando a linguagem do programa FORTRAN versão 6.1, foram realizadas simulações utilizando os dados das curvas de ruptura obtidas experimentalmente neste estudo.

Foram realizadas as simulações para o CAC com óleo diesel S3000, CAC e CuCAC para o óleo diesel S250, e as sequências em série CAC/CuCAC para o S3000 e CAC/PdCAC* e CuCAC/PdCAC para o óleo diesel S250.

Os resultados obtidos com a simulação das curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio e os dados experimentais para o adsorvente CAC, com leito de 15 cm, em presença de S3000 são apresentados na Figura 69.

Figura 69 - Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio comparados aos dados experimentais - CAC - S3000.

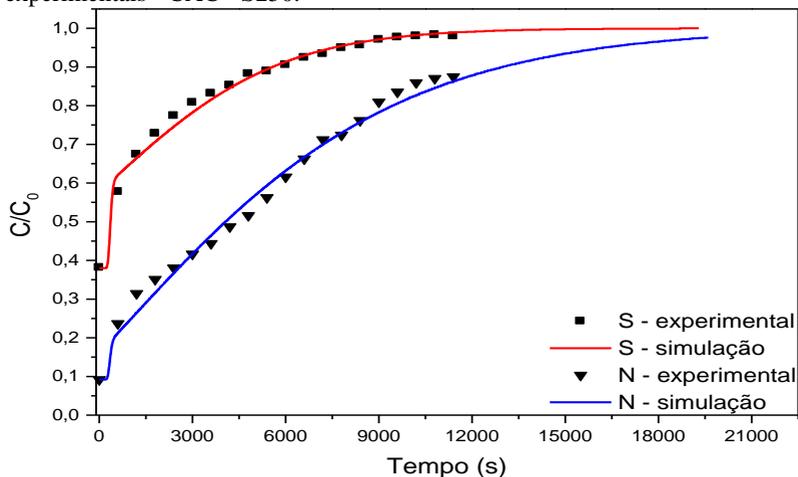


Fonte: a autora, 2014.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 69, é possível observar que o código computacional implementado e a metodologia numérica empregada podem ser utilizados para a simulação de problemas de adsorção usando a isoterma de Langmuir.

Os resultados obtidos com a simulação das curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio e os dados experimentais para o adsorvente CAC, com leito de 15 cm, em presença de S250 são apresentados na Figura 70.

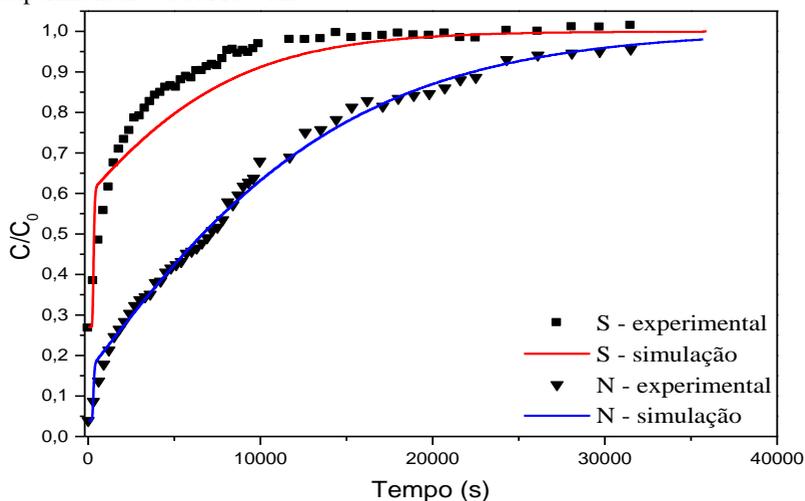
Figura 70- Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio comparados aos dados experimentais - CAC - S250.



Fonte: a autora, 2014.

Os resultados obtidos com a simulação das curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio e os dados experimentais para o adsorvente CuCAC, com leito de 15 cm, em presença de S250 são apresentados na Figura 71.

Figura 71- Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio comparados aos dados experimentais - CuCAC - S250.

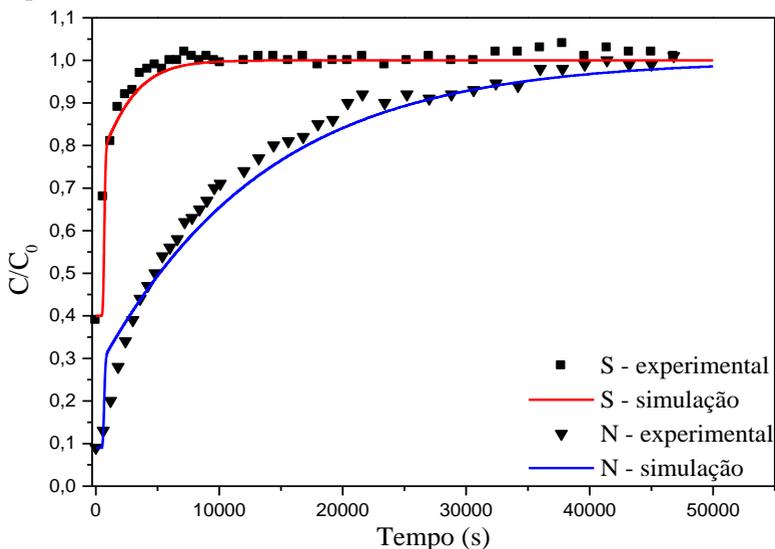


Fonte: a autora, 2014.

Após validar o método numérico e o código para as colunas com apenas um adsorvente, validou-se para as colunas com leitos diferentes de adsorventes.

Os resultados obtidos com a simulação das curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio e os dados experimentais para a coluna composta pelos adsorventes CAC/CuCAC, com leito total de 30 cm (15 cm de cada adsorvente), em presença de S3000 são apresentados na Figura 72.

Figura 72- Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio comparados aos dados experimentais - CAC/CuCAC - S3000.



Fonte: a autora, 2014.

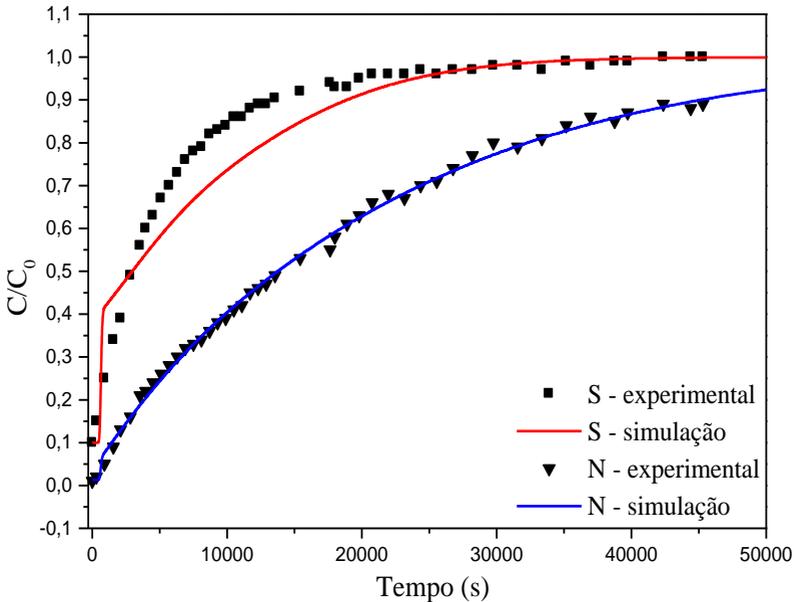
Os resultados obtidos com a simulação das curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio e os dados experimentais para a coluna composta pelos adsorventes CAC/PdCAC*, com leito total de 30 cm (15 cm de cada adsorvente), em presença de S250 são apresentados na Figura 73.

É importante salientar que para validação do método numérico e do código computacional foi necessário utilizar condições distintas para as isoterms utilizadas na simulação para o óleo diesel S3000 e S250, pois verificou-se que a razão S:N influencia no processo adsorptivo. As isoterms utilizadas para a simulação da coluna com S3000, cuja proporção é de 8,5, utilizaram-se os pontos de maiores

razões de S:N, na faixa de 8,0 a 10,0. Já para a simulação das colunas que utilizaram S250, cuja a razão é de 1,4, a proporção máxima utilizada na isoterma foi de 2,0 (S:N).

Uma vez que as isoterma foram ajustadas seguindo as devidas proporções todos os ajustes foram realizados com sucesso e o método e o código validados.

Figura 73- Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio comparados aos dados experimentais - CAC/PdCAC* - S250.



Fonte: a autora, 2014.

4.17 SIMULAÇÃO DO REATOR HDT

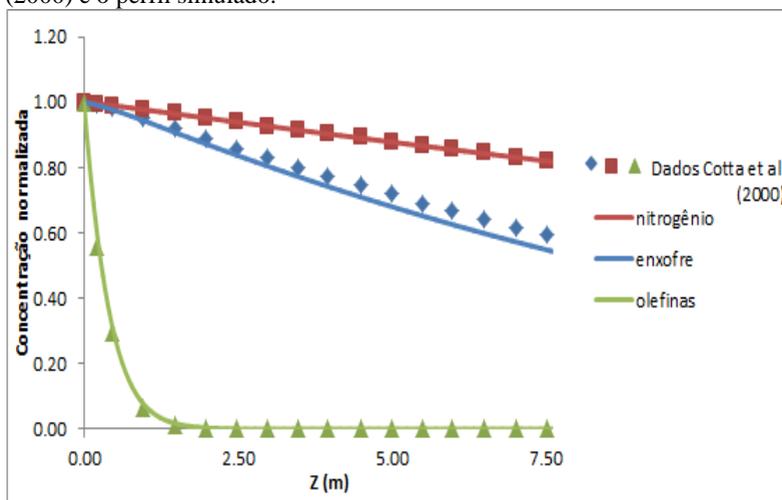
A finalidade da simulação do reator HDT teve a finalidade de verificar a influência dos seguintes arranjos para o tratamento do óleo diesel:

- uma pré-coluna de adsorção composta pelos adsorventes CAC/CuCAC;
- Uma coluna de pós-tratamento de adsorção composta pelos adsorventes CAC/PdCAC* e;
- as mesmas colunas em conjunto com o HDT, ou seja, uma pré-coluna seguida do reator e após o reator uma pós-coluna.

Deve-se ressaltar que o reator simulado não considera o efeito competitivo entre os compostos de enxofre e nitrogênio que ocorre nos reatores de HDT. Tal simulação considera a taxa de consumo dos compostos de enxofre e nitrogênio isoladamente, porém, permite avaliar a influência dos processos complementares propostos no presente estudo.

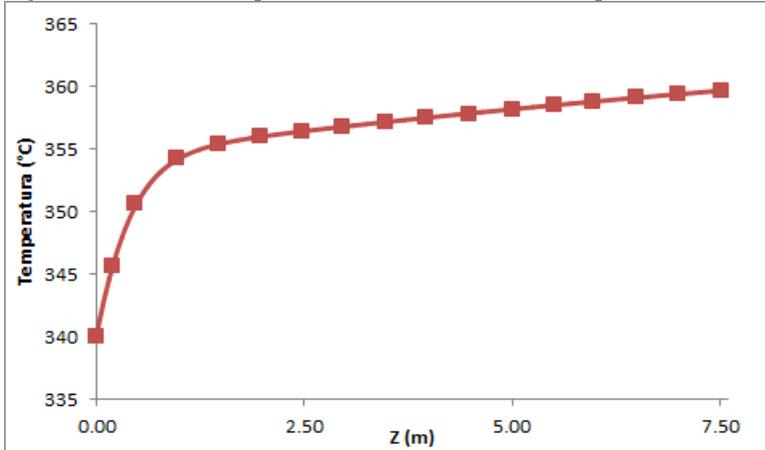
Após a modelagem do reator, o código foi validado a partir dos dados da simulação do reator apresentado por Cotta et al. (2000). Os resultados para o perfil de concentrações e de temperatura em função da altura (z) da coluna estão apresentados na Figura 74 e na Figura 75, respectivamente.

Figura 74 - Resultados para os dados de perfil de concentração de Cotta et al (2000) e o perfil simulado.



Fonte: a autora, 2015.

Figura 75 - Perfil de temperatura de Cotta et al (2000) e o perfil simulado.



Fonte: a autora, 2015.

Com o código computacional verificado e o modelo validado, foi possível simular um reator de dimensões reduzidas que opere com a vazão média de operação da coluna de adsorção usada no laboratório que é de 3 mL/min. Para realizar o *scale down* do reator de dimensões industriais utilizado por Cotta et al. (2000), três critérios foram adotados:

- A relação velocidade/área do reator industrial foi mantida;
- A relação diâmetro/comprimento do leito foi mantida;
- As condições de temperatura e pressão foram mantidas.

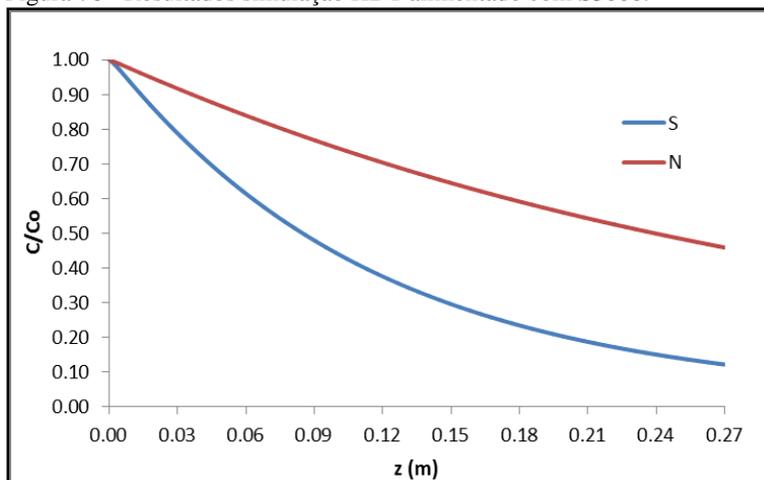
As dimensões do reator e as condições operacionais consideradas para o reator de bancada estão dispostas na Tabela 56.

Tabela 56 - Dimensões do reator e condições operacionais consideradas.

Dados	Valores
Diâmetro do reator (m)	0,09
Comprimento do leito (m)	0,27
Diâmetro da partícula do catalisador (mm)	1,2
Vazão de óleo diesel (mL/min)	3,0
Pressão de hidrogênio (atm)	58
Temperatura de alimentação (°C)	340
Razão de alimentação hidrogênio/óleo (Nm ³ kg ⁻¹)	0,5

Com o reator de HDT redimensionado foi possível simular o reator com a alimentação do óleo diesel S3000, com concentrações iniciais de 3352,9 ppm (m/m) de enxofre e 362,9 ppm (m/m) de nitrogênio. A Figura 76 apresenta os resultados obtidos para o enxofre e nitrogênio no tratamento do óleo diesel S3000 pelo reator HDT simulado. Ressalta-se que como as olefinas não foram quantificadas no presente estudo, estas não foram simuladas.

Figura 76 - Resultados simulação HDT alimentado com S3000.



Fonte: a autora, 2015.

Com a simulação do reator, obteve-se como concentração na saída do reator 406,8 ppm (m/m) de enxofre e 166,43 ppm (m/m) de nitrogênio, ou seja, remoção de 87,9% do enxofre total e 54,4% do nitrogênio total.

A partir da simulação do reator de HDT e das colunas de adsorção para o pré e pós tratamento do óleo diesel, realizou-se a simulação para os seguintes processos: coluna (CAC/CuCAC) seguida do reator, reator seguido da coluna (CAC/PdCAC*) e coluna (CAC/CuCAC) seguida do reator seguido da coluna (CAC/PdCAC*).

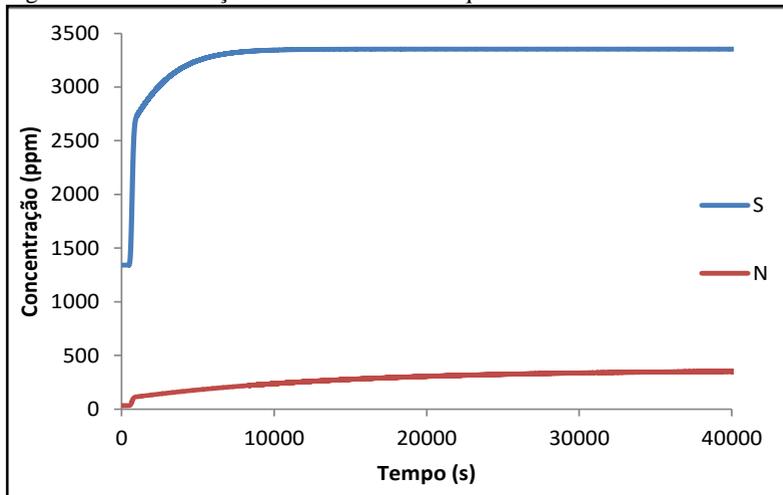
4.17.1 Configuração coluna – reator

Os resultados referentes à alimentação do reator após o óleo diesel S3000 (com concentrações iniciais de 3352,9 ppm (m/m) de enxofre e 362,9 ppm (m/m) de nitrogênio) passar pela coluna

(CAC/CuCAC) são apresentados na Figura 77. Os resultados para a saída do reator nesta configuração são apresentados na Figura 78.

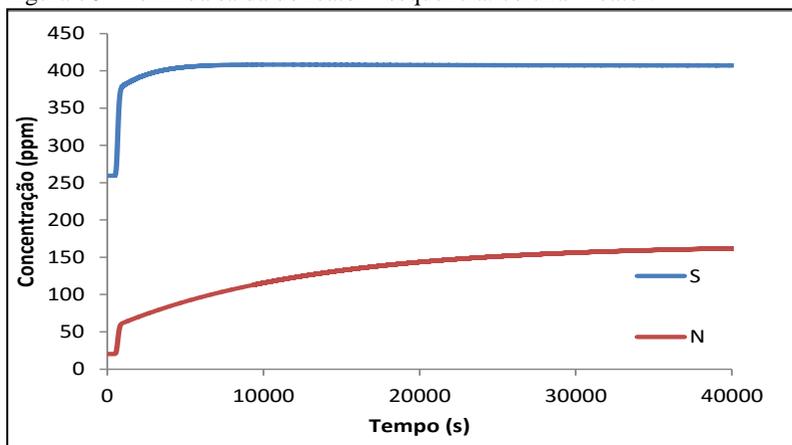
A Figura 79 apresenta o perfil da saída do reator até a saturação ($C/C_0=0,90$) do enxofre na pré coluna (tempo de menor remoção). A saturação ocorreu aos 2540 s, e as concentrações de enxofre e nitrogênio foram de 395 ppm (m/m) e 74,1 ppm (m/m), respectivamente. Para o ponto final na saturação, a remoção de enxofre foi de 88,2% o que significa uma melhora de 0,4% em relação ao reator sozinho. Para os compostos nitrogenados, a remoção foi de 79,6%, valor que equivale a 25,0% de melhora no desempenho.

Figura 77 - Alimentação do Reator HDT - sequência: coluna - reator.



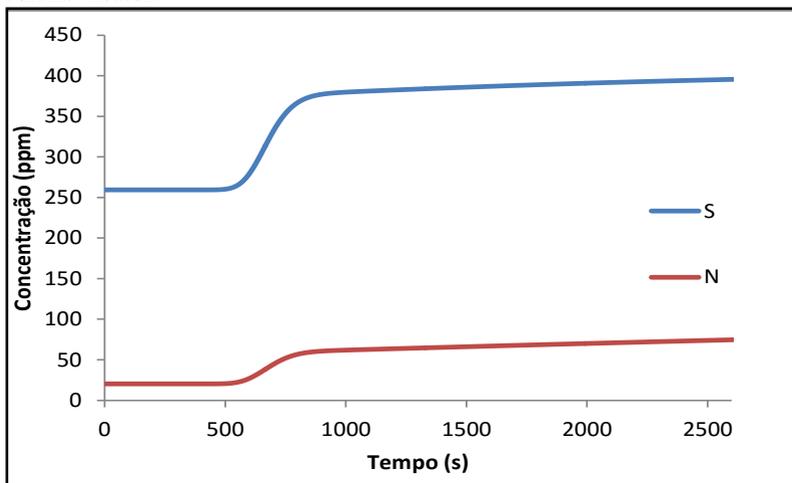
Fonte: a autora, 2015.

Figura 78 - Perfil da saída do reator - sequência: coluna - reator.



Fonte: a autora, 2015.

Figura 79- Perfil de saída do reator até a saturação do enxofre - sequência coluna - reator.



Fonte: a autora, 2015.

A literatura apresenta elevadas diferenças na eficiência do reator HDT quando se removem compostos nitrogenados previamente ao hidrotreamento. Sano et al. (2004) obtiveram melhora de 94,3% na remoção de enxofre no reator quando reduziram a alimentação de compostos nitrogenados. Choi et al. (2004) obtiveram óleo diesel com

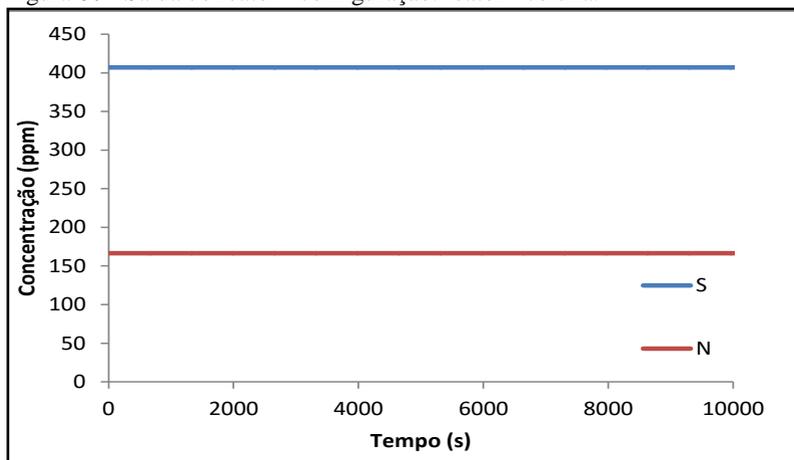
20 ppm (m/m) de enxofre quando a alimentação do HDT apresentava 24 ppm (m/m) de nitrogênio, porém quando a alimentação passou para 120 ppm (m/m) de nitrogênio o produto apresentou 87 ppm (m/m) de enxofre.

Com estes estudos verifica-se que a remoção dos compostos nitrogenados previamente ao hidrotreamento resulta em reduções significativas do enxofre no produto. No presente estudo considerando-se o tempo de saturação do enxofre na pré coluna, verificou-se a redução da concentração de nitrogenados de 363,3 para 142,0 ppm (m/m) na alimentação do reator, o que resultou em 0,4% de melhora na remoção de enxofre quando comparado ao reator sozinho. Possivelmente a melhora reduzida se deve ao fato de o reator simulado não considerar em sua cinética a competição entre compostos nitrogenados e sulfurados, ou seja, as reações de enxofre e nitrogênio ocorrerem de maneira independente, além disso o ponto avaliado para a concentração final do processo foi o ponto de saturação. Apesar de se considerar o ponto menos favorável do processo (saturação da coluna), ainda assim, a configuração coluna – reator apresentou melhora quando comparado ao reator isolado.

4.17.2 Configuração reator - coluna

Os resultados referentes ao processo com a configuração reator HDT seguido de coluna de polimento CAC/PdCAC* são apresentados na sequência. A Figura 80 apresenta a saída do reator que teve a alimentação com o óleo diesel S3000.

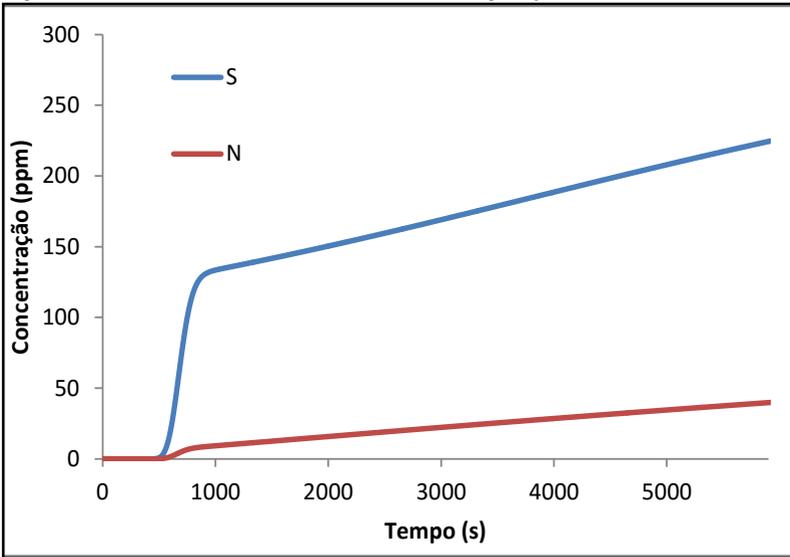
Figura 80 - Saída do reator - configuração: reator - coluna.



Fonte: a autora, 2015.

A Figura 81 apresenta o perfil de saída do reator até a saturação do enxofre no tempo 6000 s, neste tempo a concentração de enxofre foi de 226 ppm (m/m) e 40,4 ppm (m/m) de nitrogênio. Nas condições de saturação, a melhora na eficiência do processo quando comparada apenas ao reator foi de 5,4 % em relação aos compostos sulfurados e 34,3% em relação aos compostos nitrogenados.

Figura 81 - Saída coluna CAC/PdCAC* - Configuração: reator - coluna.

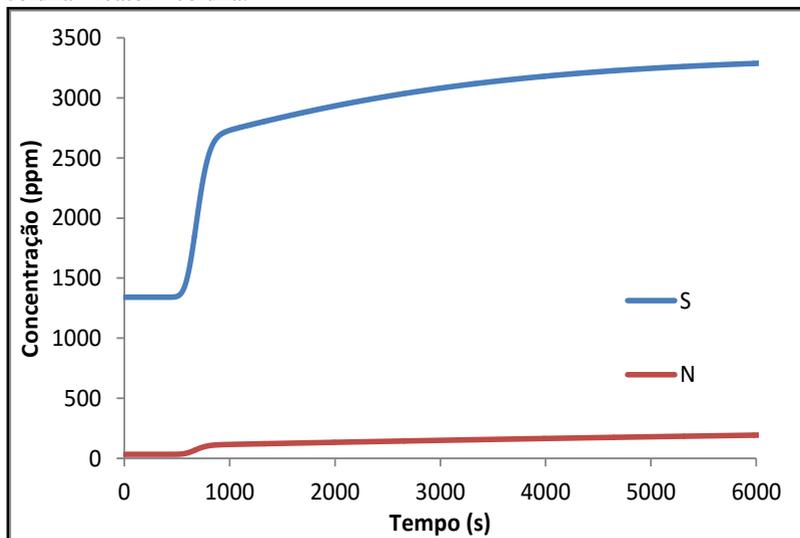


Fonte: a autora, 2015.

4.17.3 Configuração coluna – reator – coluna

Os resultados referentes à configuração coluna (CAC/CuCAC) – reator HDT – coluna (CAC/PdCAC*) são apresentados na sequência. O perfil da alimentação do reator é apresentado na Figura 82.

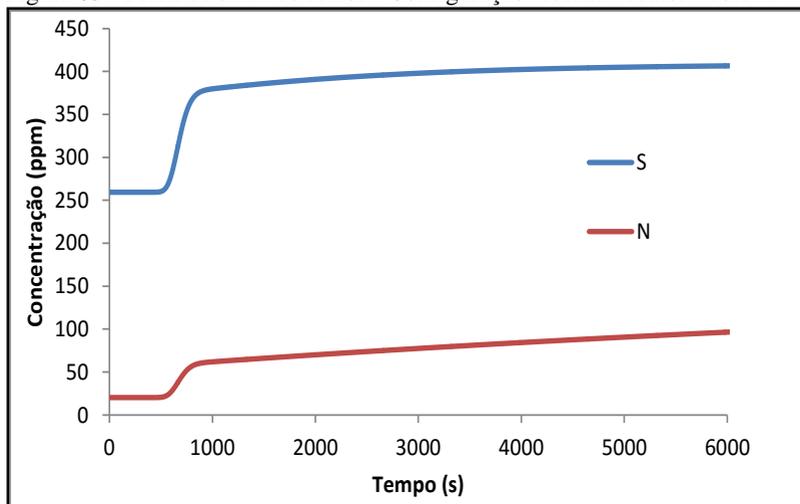
Figura 82 - Alimentação do reator (saída coluna CAC/CuCAC) - Configuração: coluna - reator - coluna.



Fonte: a autora, 2015.

O perfil de concentração na saída do reator é apresentado pela Figura 83.

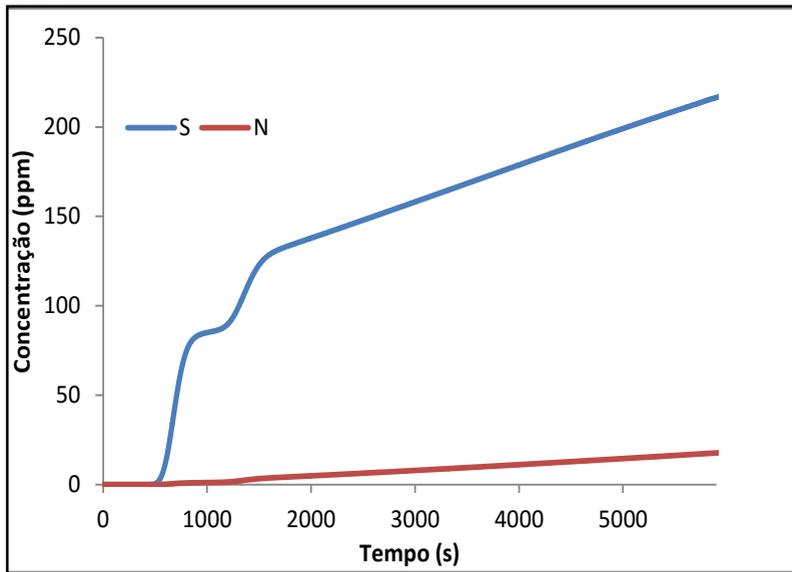
Figura 83 - Perfil de saída do reator - Configuração: coluna - reator - coluna.



Fonte: a autora, 2015.

O perfil de concentração na saída da segunda coluna (CAC/PdCAC*) é apresentado na Figura 84.

Figura 84 - Perfil de saída da segunda coluna - Configuração: coluna - reator - coluna.



Fonte: a autora, 2015.

Considerando a saturação do enxofre da primeira coluna de adsorção (CAC/CuCAC) para a alimentação do óleo diesel S3000 a concentração de enxofre e nitrogênio na saída da segunda coluna no tempo de 2540 s foi de 149 e 6,51 ppm (m/m); valores que representam 7,7% de melhora na remoção de enxofre e 43,8% na remoção de nitrogênio quando esta configuração (coluna – reator – coluna) é comparada ao reator isolado.

Os pontos utilizados para a comparação entre os arranjos propostos e o reator utilizado isoladamente são pontos de saturação, ou seja, apresentam a maior concentração dos contaminantes, são os mais críticos do processo. Além disso, o reator simulado não considera a competição entre os compostos nitrogenados e sulfurados. Mesmo com este procedimento todas as configurações avaliadas apresentaram melhora no processo quando comparado ao reator HDS operando isoladamente.

5. CONCLUSÃO

O principal objetivo do presente estudo foi avaliar diversos adsorventes para a remoção de enxofre e nitrogênio e otimizar o processo daquele que apresentou melhor desempenho. As principais conclusões obtidas nesse estudo são apresentadas na sequência.

5.1 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ADSORVENTES COMERCIAIS

Durante os estudos foram avaliados os seguintes adsorventes comerciais: resinas, argila, carvão ativado e sílica. Todos apresentaram elevadas capacidades de remoção de compostos de enxofre e nitrogênio; no entanto, o carvão ativado foi o que mais se destacou com 46 % de remoção de enxofre e 89,6% de nitrogênio.

5.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DOS ADSORVENTES UTILIZADOS NO ESTUDO

A síntese do MOF-5 foi realizada, porém o adsorvente apresentou instabilidade quando em contato com a umidade presente no ar, devido a isto o adsorvente CuBTC também foi sintetizado e avaliado. Já o CuBTC sintetizado apresentou-se resistente à umidade. A capacidade adsortiva em relação a compostos de enxofre presentes em óleo diesel sintético foi elevada e comparável a estudos publicados na literatura. Porém, em presença de óleo diesel comercial, tal capacidade é extremamente reduzida e quando comparado ao carvão ativado nas mesmas condições o carvão ativado se mostrou muito mais eficiente, removendo entre 30 e 44% mais enxofre do que o CuBTC, dependendo da concentração inicial.

5.3 IMPREGNAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO COM COBRE E PALÁDIO

A impregnação do carvão ativado com sais de cobre e paládio elevou a capacidade de remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel. O CuCAC elevou a remoção de enxofre em 6,7% e nitrogênio em 7,2%. Já o PdCAC* apresentou ganhos de 28,7% e 6,4% para enxofre e nitrogênio, respectivamente.

5.4 PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM SÉRIE

Uma vez que os carvões impregnados ampliaram a remoção de enxofre e nitrogênio, porém não até valores próximos aos limites estabelecidos pela legislação, realizou-se um planejamento experimental com todas as combinações possíveis com os adsorventes CAC, CuCAC e PdCAC* para o óleo diesel S3000 e S250. Para a adsorção do S3000 a sequência em série eleita foi CAC/CuCAC, para a qual a redução dos compostos nitrogenados foi a mais acentuada, sendo reduzida de 369,3 ppm (m/m) para 21,2 ppm (m/m). A redução nos compostos nitrogenados alcançada é muito importante quando se propõe o processo de pré-tratamento, uma vez que se verificou na literatura que tal redução influencia positivamente na remoção de compostos de enxofre no hidrotreatamento. Para a adsorção em série do óleo diesel S250 as sequências CAC/PdCAC* e CuCAC/PdCAC* foram estudadas. A redução na concentração de enxofre alcançada foi de 279,5 para 16,0 ppm (m/m) e o teor de nitrogênio de 177,2 para 0,8 ppm (m/m). Com esse processo atingem-se valores mais próximos aos limites permitidos pela legislação de 10,0 ppm (m/m) de enxofre e no que se refere aos compostos nitrogenados a concentração alcançada foi abaixo de 1,0 ppm (m/m).

Tais resultados apresentam a adsorção como um processo aplicável como complemento ao HDT, pois para atingir os 10,0 ppm de enxofre nas refinarias, o processo passou por modificações que resultaram em condições operacionais mais severas, as quais com o auxílio de processos complementares adsorptivos, poderiam ser amenizadas e conseqüentemente resultaria em queda do custo energético nas refinarias.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Com os resultados da caracterização, pôde-se observar a redução da área superficial externa, de microporos e volume de poros, quando se comparou os carvões impregnados com o carvão original.

A redução observada foi também verificada nas micrografias do MEV, nas quais verificou-se os sais depositados na superfície e obstruindo os poros que eram visíveis na amostra CAC.

Por meio da DRX verificou-se que o cobre está na forma cristalina de hidróxido cloreto de cobre e o paládio na sua forma metálica.

Os resultados de FRX confirmaram a presença de cobre e paládio nos adsorventes impregnados e alguns compostos inorgânicos

na composição de todos os adsorventes, possivelmente resíduos de seus precursores.

Pelos resultados do FTIR verificou-se a presença de interações intermoleculares do grupo OH e também estiramento C-O em grupos ácidos, álcoois, fenóis, éteres e ésteres.

5.6 ESTUDO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA

Verificou-se que o tempo de equilíbrio para todos os adsorventes na presença de S3000 e S250 foi de 24 h e que o modelo pseudo-segunda ordem proporcionou o melhor ajuste dos dados.

5.7 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Observou-se que os dois modelos, Langmuir e Freundlich, podem ajustar os dados experimentais na faixa de concentração residual avaliada tanto para os compostos sulfurados quanto para os nitrogenados. As isotermas de Langmuir e Freundlich apresentaram elevados coeficientes de correlação, sendo os da isoterma de Langmuir ligeiramente superiores. No que se refere à soma de erros quadrados verificados entre os valores calculados e os experimentais, a isoterma de Langmuir apresentou os menores erros. Todos os valores de n obtidos pelo modelo de Freundlich foram maiores do que 1, fato que indica condições favoráveis ao processo adsorptivo.

5.8 PLANEJAMENTO DA ADSORÇÃO EM SÉRIE

Por meio do planejamento foi possível verificar que o fator de maior influência no processo adsorptivo com os três adsorventes avaliados nas sequências para S3000 e S250 foi a massa de adsorvente.

Para o óleo diesel S3000 a primeira adsorção com CAC teve como melhores condições a temperatura de 60 °C, 2 h de contato e o CuCAC 40 °C e 24 h de contato. A concentração inicial de enxofre foi de 3270,2 ppm (m/m) resultando para as condições determinadas em 1272,93 ppm (m/m) e para os compostos nitrogenados o óleo diesel apresentou inicialmente 330,2 ppm (m/m) alcançando 4,5 ppm (m/m) após as adsorções em série.

Para o óleo diesel S250 a sequência CAC/PdCAC* resultou em óleo diesel com 16,0 ppm(m/m) de enxofre e 0,8 ppm (m/m) de nitrogênio. Para a sequência CuCAC/PdCAC* a concentração final foi de 18,3 ppm (m/m) de enxofre e 1,8 ppm (m/m) de nitrogênio.

5.9 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

As curvas de ruptura obtidas nos processos não apresentaram a forma sigmoidal (S), o que era esperado uma vez que nos experimentos em batelada não se alcançou a remoção total dos compostos de enxofre e nitrogênio. Verificou-se a maior remoção dos compostos nitrogenados, sendo que a saturação do nitrogênio não foi alcançada para as condições avaliadas para o óleo diesel S250. Tal afinidade foi justificada devido às ligações de hidrogênio realizadas entre os compostos nitrogenados e grupos funcionais de oxigênio presentes nos adsorventes.

5.10 REGENERAÇÃO DOS ADSORVENTES

Avaliou-se a regeneração dos adsorventes em batelada por 5 ciclos e em leito fixo com 3 ciclos.

Para o óleo diesel S250 verificou-se que para a amostra CAC, entre a primeira adsorção e a quinta (após os ciclos de adsorção-regeneração), ocorreu uma redução de 22,1% e 15,9% nas capacidades de remoção do enxofre e nitrogênio, respectivamente. Já para a amostra CuCAC as reduções na capacidade de remoção foram de 44,0% para os compostos sulfurados e 18,1% para os nitrogenados. Para a amostra PdCAC* as reduções foram de 39,1% para o enxofre e 16,6% para o nitrogênio.

A regeneração em leito fixo foi realizada para a coluna CuCAC/PdCAC* e após os 3 ciclos a capacidade adsorviva do leito foi reduzida em 58% para os compostos sulfurados e para os compostos nitrogenados a perda foi de 28%.

Verificou-se que a regeneração dos adsorventes impregnados foi menos eficiente do que para o carvão ativado puro, provavelmente pelo fato dos compostos de enxofre e nitrogênio estarem mais fortemente ligados aos carvões impregnados.

5.11 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Os resultados obtidos pela modelagem e simulação dos processos adsorvivos em leito fixo propostos para o tratamento do óleo diesel S3000 e S250, apresentaram como melhor arranjo para a obtenção da maior remoção de compostos de enxofre e nitrogênio a coluna de pré tratamento seguida do reator HDS e a uma coluna de pós tratamento na sequência. Com este arranjo, na pior hipótese (na saturação da primeira coluna de adsorção), obteve-se 7,7% de melhora na remoção de enxofre

e 43,8% na remoção de nitrogênio, quando esta configuração é comparada ao reator isolado.

Por meio do presente estudo pôde-se desenvolver e avaliar adsorventes e arranjos que possibilitaram incremento na remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel. Tal melhoria pode ser utilizada com a finalidade de minimizar as críticas condições operacionais utilizadas no reator HDT, auxiliando assim, a redução de gastos energéticos no processo de remoção de enxofre e nitrogênio nas refinarias.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros são apresentadas na sequência.

- Avaliar a seletividade dos compostos sulfurados, nitrogenados, aromáticos e olefinas em diesel sintético;
- Simular um reator HDT que avalie a competição entre os compostos de enxofre e nitrogênio;
- Caracterizar o diesel adsorvido quanto aos compostos de enxofre refratários ao processo adsorativo;
- Avaliar processos de regeneração com alterações de temperatura e pressão.

REFERÊNCIAS

- ACHMANN, S.; HAGEN, G.; MALKOWSKY, I. M; KIENER, C.; Moos, R.; Sulfur Removal from Low-Sulfur Gasoline and Diesel Fuel by Metal-Organic Frameworks. *Chemical Engineering & Technology*, 33, 275–280, 2010.
- ADAMS, B. A., HOLMES, E. L. Synthetic ions-exchange resins. *Journal Society Chemical Industry*, 54, 1935.
- AHMAD, W.; AHMAD, I.; ISHAQ, M.; IHSAN, K. Adsorptive desulfurization of kerosene and diesel oil by Zn impregnated montmorillonite clay. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014.
- ALMARRI, M.; MA, X.; SONG, C. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon and Alumina-based Adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 951-960, 2009.
- ANIA, C. O.; BANDOSZ, T. Sodium on the Surface of Activated Carbons as a Factor Enhancing Reactive Adsorption of Dibenzothiophene. *Energy & Fuels*; 20, 1076-1080. 2006.
- ANP. Resolução ANP nº 65, de 12 de dezembro de 2011. 2011.
- ARCIBAR-OROZCO, J. A.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Model diesel denitrogenation by modified activated carbon with iron nanoparticles: Sulfur compounds effect. *Chemical Engineering Journal*, 230, 439-446, 2013.
- AZUAGA, D. Danos ambientais causados por veículos leves no Brasil. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2000.
- BANDOSZ, T.J. Activated carbon surfaces in environmental remediation: desulfurization on activated carbons. Elsevier: New York, 2006.
- BLANCO-BRIEVA, G; CAMPOS-MARTIN, J. M.; AL-ZAHRANI, S.M.; FIERRO, J. L.G. Effectiveness of metal–organic frameworks for removal of refractory organosulfur compound present in liquid fuels. *Fuel*, 90, 190–197, 2011.

BONAROWSKA, M.; MACHYNSKY, O.; LOMOT, D.; KEMNITZ, E.; KARPINSKI, Z. Supported palladium-copper catalysts: Preparation and catalytic behavior in hydrogen-related reactions. *Catalysis Today*, 235, 144-151, 2014.

BORBA, C.E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação, Unicamp- Campinas, 2006.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional. Relatório Síntese de 2014 referente ao ano base 2013. Disponível em:

<http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/BEN%202014%20Rel%20%C3%ADntese%20ab%202013a.pdf>. Acesso em: jun. 2014.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M.; A Poluição Gerada por Maquinas de Combustão Interna Movidas a diesel – A Questão dos Particulados, Estratégias Atuais para a Redução e Controle das Emissões e Tendências Futuras. *Química Nova*, n° 3, vol. 27, 472-482, 2003.

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

CARNEIRO, E. F. Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo para dessulfurização do óleo diesel. 139 pgs. Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná. 2014.

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

CERÁVOLO, R. A. Avaliação da Capacidade Adsorptiva de Compostos Sulfurados do óleo Diesel em Carvão Ativado Comercial. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2012.

CEYHAN, A. A.; SAHIN, O.; BAYTAR, O.; SAKA, C. Surface and characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 378-383, 2013.

CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, 113,114-120, 2012.

CHOI, K.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I.; RYU, J.; MIN, W. Impact of removal extent of nitrogen species in gas oil on its HDS performance: an efficient approach to its ultra deep desulfurization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50, 9-16, 2004.

CHOWDHURY, P.; BIKKINA, C.; MEISTER, D.; DREISBACH, F.; GUMMA, S. Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117, 406-413, 2009.

CHUI, S. S.-Y.; LO, S. M-F.; CHARMANT, J. P. H.; ORPEN, A. G.; WILLIAMS, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science*, 283, 1148-1150, 1999.

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

CNT, DIRETORIA EXECUTIVA. Estudo técnico – A qualidade do diesel no Brasil. Brasília. 2012.

COELHO, J.A. Estudo da adsorção de compostos sulfurados em carbono ativado. 63 f. Monografia (Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, 2009.

CONAMA. Resolução CONAMA nº315/2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=337>> Acesso em: 28 out. 2012.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE (CNT). Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. Brasília. 2012.

COTTA, R. M.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. A cape of HDT industrial reactor for middle distillates. *Computers and Chemical Engineering*, 24, 1731-1735, 2000.

CUI, C.; QUAN, X.; CHEN, S.; ZHAO, H.; Adsorption and electrocatalytic dechlorination of pentachlorophenol on palladium-loaded active carbon fibers. *Separation and Purification Technology*, 47, 73-79, 2005.

CYCHOSZ, K. A.; WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J. Enabling Cleaner Fuels: Desulfurization by Adsorption to Microporous Coordination Polymers. *Crystal Growth & Design*, 131 (40), 14538–14543, 2009.

DENATRAN – DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO, 1980, Tráfego e Meio Ambiente. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

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*, 249, 1308-1314, 2009.

FARHA, O. K.; MALLIAKAS, C. D.; G. KANATZIDIS, M. G.; HUPP, J. T. Control over Catenation in Metal-Organic Frameworks via Rational Design of the Organic Building Block. *American Chemical Science Journal*, 132, 950–952, 2010.

FAVRE-RÉGUILLON, A.; SÉVIGNON, M.; ROCAULT, M.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M. Deep Desulfurization of Diesel Feedstock by Selective Adsorption of Refractory Sulfur Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 9617–9622, 2008.

FEREY, G.; MELLOTT-DRAZNIIEKS, C.; SERRE, C.; MILLANGE, F.; DUTOUR, J.; SURBLE, S.; MARGIOLAKI, I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*, 309, 2040-2042, 2005.

FERRAZ, D.L.L. Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

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

FOUST, S.A; WENZEL, A; CLUMP, W.C; MAUS, L.; ANDERSEM, B.L. *Princípios das Operações Unitárias*, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ,1982.

FREUNDLICH, H. *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen. London, p. 110-134. 1926.

FURTADO, A. M. B.; LIU, J.; WANG, Y.; LEVAN, M. D. Mesoporous silica-metal organic composite: synthesis, characterization, and ammonia adsorption. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 6698-6705, 2011.

FURUKAWA, H.; KO, N.; GO, Y. B.; ARATANI, N.; CHOI, S. B.; CHOI E.; YAZAYDIN, A. O.; SNURR, R. Q.; O'KEEFFE, M.; KIM, J.; YAGHI, O. M. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 23, 424-428, 2010.

GEANKOPLIS, C.J. *Procesos de transporte y operaciones unitárias*. 3. ed. México: CECSA, 1998.

GITIPOUR, S.; BOWERS, M. T.; HUFFT, W.; BODOCSI, A. The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organics from oil liquid wastes. *Spill Science & Technology Bulletin*, 4, 155-164. 1997.

GREATHOUSE, J. A.; ALLENDORF, M. D. Force field validation for molecular dynamics simulations of IRMOF-1 and other isorecticular zinc carboxylate coordination polymers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 5795-5802, 2008.

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

GUO, B.; WANG, R.; LI, Y. The performance of solid phosphoric acid catalysts and macroporous sulfonic resins on gasoline alkylation desulfurization. *Fuel Processing Technology*, 91, 1731-1735, 2010.

- GUTIÉRREZ, O. Y.; KLIMOVA, T. Effect of the support on high activity of the (Ni) o/ZrO₂-SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT. *Journal of Catalysis*, 281, 50-62, 2011.
- HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. Regeneration methods to restore carbon adsorptive capacity of dibenzothiophene and neutral nitrogen heteroaromatic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 243, 315-325, 2014 a.
- HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. Understanding capacity loss of activated carbons in the adsorption and regeneration process for denitrogenation and desulfurization of diesel fuels. *Separation and Purification Technology*, 133, 194-203, 2014 b.
- HARTMANN, M.; KUNZ, S.; HIMSL, D.; TANGERMANN, O. Adsorptive Separation of Isobutene and Isobutane on Cu₃(BTC)₂. *Langmuir*, 24, 8634-8642, 2008.
- HUANG, L. M.; WANG, H. T.; CHEN, J. X.; WANG, Z. B.; SUN, J. Y.; ZHAO, D. Y.; YAN, Y. S. Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers, Microporous and Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Materials*, 58, 105-114, 2003.
- INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S.G. Adsorption, ion exchange and catalysis - Design of Operation and Environmental Applications. Elsevier, 1ª Edição; Netherlands, 2006.
- JAMES, S. L. Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 32(5), 276-88, 2003.
- JIA, Z.; LI, H.; YU, Z.; WANG, P.; FAN, X. Densification of MOF-5 synthesized at ambient temperature for methane adsorption. *Materials Letters*, 65, 2445-2447, 2011.
- KAYE, S. S.; DAILLY, A.; YAGHI, O. M.; LONG, J. R. Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn₄O(1,4- benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5). *Journal of the American Chemical Society*. 129, 14176-14177, 2007.

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

KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Facile Synthesis of Metal-Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under Ultrasound. *Korean Chemical Society*, 30, 2921-2926, 2009.

KHAN, N. A.; JUN, J. W.; JEONG, J. H.; JHUNG, S. H. Remarkable adsorptive performance of a metal-organic framework, vanadium-benzenedicarboxylate (MIL-47), for benzothiophene. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, 47(4), 1306-1308, 2011.

KHARE ,G.P. Desulfurization and novel sorbents for same, US patent 6346190, 2002.

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

KIM, J.; CHO, H-Y.; AHN, W-S. Synthesis and Adsorption/Catalytic Properties of the Metal Organic Framework CuBTC. *Catalysis Surveys from Asia*, 16, 106-119. 2012.

KIM, J.; KANG, B. DBPs removal in GAC filter-adsorber. *Buyeo Korea*, 42, 323-953, 2007.

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

Kitagawa, S.; Matsuda, R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 2490–2509, 2007.

KLIMAKOW, M.; KLOBES, P.; THUNEMANN, A. F.; RADEMANN, K.; EMMERLING, F. Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields

and High Specific Surface Areas. *Chemistry of Materials*, 22, 5216-5521, 2010.

KORIAKIN, A.; PONVEL, K. M.; LEE, C-H. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal*, 162, 649–655, 2010.

KRAWIEC, P.; KRAMER, M.; SABO, M.; KUNSCHKE, R.; FRÖDE, H.; KASKEL, S. Improved Hydrogen Storage in the Metal-Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. *Advanced Engineering Materials*, 8, 4, 293-296. 2006.

KRIVENTSOV, V.V.; KLIMOV, O.V.; KIKHTYANIN, O.V.; IONE, K. G.; KOCHUBEY, D. I. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 448, 318, 2000.

KULPRATHIPANJA, S. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: KGaA, Weinheim, 2010.

KUMAR, S.; SRIVASTAVA, V. C.; BADONI, R. P. Oxidative desulfurization by chromium promoted sulfated zirconia. *Fuel Processing Technology*, 93, 18–25, 2012.

KUNIN, R.; MEITZNER, E.; BORTNICK, N. Macroreticular ion exchange resins. *Journal of the American Chemical Society*, 84, 305-306, 1962.

LAM, V.; Li, G.; SONG, C.; CHEN, J., FAIRBRIDGE, C.; HUI, R.; ZHANG, J. A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels. *Fuel Processing Technology*, 98, 30–38, 2012.

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

LEHN, J. M. *Perspectives in Supramolecular Chemistry from Molecular Recognition Towards Self-Organization*. *Pure and Applied Chemistry*, 66, 1961-1966. 1994.

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

LI, Y. J. Continuous Synthesis of Metal-organic Frameworks Under High Pressure. Tese de doutorado submetida à Universidade do Estado de Oregon. 2012.

LI, Y. J.; SCULLEY, J.; ZHOU, H. Metal-Organic Frameworks for Separations. *Chemical Reviews*, 112, 869-932, 2012.

LI, H.; EDDAOUDI, M.; KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 402, 276-279, 1999.

LIMA, D. P. A. Novos Materiais Metal-Orgânicos como Veículo de Liberação Controlada de Fármacos. Dissertação. Recife. 2007.

LIN, X.; CHAMPNESS, N.; SCHRODER, M. Hydrogen, Methane and Carbon Dioxide Adsorption in Metal-Organic Framework Materials. In *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*; Schroder, M., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg. *Current Chemistry Letters*, 293, 35, 2010.

LIU, K.; NG, F. T. T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst. *Catalysis Today*, 149, 28-34, 2009.

LONG, L. pH effect on the assembly of metal-organic architectures. *Crystal Engineer Community*, 12, 1354-1365, 2010.

LOPES, A. R. Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio. 151 p. Universidade Federal do Paraná. 2014.

LYSZCZEK, R. Synthesis, Characterization and thermal behaviour of hemimellitic acid complexes with lanthanides(III). *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 595-599, 2008.

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

MA, S. Q. Gas adsorption applications of porous metal-organic frameworks *Pure and Applied Chemistry*. 2009, 81, 2235– 2251.

MA, X.; SAKANISHI, K.; MOCHIDA, I. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Diesel Fuel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 218-222, 1994.

MACAUD, M.; SÉVIGNON, M.; FAVRE-RÉGUILLON, A.; LEMAIRE, M.; SCHULZ, E.; VRINAT, M. Novel Methodology toward Deep Desulfurization of Diesel Feed Based on the Selective Elimination of Nitrogen Compounds. *Industrial and Chemistry Research*, 43, 7843-7849, 2004.

MACHADO, M. E.; BREGLES, L. P.; MENEZES, E. W.; CARAMÃO, E. B.; BENVENUTTI, E. V.; ZINI, C. A. Comparison between pre-fractionation and fractionation process of heavy gas oil for determination of sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1274, 165– 172, 2013.

MAES, M.; TREKELS, M.; BOULHOUT, M.; SCHOUTEDEN, S.; VERMOORTELE, F.; ALAERTS, L.; HEURTAUX, D.; SEO, Y.-K.; HWANG, Y. K.; CHANG, J.-S.; BEURROIES, I.; DENOYEL, R.; TEMST, K.; VANTOMME, A.; HORCAJADA, P.; SERRE, C.; DE VOS, D. E. Selective Removal of N-Heterocyclic Aromatic Contaminants from Fuels by Lewis Acidic Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie*, 123, 4296–4300, 2011.

MALISKA, CLÓVIS R. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos S.A, 1995.

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

- MARX, S.; KLOEIST, W.; BAIKER, A. Synthesis, Structural properties, and catalytic behavior of Cu-BTC and Mixed-linker Cu-BTC, PyDC in the oxidation of benzene derivatives. *Journal of Catalysis*, 281, 76-87, 2011.
- MATEUS, S.F.C. Simulação de curvas de ruptura em leito fixo com dimensionamento de válvulas. 112 f. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Departamento de Química. Universidade de Aveiro, Portugal, 2009.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.
- MISHRA, A. K.; RAMAPRABHU, S. Palladium nanoparticles decorated graphite nanoplatelets for room temperature carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 187, 10-15, 2012.
- MUZIC, M.; SERTIC-BIONDA, K.; GOMZI, Z.; PODOLSKI, S.; TELEN, S. Study of diesel fuel desulfurization by adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, 487-495, 2010.
- MUZIC, M.; SERTIC-BIONDA, K.; ADZAMIC, T. The application of theoretical solutions to the differential mass balance equation for modeling of adsorptive desulfurization in a packed bed adsorber. *Chemical Engineering and Processing*, 50, 409-416, 2011.
- NUZHIDIN, A. L.; KOVALENKO, K. A.; DYBTESEVB, D. N.; BUKHTIYAROVA, G. A. Removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams by selective sorption on metal organic framework MIL-101. *Mendeleev Communication*, 20, 57-58, 2010.
- NORO, S.; KITAGAWA, S.; AKUTAGAWA, T.; NAKAMURA, T. Coordination Polymers Constructed from Transition Metal Ions and Organic N-containing Heterocyclic Ligands: Crystal Structures and Microporous Properties. *Progress in Polymer Science*, 34, 240-279, 2009.
- OLIVEIRA, E. C. Estudo dos compostos nitrogenados em frações de petróleo. Tese (Doutorado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2004.

OPELT, S.; TÜRK, S.; DIETZSCH, E.; HENSCHL, A.; KASKEL, S.; ELIAS, K. Preparation of Palladium Supported on MOF-5 and its Use as Hydrogen Catalyst. *Catalysis Communications*, 9, 1286-1290, 2008.

PANELLA, B.; HIRSCHER, M.; PÜTTER, H.; MÜLLER, U. Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared. *Advanced Functional Materials*, 16, 520-524, 2006.

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

PARK, H. W.; KIM, J. K.; HONG, G. U.; LEE, Y. J.; CHOI, H. J.; BANG, Y.; SONG, K. I. Catalytic decomposition of 1,3-diphenoxybenzene to monomeric cyclic compounds over palladium catalysts supported on acidic activated carbon aerogels. *Applied Catalysis A: General*, 456, 59-66, 2013.

PARK, H. J.; SUH, M. P. Stepwise and hysteretic sorption of N₂, O₂, CO₂, and H₂ gases in a porous metal-organic framework [Zn₂(BPnDC)₂(bpy)]. *Chemical Community*, 46, 610-612, 2010.

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

PEREIRA, F. A. V. Impregnação de Carvão Ativado para Remoção de Enxofre do Óleo Diesel por Adsorção. Dissertação. Universidade Federal do Paraná. 2011.

PETROBRAS. Portal BR: Óleo diesel. Disponível em: <<http://www.br.com.br>> Acesso em: set. 2013.

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

PRIYANKA, V.; SUBBARAMAIAH, V. C. A.; MALL, I. D. Catalytic oxidation of nitrobenzene by copper loaded activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 125, 284-290, 2014.

PROCONVE, 2012 – Disponível em:

<<http://www.anfavea.com.br/documentos/CARTILHAproconveSPREAD.pdf>> Acesso em: 07/12/2012.

PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M. S.; DUNN, B. C.; EYRING, E. M. Characterization of $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2/\text{Activated Carbon}$ Catalysts for Synthesis of Diethyl Carbonate. *Energy & Fuels*, 16, 182-188, 2002.

QUEIRÓS, Y. G. C. Avaliação de resinas poliméricas no processo de purificação de água contaminada com componentes aromáticos. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

REICHLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22, 135-141, 1986.

REZAEI, F.; WEBLEY, P. Optimum structured adsorbents for gas separation processes. *Chemical Engineering Science*, 64, 5182 – 5191, 2009.

RIZWAN, D.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J.: Synthesis of novel polymer poly (glycidyl methacrylate) incorporated with tetranitrofluorenone for selective removal of neutral nitrogen species from bitumen-derived heavy gas oil. *Fuel Processing Technology*, 106, 483–489, 2013.

ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination Polymer Networks with O- and N- donors: What they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 2127-2157, 2006.

RODRIGUES, M. O. Estudos Espectroscópicos de Materiais Metal-Orgânicos Baseados em Íons Lantanídeos. Tese de doutorado em Química. Universidade Federal de Pernambuco. 2010.

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

ROQUES, N.; MUGNAINI, V.; VECIANA, J. Magnetic and Porous Molecule-Based Materials. In *Functional Metal-Organic Frameworks*:

Gas Storage, Separation and Catalysis. Schroder, M., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, 293, 207, 2010.

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

ROUSELL, J. L. C; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73, 3-14, 2004.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 433, 1984.

SANTOS, A. L.; REIS, R. A.; ROSSA, V.; REIS, M. M.; COSTA, A. L. H.; VELOSO, C.O.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M.; PAREDES, M. L. L.; SILVEIRA, E. B.; CHIARO, S. S. X. Silica-alumina impregnated with cerium, nickel, and molybdenum oxides for adsorption of sulfur and nitrogen compounds from diesel. *Materials Letters*, 83, 158-160, 2012.

SANO, Y.; CHOI, K.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. Effects of nitrogen and refractory sulfur species removal on the deep HDS of gas oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 53, 169-174, 2004.

SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI M.; SERVIDA A.; STORTI G.; CARRA S. Separation of xylenes on Y zeolites. 2. Breakthrough curves and their Interpretation. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 21, 446-451, 1982.

SATTERFIELD, C. N.; PELOSOF, A. A; SHERWOOD, T. K. Mass transfer limitations in a trickle bed reactor. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 15, 226-234, 1969.

SAU, M.; BASAK, K.; MANNA, U.; SANTRA, M.; VERMA, R. P. Effects of nitrogen compounds on hydrocracking reactions. *Catalysis Today*, 109, 112-119, 2005.

SCHLICHTE, K.; KRATZKE, T.; KASKEL, S. Improved Synthesis, Thermal Stability and Catalytic Properties of the Metal Organic

Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. *Microporous Mesoporous Materials*, 73, 81-88, 2004.

SCHMITT, C. R. Adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel em coluna de carvão ativado. Dissertação de mestrado. 118 p. Universidade Federal do Paraná. 2013.

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

SHI, F.; HAMMOUD, M.; THOMPSON, L. T. Selective Adsorption of Dibenzothiophene by Functionalized Metal Organic Framework Sorbents. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 261-265, 2011.

SIAHPOOSH, M.; FATEMI, S.; VATANI, A. Mathematical modeling of single and multi-component adsorption fixed beds to rigorously predict the mass transfer zone and breakthrough curves. *Iran. Journal of Chemical Engineering*, 28, 3, 25-44, 2009.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtos/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista eletrônica de Materiais e Processos*, 32, 26-35, 2008.

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

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

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

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

SRIVASTAVA, A. K.; SAXENA, A.; SHAH, D.; MAHATO, T. H.; SINGH, B.; SHRIVASTAVA, A. R.; GUTCH, P. K.; SHINDE, C. P. Catalytic removal of carbon monoxide over carbon supported palladium catalyt. *Journal of Hazardous Materials* 241-242, 463-417, 2012.

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

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

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

TANABE, K. K.; COHEN, S. M. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks-a progress report. *Chemical Society Reviews*, 40, 498-519, 2011.

TANG, H.; LI, W.; ZHANG, T.; LI, Q.; XING, J.; LIU, H. Improvement in diesel desulfurization capacity by equilibrium isotherms analysis. *Separation and Purification*, 78, 352-356, 2011.

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

TRAKARNPRUK, W.; SEENTRAKOON, B.; PORNTANGJITLIKIT, S. HDS of diesel oils by MOS_2 catalyst prepared by in situ decomposition of ammonium thiomolybdate. *Silpakorn University Science and Technology Journal*, 2, 7-13, 2008.

TURAGA, U. T.; MA, X.; SONG, C. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al_2O_3 - and MCM-41- supported Co-Mo sulfided catalysts. *Catalysis Today*, 86, 265-275, 2003.

VALENCIA, C. A. V. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. 116 p. Dissertação de Mestrado, PUC-RIO, 2007.

XIANG, C.; CHAI, Y.; LIU, Y.; LIU, C. Mutual influences of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of indole over NiMoS/-Al₂O₃ Catalyst. *Journal Fuel Chemical Technology*, 36, 684-690, 2008.

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

XIE, L.; FAVRE-REGUILLON, A. Selective Extraction of Neutral Nitrogen-Containing Compounds from Straight-Run Diesel Feed Using Polymer-Supported Ionic Liquid Moieties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 3973-3977, 2009.

XIE, L.; FAVRE-REGUILLON, A.; WANG, X.; FU, X.; LEMAIRE, M. Selective Adsorption of Neutral Nitrogen Compounds from Fuel Using Ion-Exchange Resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 4849-4853, 2010.

ZHAO, Z.; LI, Z.; LIN, Y. S. Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide on Metal-Organic Framework (MOF-5). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 10015-10020, 2009.

ZHOU, A. N.; MA, X.L.; SONG, C. Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophenic sulfur compounds on carbon materials with different surface properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 4699-4707, 2006.

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

WANG, J.; ZHAO, F.; HU, Y.; ZHAO, R.; LIU, R. Modification of Activated Carbon Fiber by Loading Metals and Their Performance on

SO₂ Removal. Chinese Journal of Chemical Engineering, 14 (4), 478-485, 2006.

WANG, X. S.; MA, S. Q.; YUAN, D. Q.; YOON, J. W.; HWANG, Y. K.; CHANG, J. S.; WANG, X. P.; JORGENSEN, M. R.; CHEN, Y. S.; ZHOU, H. C. A Large Surface Area Boracite Network Topology Porous MOF Constructed from a Conjugated Ligand Exhibiting a High Hydrogen Uptake Capacity. Inorganic Chemistry, 48, 7519–7521, 2009.

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

YANG, H.; CHEN, J.; FAIRBRIDGE, C.; BRIKER, Y.; ZHU, J.; RING, Z. Inhibition of nitrogen compounds on the HDS of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil. Fuel Processing Technology, 85, 1415-1429, 2004.

YANG, H.; CHEN, J.; BRIKER, Y.; SZYNKARCZUK, R.; RING, Z. Effect of nitrogen removal from light cycle oil on the hydrodesulphurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. Catalysis Today, 109, 16-23, 2005.

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

YANG, R.T.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A.J.; YANG, F.H. Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites at Ambient Temperature and Pressure. *Science*, 79, 301, 2003.

YANG, Y. X.; LIU, H. Y.; YING, P. L.; JIANG, Z. X.; LI, C. Selective dibenzothiophene adsorption on modified activated carbons. Carbon, 45, 3042–3044, 2007.

Zhao, H. Highly stable olefin-Cu(I) coordination oligomers and polymers. Chemical Society Reviews, 34, 208-225, 2005.

YOON, J. W.; SEO, Y. K.; HWANG, Y. K. ; CHANG, J. S.; LECLERC, H.; WUTTKE, S.; BAZIN, P.; VIMONT, A.; DATURI, M.; BLOCH, E.; LLEWELLYN, P. L.; SERRE, C.; HORCAJADA, P. ; GRENECHE, J. M.; RODRIGUES, A. E.; FERREY, G. Controlled

Reducibility of a Metal-Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Sites for Preferential Gas Sorption. *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, **5949-5952**, 2010.

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*, 132, 233-239, 2007.

APÊNDICE

APÊNDICE - A

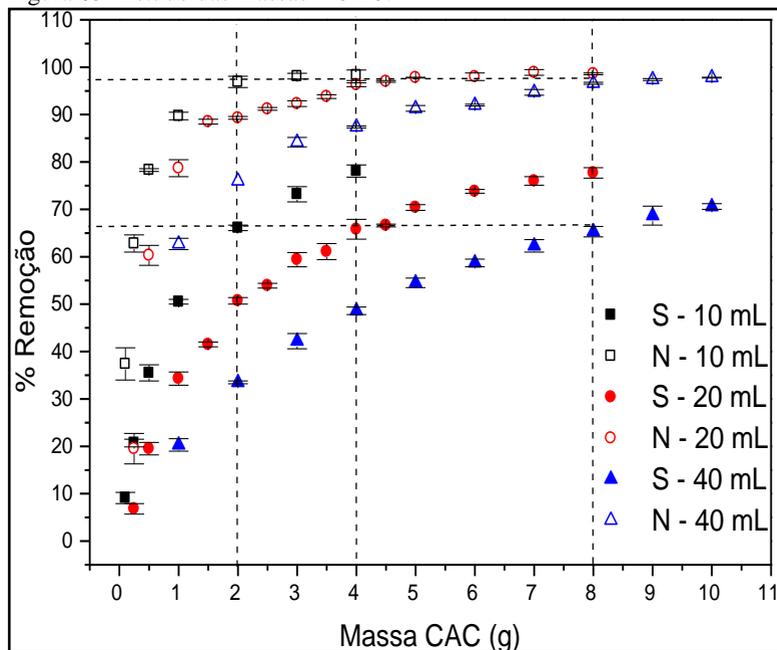
ESTUDO DA RELAÇÃO MASSA DE ADSORVENTE E VOLUME DE ÓLEO DIESEL

Com o intuito de determinar a relação de melhor desempenho entre massa de adsorvente e volume de óleo diesel (S250) foram realizados ensaios com diversas massas para os volumes de 10 mL, 20 mL e 40 mL para os carvões CAC e CuCAC, a temperatura de adsorção foi 40 °C sob agitação de 150 rpm e tempo de contato de 24 h.

Outra avaliação realizada por meio deste ensaio foi a verificação da possibilidade de redução do volume de óleo diesel e da massa de adsorventes mantendo-se a proporção massa de adsorvente e volume óleo diesel, sem modificar o desempenho do processo, ou seja, a verificação de que se mantendo a relação massa/volume a remoção dos contaminantes não sofre alteração. Esta avaliação foi importante, uma vez que se comprovando a não alteração no rendimento, menores volumes de combustível e menor quantidade dos adsorventes poderiam ser aplicados.

Os resultados destes testes na amostra CAC são apresentados na Figura 85.

Figura 85- Estudo das massas – CAC.



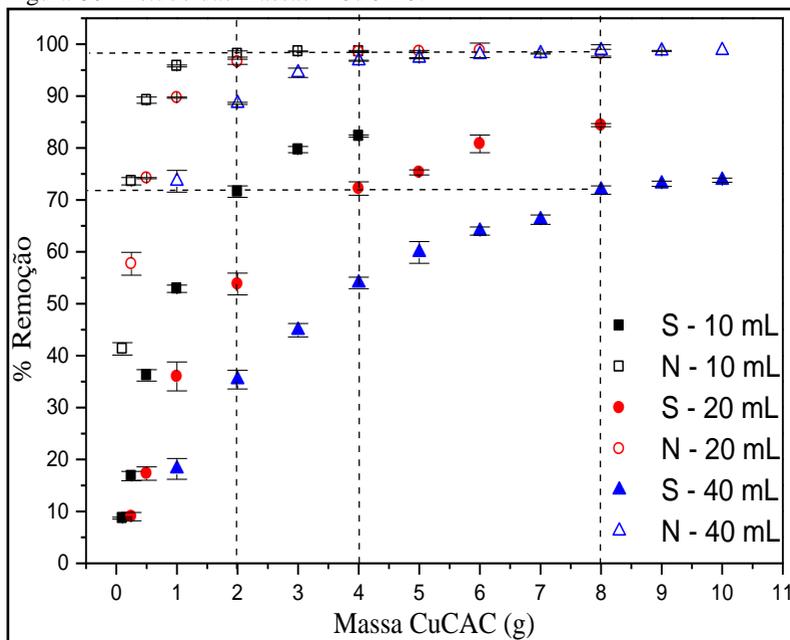
Fonte: a autora, 2014.

Os resultados permitem verificar que o aumento da massa de adsorvente aumenta a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio, e tendem a estabilizar após a adição de determinadas massas.

A análise de diferentes massas de CAC nos volumes de 10, 20 e 40 mL de óleo diesel S250 permitiu avaliar que para as mesmas proporções entre massa e volume (por exemplo: 2 g em 10 mL, 4 g em 20 mL e 8 g em 40 mL) obteve-se as mesmas remoções de enxofre (aproximadamente 66%) e mesmas remoções de nitrogenados (aproximadamente 97%). Devido ao fato de massas maiores do que 2 g de adsorvente em um volume fixo de 10 mL não resultar em volume de diesel adsorvido suficiente para análise após a primeira adsorção, adotou-se esta proporção (2 g em 10 mL) no prosseguimento dos estudos para as adsorções realizadas.

Os resultados do estudo da proporção de massa dos adsorventes no sistema adsorptivo para amostra CuCAC são apresentados na Figura 86

Figura 86– Estudo das massas – CuCAC.



Fonte: a autora, 2014.

A análise dos resultados para CuCAC leva a mesma observação verificada para a amostra CAC, e as mesmas proporções de massa de adsorvente e volume de óleo diesel foram adotadas para os estudos posteriores (2 g em 10 mL, 4 g em 20 mL e 8 g em 40 mL). Os volumes maiores de óleo diesel (40 mL) foram importantes no planejamento experimental da adsorção em série, pois a primeira adsorção necessitou de maior volume para que quantidade suficiente de óleo diesel adsorvido fosse obtida para a segunda adsorção.

Também se observou que a massa de adsorvente influencia diretamente na remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio, ou seja, o aumento na massa de carvão ativado promove também incremento na remoção dos contaminantes. Tal efeito foi verificado no estudo de Ahmad et al. (2014) no qual utilizou-se argila impregnada com zinco na adsorção de compostos de enxofre presentes no óleo diesel, quando a razão óleo:adsorvente foi elevada de 20:0,25 para 20:0,5 ocorreu um aumento na remoção de enxofre 57% para 73%. Segundo os autores, o aumento na dessulfurização verificado com o aumento da massa de

adsorvente pode ser atribuído a maior disponibilidade da área superficial e mais sítios para a complexação π dos compostos sulfurados.