



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

JOSILMA FATIMA FONTANA

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ADSORVENTES PARA A
ADSORÇÃO DE DIBENZOTIOFENO PRESENTE EM ÓLEO
LUBRIFICANTE**

**FLORIANÓPOLIS
2016**

Josilma Fatima Fontana

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ADSORVENTES PARA A
ADSORÇÃO DE DIBENZOTIOFENO PRESENTE EM ÓLEO
LUBRIFICANTE**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientadora: Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Florianópolis
2016

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

Fontana, Josilma Fatima

Modificação superficial de adsorventes para a adsorção de dibenzotiofeno presente em óleo lubrificante / Josilma Fatima Fontana, orientadora Selene M. A. Guelli Ulson de Souza – Florianópolis, SC,

168 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Adsorção, 3. Enxofre, 4. Óleo lubrificante. I. Guelli Ulson de Souza, Selene, M. A. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título

Josilma Fatima Fontana

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ADSORVENTES PARA A
ADSORÇÃO DE DIBENZOTIOFENO PRESENTE EM
ÓLEO LUBRIFICANTE**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Florianópolis, 10 de março de 2016.

Profa. Dra. Cintia Soares
Coordenadora do Curso

Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Orientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adriano da Silva

Profa. Dra. Alessandra Valerio

Profa. Dra. Cíntia Soares

Profa. Dra. Heloísa de Lima Brandão

Prof. Dr. Laércio Ender

Ao meu companheiro de todas as horas, Nilson, que com muito amor, carinho e paciência me incentivou a empenhar-me na busca do meu melhor em todas as etapas desta caminhada.

Aos meus pais, Enio e Nelita e à minha querida irmã, Alícia, pelo amor incondicional, pelo suporte diário e pelo apoio sem limites.

Sem esse amparo, eu não teria alcançado tantas realizações, por isso que vocês têm minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela presença constante em minha vida, pela saúde e paz que me concedeu a todo o momento e pelas bênçãos, inclusive pela conclusão deste estudo, que me permitiu alcançar mais um objetivo em minha vida.

Ao PosENQ pela oportunidade de realizar o doutorado.

Ao MECPETRO – PRH09 pela oportunidade e suporte financeiro, que possibilitou que este trabalho se realizasse.

Aos professores Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Antônio Augusto Ulson de Souza e Tereza Neuma de Castro Dantas, por confiarem em mim ao compartilhar seus conhecimentos, pelas palavras de incentivo, orientação e carinho durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores que gentilmente aceitaram fazer parte da banca examinadora.

Ao Edevilson Silva, secretário da pós-graduação, pela sua grande presteza e profissionalismo.

À Tatiane Schweitzer, secretária do SINMEC, que em momento algum mediu esforços para ajudar nos trâmites da bolsa concedida, materiais necessários para a pesquisa e viagens a congressos junto ao MECPETRO.

Aos amigos do Laboratório de Transferência de Massa e Simulação Numérica de Sistemas Químicos, em especial à Fabíola Hackbarth, Danielle Maass, Diego Todescato, Diego Mayer e Leonardo de Oliveira, por todo o companheirismo, amizade e pela preciosa troca de experiências durante a realização deste trabalho. Guardarei ótimas lembranças de todos os bons momentos que estivemos juntos.

Aos amigos do Laboratório de Tensoativos, em especial a Katherine Carrilho de Oliveira e Rayanna Bezerra pela amizade e apoio nos ensaios realizados na UFRN.

Às bolsistas de iniciação científica, Elaine Fabre e Natália Fontão, pela ajuda e aprendizagem mútua.

Aos meus pais, Enio e Nelita, a minha irmã, Alcília, pelo amor e pela força, fundamentais na minha formação.

Ao Nilson, por seu amor, companheirismo, incentivo, exemplo de perseverança e fonte de minha inspiração.

Enfim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta pesquisa de tese de doutorado.

“Quando penso que cheguei ao meu limite,
descubro que tenho forças para ir além.”

(Ayrton Senna)

RESUMO

Com o intuito de alcançar as metas estabelecidas na remoção de enxofre de óleos lubrificantes, estudos vêm sendo realizados visando aperfeiçoar o processo de purificação de combustíveis através de melhorias de processos tradicionais de hidrotratamento (HDT), bem como o desenvolvimento de novas tecnologias. A presença de compostos orgânicos de enxofre no petróleo e posteriormente nos combustíveis é altamente indesejada, devido aos mais diversos problemas causados, dentre os quais pode-se citar a taxa de corrosão dos equipamentos e tubulações, o envenenamento de catalisadores empregados no tratamento catalítico, além do fato que esses compostos liberarem dióxido de enxofre (SO_2), um dos principais poluentes atmosféricos e responsável pela chuva ácida. Dessa forma, vem sendo dada uma atenção especial aos estudos de processos adsorptivos para a remoção de compostos sulfurados, especialmente devido ao fato que a adsorção pode ser realizada em temperaturas e pressões mais baixas, além de não utilizar hidrogênio. Logo, o desafio dessa abordagem é desenvolver adsorventes com alta capacidade de adsorção para compostos sulfurados. À vista disso, este trabalho pautou-se em estudar a adsorção de enxofre, na forma de dibenzotiofeno (DBT), presente em óleo lubrificante sintético (decahidronaftaleno, DHN), avaliando-se a eficiência do carvão ativado betuminoso (CAB) e do carvão ativado da casca de coco (CAC), nas granulometrias de 10•14 mesh e 20•30 mesh, com e sem modificação superficial. Para a conclusão deste trabalho, foram realizados testes com óleo real. Os resultados demonstraram que os carvões ativados em estudo foram eficientes no que diz respeito a capacidade adsorptiva de DBT. Inicialmente, através do planejamento experimental realizado para CAB e CAC de ambas granulometrias, obteve-se uma melhor capacidade adsorptiva para o CAB e CAC com a granulometria 20•30 mesh. As modificações superficiais realizadas no CAB e no CAC com granulometria 20•30 foram promissoras quando a amostra foi acidificada e calcinada para ambos os carvões em estudo, atingindo resultado superior ao carvão sem tratamento prévio. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para todos os adsorventes estudados. Os estudos das isotermas mostraram que o modelo de Langmuir-Freundlich foi o que melhor descreveu o equilíbrio termodinâmico para as amostras em estudo. Por sua vez, o procedimento numérico para a solução do modelo de transferência de massa demonstrou que o modelo proposto é adequado ao sistema analisado. Por fim, pode-se afirmar que o teste com

óleo naftênico médio obteve resultados satisfatórios em termos de capacidade adsorptiva, sendo, pois, alcançado o objetivo do trabalho em questão: trazer à tona mais uma possibilidade de proporcionar a produção de óleos lubrificantes limpos, com o menor custo possível.

Palavras-chave: enxofre; adsorção; carvão ativado; óleo lubrificante.

ABSTRACT

In order to achieve the goals set in the removal of sulfur from the lubricants oils, studies have been accomplished with the view to meliorate the process of fuel purification through improvements in the traditional hydrotreating process (HDT), as well as the development of new technologies. This happened because of the presence of organic sulfur compounds in the oil that comes into fuel is highly undesirable, due to various problems caused, among which we can mention the rate of equipment corrosion and piping, the poisoning of catalysts used in the treatment catalytic, other than the fact that these compounds releasing sulfur dioxide (SO₂), a major atmospheric pollutant and responsible for acid rain. Thus, it has been given a special attention to study the adsorptive processes which aims to the removal of sulfur compounds. The use of adsorption has advantages, because it can be accomplished at lower temperatures and pressures, besides this process doesn't use hydrogen. Before long, the challenge of this approach is to develop adsorbents with high adsorption capacity for sulfur compounds. Based on this, such task was guided to study the sulfur adsorption, more precisely in dibenzothiophene (DBT) form, that is present in synthetic lubricant oil (decahydronaphthalene, DHN), with the purpose of evaluating the efficiency of activated carbon bituminous (CAB), as well, of the activated carbon that becomes from the coconut shell (CAC), in grit sizes mesh of 10•14 and 20•30, both the surface modified samples as also in those not modified and, to top and aprimate the study, there were done tests using real oil. The obtained results showed that the activated carbon studied was effective in regard to the adsorption capacity of DBT. Initially, through experimental design performed for the CAB and CAC samples from both granulometry, it was realized that the best adsorption capacity becomes from the CAB and the CAC with 20•30 mesh particle size. The superficial changes made in the CAB and in the CAC samples with particle size from 20•30, were promising when the sample was acidified and calcined for both carbon under observation, reaching better results than untreated activated carbon. While, the pseudo-second order of kinetic model shows a better kinetic experimental data for all the adsorbents studied; the analysis of the isotherms demonstrated that the model Langmuir-Freundlich was the best in describing the thermodynamic equilibrium for the samples analyzed. In turn, the numerical procedure for the mass transfer model solution exhibits that the model is appropriate for the analyzed system. Finally, we can say that the test made with medium naphthenic oil

obtained satisfactory results in terms of adsorption capacity, and therefore it was achieved the objective of the task in question: to bring up another possibility of providing the production of clean lubricating oil, with lowest possible activated carbon.

Keywords: Sulfur, Adsorption, activated carbon, lubricant oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Teor de enxofre em frações de petróleos de diferentes tipos	43
Figura 2. Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo com a fração de óleos lubrificantes em destaque	46
Figura3. Frações básicas de refinação e suas aplicações em produtos de petróleo	47
Figura 4. Diagrama esquemático do hidrotratamento de lubrificantes	51
Figura 5. Isotermas de adsorção comumente observadas	60
Figura 6. Curva de ruptura típica de carvão ativado mostrando o movimento da zona de transferência de massa	63
Figura 7. Fluxograma das modificações realizadas nos adsorventes CAB2 e CAC2	73
Figura 8. Cromatograma obtido com a injeção de uma solução padrão de hexano, DHN, THN e DBT	75
Figura 9. Unidade experimental utilizada para o experimento de adsorção em leito fixo	83
Figura 10. Malha unidimensional estruturada fixa	89
Figura 11. Fluxograma da rotina computacional implementada	92
Figura 12. Cromatograma obtido através da injeção da matriz isenta de dibenzotiofeno (cromatograma superior) e cromatograma fortificado com o composto de enxofre (cromatograma inferior)	93
Figura 13. Curva de calibração para a determinação de dibenzotiofeno em decahidronaftaleno	94

Figura 14. Cinética de adsorção para o carvão CAB1. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	100
Figura 15. Cinética de adsorção para o carvão CAB2. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	101
Figura 16. Cinética de adsorção para o carvão CAC1. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	101
Figura 17. Cinética de adsorção para o carvão CAC2. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	102
Figura 18. Gráfico de Pareto para a amostra CAB1	106
Figura 19. Gráfico de Pareto para a amostra CAB2	106
Figura 20. Gráfico de Pareto para a amostra CAC1	107
Figura 21. Gráfico de Pareto para a amostra CAC2	107
Figura 22. Superfície de resposta para a amostra CAB1. Condições operacionais: 55 °C, 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	111
Figura 23. Superfície de resposta para a amostra CAB2. Condições operacionais: 55 °C, 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	112
Figura 24. Superfície de resposta para a amostra CAC1. Condições operacionais: 55 °C, 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	112
Figura 25. Superfície de resposta para a amostra CAC2. Condições operacionais: 55 °C, 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	113
Figura 26. Ajustes de modelos cinéticos obtidos para o carvão ativado betuminoso CAB1 (granulometria 10•14) mesh e CAB2 (granulometria 20•30 mesh). Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	114
Figura 27. Ajustes de modelos cinéticos obtidos para o carvão ativado da casca de coco CAC1 (granulometria 10•14) mesh e CAC2 (granulometria 20•30 mesh). Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	116

Figura 28. Isoterma de adsorção para a amostra CAB2. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	118
Figura 29. Isoterma de adsorção para a amostra CAC2. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	119
Figura 30. Dados experimentais e numéricos para a cinética de adsorção do enxofre em batelada para a amostra CAB2	121
Figura 31. Dados experimentais e numéricos para a cinética de adsorção do enxofre em batelada para a amostra CAC2	122
Figura 32. Cinética de adsorção para os carvões modificados CAB21 a CAB27. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	125
Figura 33. Cinética de adsorção para os carvões modificados CAC21 a CAC27. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	126
Figura 34. Ajuste de modelo cinético obtido para a amostra CAB23. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	128
Figura 35. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC23. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	128
Figura 36. Isoterma de adsorção para a amostra CAB23. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	132
Figura 37. Isoterma de adsorção para a amostra CAC23. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	133
Figura 38. Dados experimentais e numéricos para a cinética de adsorção do enxofre em batelada para a amostra CAB23	135
Figura 39. Dados experimentais e numéricos para a cinética de	

adsorção do enxofre em batelada para a amostra CAC23	135
Figura 40. Curvas de ruptura para a adsorção de DBT pelo adsorvente CAB23. Condições operacionais: $Q = 4,5 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_{\text{coluna}} = 23 \text{ cm}$, $C_o = 2000 \text{ ppm}$, $m_{\text{adsorvente}} = 8,5 \text{ g}$	136
Figura 41. Capacidade adsortiva do ONM obtida para o estudo da massa de adsorvente CAB23. Condições experimentais: tempo = 24 h, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$; Agitação = 200 rpm	139
Figura 42. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB1	155
Figura 43. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB2	155
Figura 44. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB21	155
Figura 45. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB22	156
Figura 46. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB23	156
Figura 47. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB24	156
Figura 48. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB25	157
Figura 49. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB26	157
Figura 50. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB27	157
Figura 51. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC1	158

Figura 52. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC2	158
Figura 53. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC21	158
Figura 54. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC22	159
Figura 55. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC23	159
Figura 56. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC24	159
Figura 57. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC25	160
Figura 58. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC26	160
Figura 59. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC27	160
Figura 60. Valores preditos <i>versus</i> observados para a amostra CAB1	161
Figura 61. Valores preditos <i>versus</i> observados para a amostra CAB2	161
Figura 62. Valores preditos <i>versus</i> observados para a amostra CAC1	162
Figura 63. Valores preditos <i>versus</i> observados para a amostra CAC2	162
Figura 64. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB21. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	163
Figura 65. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB22. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g	

de adsorvente	163
Figura 66. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB24. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	164
Figura 67. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB25. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	164
Figura 68. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB26. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	165
Figura 69. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB27. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	165
Figura 70. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC21. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	166
Figura 71. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC22. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	166
Figura 72. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC24. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	167
Figura 73. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC25. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	167
Figura 74. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC26. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	168
Figura 75. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC27. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química de um petróleo típico	40
Tabela 2. Composição elementar média do petróleo	41
Tabela 3. Representação dos principais compostos orgânicos de enxofre constituintes de petróleo	42
Tabela 4. Compostos sulfurados tipicamente encontrados nas correntes de destilados de petróleo	48
Tabela 5. Desempenho de diferentes adsorventes na adsorção de dibenzotiofeno em diferentes frações de petróleo	54
Tabela 6. Estrutura molecular e principais propriedades físico-químicas do DBT	69
Tabela 7. Estrutura molecular e principais propriedades físico-químicas do DHN	70
Tabela 8. Carvões ativados estudados, respectivas granulometrias, matérias-primas e fabricantes	71
Tabela 9. Níveis assumidos pelas variáveis no planejamento experimental 2 ³	79
Tabela 10. Valores numéricos e codificados das variáveis	80
Tabela 11. Matriz do planejamento fatorial a dois níveis para a remoção de enxofre de óleos lubrificantes	80
Tabela 12. Parâmetros do óleo naftênico médio	84
Tabela 13. Limites de detecção e quantificação para análise de dibenzotiofeno	96
Tabela 14. Recuperações alcançadas para cada concentração avaliada com a aplicação do método analítico	97
Tabela 15. Resultados obtidos para a análise de caracterização	

DSC para as amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2	99
Tabela 161. Propriedades texturais das amostras sem modificação do carvão	99
Tabela 17. Resultados obtidos nos planejamentos experimentais para as amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2	103
Tabela 18. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para CAB1 e CAB2	104
Tabela 19. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para CAC1 e CAC2	105
Tabela 20. Análise de variância dos fatores significativos para as amostras CAB1 e CAB2	109
Tabela 21. Análise de variância dos fatores significativos para as amostras CAC1 e CAC2	109
Tabela 22. Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os carvões CAB1 e CAB2	115
Tabela 23. Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os carvões CAC1 e CAC2	116
Tabela 24. Parâmetros obtidos para a isoterma da amostra CAB2.	118
Tabela 25. Parâmetros obtidos para a isoterma da amostra CAC2.	119
Tabela 26. Parâmetro de transporte obtido para CAB2 e CAC2	121
Tabela 27. Resultados obtidos para a análise de caracterização DSC para as amostras CAB21 a CAB27 e CAC21 a CAC27	123
Tabela 28. Propriedades texturais do CAB23 e CAC23	124
Tabela 29. Capacidade adsortiva máxima experimental obtida para as amostras de carvão ativado CAB2 e CAC2 modificadas ...	126
Tabela 30. Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e	

pseudo-segunda ordem para os carvões CAB21 a CAB27	129
Tabela 31. Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os carvões CAC21 a CAC27	130
Tabela 32. Parâmetros obtidos para a isoterma da amostra CAB23	132
Tabela 33. Parâmetros obtidos para a isoterma da amostra CAC23	133
Tabela 34. Parâmetro de transporte obtido para CAB23 e CAC23.	134
Tabela 35. Parâmetros operacionais e de projeto da coluna de adsorção	138
Tabela 36. Capacidade adsortiva obtida para o ONM	139

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência nacional de vigilância sanitária
ATE	Alto teor de enxofre
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BTE	Baixo teor de enxofre
CA	Carvão ativado
DBT	Dibenzotiofeno
DHN	Decahidronaftaleno
DSC	Calorimetria exploratória de varredura
EDP	Equação diferencial parcial
FID	Detector de ionização em chama
FV	Fonte de variação
GL	Graus de liberdade
GLP	Gás liquefeito de petróleo
HDT	Hidrotratamento
HDS	Hidrodessulfurização
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
LUB	Porcentagem de leite não utilizado
ONM	Óleo naftênico médio
PI	Padrão interno
QM	Quadrado médio
rpm	Velocidade de Agitação
SQ	Soma dos quadrados
THN	Tetrahidronaftaleno
ZTM	Zona de transferência de massa

LISTA DE SÍMBOLOS

ε_A	Porosidade da partícula
ε_e	Porosidade do reator
μ_m	Viscosidade da mistura
ρ_s	Massa específica da fase sólida
τ	Tortuosidade do sólido
A_t	Área total da partícula
C_A	Concentração de adsorbato no interior do poro
C_e	Concentração no equilíbrio
D_A	Difusividade efetiva do adsorbato através do poro
D_{Am}	Difusividade molecular do adsorbato
D_e	Difusividade efetiva através da área total da partícula
$k_{1,ads}$	Constante de adsorção de pseudo-primeira ordem
$k_{2,ads}$	Constante de adsorção de pseudo-segunda ordem
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
N_A	Fluxo mássico do adsorbato
q_{mL}	Capacidade de adsorção de Langmuir
q_{mLF}	Capacidade adsortiva de Langmuir-Freundlich
q_e	Quantidade de adsorbato no equilíbrio
q^*	Quantidade de adsorbato na fase sólida
r_p	Raio da partícula
R	Coefficiente de correlação
R^2	Coefficiente de determinação
s	Desvio padrão
S	Média dos coeficientes
Se	Sensibilidade
t	Tempo de experiência
t_{bp}	Tempo de breakthrough
t_{st}	Tempo estequiométrico
t_f	Tempo final
S	Desvio padrão
V_{bA}	Volume molar

V_{bm}	Volume molar da mistura
V_d	Valor encontrado
V_t	Volume total do banho

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	35
1.1 OBJETIVOS	37
1.1.1 Objetivo Geral.....	37
1.1.2 Objetivos Específicos.....	37
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	39
2.1 PETRÓLEO	39
2.1.1 Composição.....	39
2.1.2 Impurezas encontradas no petróleo.....	40
2.1.2.1 Compostos sulfurados encontrados no petróleo	41
2.1.2.1.1 Problemas causados pelos compostos de enxofre	44
2.1.3 Processo de refino para a obtenção de combustíveis.....	45
2.1.4 Óleos lubrificantes	49
2.1.4.1 Hidrotratamento de óleos lubrificantes	50
2.2 ADSORÇÃO	51
2.2.1 Aspectos gerais do fenômeno de adsorção	52
2.2.2 Adsorventes.....	53
2.2.2.1.1 Características adsorptivas do carvão ativado.....	57
2.2.3 Cinética de adsorção	57
2.2.3.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	57
2.2.3.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	58
2.2.4 Isoterma de adsorção.....	58
2.2.4.1 Isoterma de Langmuir	60
2.2.4.2 Isoterma de Freundlich.....	62
2.2.4.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich	62
2.2.3 Adsorção em leito fixo.....	63
2.3 VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO	64
2.3.1 Parâmetros analíticos de validação	65
2.3.1.1. Seletividade	65
2.3.1.2 Curva de calibração e linearidade	66
2.3.1.3 Sensibilidade	66
2.3.1.4 Limite de detecção e quantificação	66
2.3.1.5 Exatidão (Recuperação)	67
2.3.1.6 Precisão.....	67
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
3.1 ADSORBATO	69

3.2 SOLVENTE	70
3.4 ADSORVENTES	71
3.4.1 Preparo dos adsorventes.....	71
3.4.2 Modificação dos adsorventes.....	71
3.5 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO.....	73
3.5.1 Calorimetria exploratória de varredura.....	73
3.5.2 Área superficial e volume de microporos.....	74
3.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE DBT EM ÓLEOS LUBRIFICANTES SINTÉTICO.....	74
3.6.1 Cromatógrafo gasoso	74
3.6.1.1 Escolha do padrão interno.....	75
3.6.2 Parâmetros utilizados na validação da metodologia analítica	76
3.6.2.1 Seletividade	76
3.6.2.2 Curva de calibração e linearidade	76
3.6.2.3 Sensibilidade	77
3.6.2.4 Limite de detecção e quantificação.....	77
3.6.2.5 Exatidão.....	77
3.6.2.6 Precisão	78
3.7 ENSAIOS EM BATELADA.....	78
3.7.1 Planejamento experimental.....	78
3.7.2 Estudo cinético.....	81
3.7.3 Ajuste de modelo cinético	81
3.7.4 Estudo do equilíbrio de adsorção.....	81
3.7.5 Estudo da modelagem do equilíbrio	82
3.8 ESTUDO DA ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	82
3.9 TESTES EM ÓLEO NAFTÊNICO.....	83
4 MODELAGEM MATEMÁTICA	85
4.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA ADSORÇÃO EM BATELADA.....	85
4.2 PROCEDIMENTO NUMÉRICO.....	88
5. RESULTADO E DISCUSSÃO.....	93
5.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ENXOFRE EM ÓLEOS LUBRIFICANTES	93
5.1.1 Seletividade.....	93

5.1.2	Curva de calibração e linearidade.....	94
5.1.3	Sensibilidade	95
5.1.4	Limite de detecção e quantificação.....	95
5.1.5	Exatidão e precisão	95
5.2	EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA AS AMOSTRAS CAB1, CAB2, CAC1 E CAC2	98
5.2.1	Análises de caracterização	98
5.2.1.1	Calorimetria exploratória de varredura	98
5.2.1.2	Análise textural pelo método BET.....	99
5.2.2	Estudo Cinético	100
5.2.3	Planejamento experimental fatorial 2 ³ para as amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2	102
5.2.4	Ajuste dos dados cinéticos para CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2	114
5.2.5	Isoterma de adsorção e ajuste de modelo para as amostras CAB2 e CAC2.....	117
5.2.6	Modelo de transferência de massa	120
5.3	RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS PARA O CAB E CAC MODIFICADOS	122
5.3.1	Caracterização dos adsorventes modificados	123
5.3.1.1	Calorimetria exploratória de varredura	123
5.3.1.2	Análise textural pelo método BET.....	124
5.3.2	Estudo cinético	125
5.3.3	Ajuste dos dados cinéticos.....	127
5.3.4	Isoterma de adsorção e ajuste de modelo para as amostras CAB23 e CAC23.....	131
5.3.5	Modelo de transferência de massa	134
5.3.6	Adsorção em leito fixo.....	136
5	CONCLUSÃO	141
6.	REFERÊNCIA.....	145
<i>ANEXO A</i>	<i>155</i>
<i>ANEXO B</i>	<i>161</i>
<i>ANEXO C</i>	<i>163</i>

INTRODUÇÃO

Com o objetivo de produzir combustíveis limpos, as refinarias de petróleo têm a necessidade de mudança constante em relação a especificações e qualidade do produto, utilizando as mais avançadas tecnologias de refinação e purificação, seja por melhoria das tecnologias antigas ou desenvolvimento de novas tecnologias (BABICH; MOULIJN, 2003; DHARASKAR et al., 2014; KUMAGAI; ISHIZAWA; TOIDA, 2010; LONG et al., 2014; SHAFI; HUTCHINGS, 2000).

Além das questões ambientais, a remoção de enxofre da matéria-prima do petróleo é uma variável importante, pois está associada com problemas envolvidos no armazenamento, processamento, transporte e qualidade do produto final e também porque o enxofre é corrosivo e inibe o desempenho no produto final (CECILIA et al., 2009; SANTELLI et al., 2008). Consequentemente, as refinarias têm melhorado os processos de dessulfurização para remover de forma eficiente enxofre, convertendo, assim, este tema em uma importante área de investigação (GIRGIS; GATES, 1991; SPEIGHT, J. G., 1991)

Óleos pesados, geralmente contêm quantidades significativas de enxofre ligado organicamente, variando geralmente 0,05-5,0 % em massa. Em geral, a distribuição de enxofre ligado organicamente em óleo bruto é de tal modo que a proporção de enxofre aumenta com o ponto de ebulição da fração do destilado (MARCELIS et al., 2003).

Os processos de hidrotreatamento (HDT), que incluem a hidrodessulfurização (HDS), são muito eficientes para a remoção de certos tipos de compostos sulfurados, tais como tióis (mercaptanas) e sulfetos; no entanto, compostos heterocíclicos contendo enxofre são refratários a HDS (MA et al., 1995; MA; SAKANISHI; MOCHIDA, 1994; QU et al., 2007). Nesse processo de refino de petróleo, os compostos orgânicos de enxofre da alimentação reagem com o hidrogênio e são convertidos a sulfeto de hidrogênio e hidrocarbonetos dessulfurizados. Essa técnica é mais utilizada nas indústrias petroquímicas; entretanto, é em geral dispendiosa, pois utiliza catalisadores sofisticados, elevada temperatura e pressão, além de um elevado consumo de hidrogênio, fazendo com que tenha um custo do capital técnico e operação muito alto (BORDOLOI et al., 2014; SONG, 2003).

O desenvolvimento de uma técnica de dessulfurização alternativa para a remoção eficiente de dibenzotiofeno (DBT) a baixo custo a partir

de hidrocarbonetos líquidos é, portanto, extremamente necessário (FERREIRA et al., 2014).

A adsorção utilizando materiais porosos é uma técnica promissora e atraente para a remoção de compostos de enxofre e a seleção de adsorventes efetivos tem recebido destaque (MA; SUN; SONG, 2002; SANO et al., 2004). Comparada com o processo de dessulfurização, a adsorção de compostos parece ser muito promissora no que diz respeito ao consumo de energia e o enxofre pode ser removido para um nível muito baixo (JIANG et al., 2005). Diferentes tipos de adsorventes, tais como óxidos de metal mistos, carvão ativado, argila, zeólitas e materiais mesoporosos foram amplamente estudados para a remoção de compostos de enxofre no petróleo (JIANG et al., 2005).

Os carvões ativados têm uma elevada capacidade de adsorção para alguns compostos inorgânicos e orgânicos devido à grande área superficial, elevada atração química e física adsorvente-adsorbato e a resistência à difusão de partículas é minimizada no que diz respeito às dimensões das moléculas a serem adsorvidas (BAGREEV et al., 2004).

Madeira, carvão, lignite, alcatrão, casca de coco e turfa são algumas das matérias-primas atualmente utilizadas para a fabricação de carvão ativado (JOHNS; MARSHALL; TOLES, 1999; LIMA, 2008). Há vários trabalhos publicados que investigam o uso de carvão ativado para a remoção de enxofre a partir de hidrocarbonetos líquidos (.

Este trabalho tem como principal objetivo investigar o processo de adsorção de enxofre, na forma de dibenzotiofeno (DBT) por carvão ativado betuminoso e de casca de coco com e sem modificação superficial, visando seu potencial de utilização no tratamento de óleo lubrificante sintético (decahidronaftaleno, DHN), sendo este estudo ainda pouco explorado. A adsorção dos carvões ativados foi avaliada em batelada e em coluna de leito fixo. Para descrever as cinéticas, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich serão os modelos utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção.

Ao final do trabalho, após as otimizações realizadas com o óleo lubrificante sintético, realizou-se ensaios utilizando óleo naftênico básico, cedido pela Petrobras, com o intuito de testar as otimizações realizadas em batelada. A validação da metodologia foi utilizada para garantir a reprodutibilidade nos resultados.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar a capacidade adsorviva de enxofre, na forma de dibenzotiofeno, do óleo lubrificante sintético, decahidronaftaleno, utilizando os adsorventes, carvão ativado betuminoso e carvão ativado da casca de coco, com e sem modificação superficial.

1.1.2 Objetivos Específicos

- 1) validação de metodologia analítica por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama para a quantificação de dibenzotiofeno presente em óleo lubrificante sintético;
- 2) modificação do carvão ativado e posterior estudo da capacidade adsorviva;
- 3) determinação da influência dos parâmetros experimentais: temperatura, agitação e massa de adsorvente, através de planejamento experimental;
- 4) estudo das cinéticas de adsorção em batelada para os adsorventes em estudo.
- 5) determinação do tempo de equilíbrio dos adsorventes estudados;
- 6) ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- 7) obtenção de isoterma de adsorção em batelada;
- 8) ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich;
- 9) modelagem matemática de adsorção em batelada;
- 10) realização de experimento em coluna de leito fixo obtendo a curva de ruptura;
- 11) teste em óleo real.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO

O petróleo, riqueza natural finita e não renovável, modelou a base técnica do mundo atual e influenciou diretamente na estruturação da civilização hoje existente. Há registros da participação do petróleo na vida do homem desde os tempos bíblicos, sendo ele utilizado nas embarcações e na construção civil pelos fenícios e egípcios, neste último, na forma de asfalto e de betume, enquanto que os gregos e romanos dele lançaram mão para fins bélicos (LIMA, 2008; NETO; COSTA, 2007; THOMAS, 2001).

No que concerne ao panorama brasileiro, tem-se que o monopólio estatal do petróleo brasileiro foi concedido durante o governo do Presidente Getúlio Vargas, em 1953, à Petrobrás, que deu a guinada inicial nas pesquisas de óleos nacionais. Desde sua criação, a Petrobras descobriu petróleo nos estados do Amazonas, Pará, Maranhão, Ceará, Rio Grande do Norte, Alagoas, Sergipe, Bahia, Espírito Santo, Rio de Janeiro, Paraná, São Paulo e Santa Catarina, o que abriu espaço para os investimentos cada vez maiores nas pesquisas relacionadas ao petróleo, principalmente no viés da sustentabilidade (LIMA, 2008).

2.1.1 Composição

O petróleo, do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), aparentemente uma substância homogênea, é, no entanto, uma mistura complexa de hidrocarbonetos com uma quantidade bastante significativa de isômeros, apresentando coloração que varia de castanho escuro até o negro (FARAH, 2012; SARAVANABHAVAN et al., 2007). A origem mista desta matriz torna mais difícil todas as etapas de extração, isolamento e caracterização dos compostos que a constituem.

Outrossim, esta substância apresenta em sua composição frações sólidas, líquidas e gasosas cujas características variam grandemente de acordo com o campo produtor. A passagem de um estado físico para outro se dá nas imediações da temperatura em que se formam os primeiros cristais de parafina (FARAH, 2012). A fração líquida é denominada de óleo cru e é formada basicamente por moléculas constituídas por átomos de carbono e de hidrogênio, os hidrocarbonetos.

As diferentes famílias de hidrocarbonetos presentes no petróleo apresentam propriedades bem distintas entre si, o que reflete sobre suas características, as quais variam de acordo com o tipo de hidrocarboneto predominante – parafínicos, naftênicos ou aromáticos (FARAH, 2012). Com base nisso, tem-se que esta substância pode originar desde óleos muito fluidos e claros com grandes proporções de destilados leves, como também óleos muito viscosos e escuros, com grandes proporções de destilados pesados (FARAH, 2012). Na Tabela 1 encontra-se a composição química de um petróleo típico, segundo Thomas (2001):

Tabela 1. Composição química de um petróleo típico.

Elemento	Quantidade em %
Parafinas normais	14
Parafinas ramificadas	16
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30
Aromáticos	30
Resinas e asfaltenos	10

Fonte: Thomas, (2001).

2.1.2 Impurezas encontradas no petróleo

Além dos hidrocarbonetos, o óleo cru apresenta compostos oxigenados, compostos nitrogenados, compostos sulfurados, metais pesados e impurezas em menor proporção. Os compostos supracitados se encontram no petróleo em proporções muito variáveis, pois sua composição se modifica de acordo com a formação geológica e a natureza da matéria orgânica que lhe deu origem. A natureza complexa do petróleo, portanto, é resultado de mais de 1.200 (mil e duzentas) combinações diferentes de hidrocarbonetos (THOMAS, 2001). Apesar dessas diferenças em suas características físicas, sua composição elementar varia pouco (Tabela 2) o que pode parecer contraditório.

A elevada proporção de carbono e de hidrogênio em relação aos outros constituintes do petróleo alcança mais de 90% de sua composição. Como já referido, os outros elementos presentes nessa substância aparecem sob a forma de compostos orgânicos e, em alguns casos, compostos organometálicos (FARAH, 2012). Ademais, o enxofre pode estar presente também na forma inorgânica como gás sulfídrico (H_2S) ou como enxofre elementar (S^0), enquanto que os metais podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos.

Tabela 2. Composição elementar média do petróleo.

Elemento	Porcentagem mássica
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	11,0 a 14,0
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,5
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	0,3

Fonte: Speight (2001).

No que se refere ao teor de contaminantes, tem-se que este é maior nas frações mais pesadas do petróleo do que nas mais leves, havendo a necessidade de processamentos adicionais para a remoção dos mesmos (FARAH, 2012). A presença de impurezas influencia diretamente nas características físico-químicas do produto final, dentre as quais pode-se destacar a diminuição da estabilidade e/ou a descoloração do combustível durante a estocagem. Por outro lado, a presença desses compostos pode causar envenenamento de catalisadores, assim como a corrosão de equipamentos, nas etapas subsequentes ao refino.

2.1.2.1 Compostos sulfurados encontrados no petróleo

O enxofre é o terceiro átomo mais abundante do petróleo (THOMAS, 2001). De acordo com estudos realizados por Ma, Sakanishi e Mochida (1994), mais de 60 tipos de compostos de enxofre foram encontrados em amostras de petróleo convencional. Tissot e Welte (1978), por sua vez, referem-se a cerca de 500 amostras analisadas pelo Instituto Francês de Petróleo e pelo U.S. Bureau of Mines em que o teor médio de enxofre foi 0,65 % em massa, com valores mínimos e máximos de 0,02 % e 4,0 % em massa, respectivamente. O enxofre ocorre no petróleo das seguintes formas (Tabela 3): mercaptanos, sulfetos, polissulfetos, enxofre em anéis – benzotiofeno e derivados, moléculas policíclicas contendo ainda N e O, gás sulfídrico e enxofre elementar, sendo este último mais raro (FARAH, 2012).

Tabela 3. Representação dos principais compostos orgânicos de enxofre constituintes de petróleo.

Classificação	Efeito
Sulfeto de hidrogênio	Odor desagradável
Mercaptanos ou tioálcoois	Odor desagradável, reduzem a octanagem e a estabilidade e causam corrosão
Sulfetos ou tioésteres	Reduzem a octanagem
Dissulfetos	Reduzem a octanagem e a estabilidade
Polissulfetos	Reduzem a octanagem, a estabilidade e causam corrosão
Tiofenóis	Reduzem a estabilidade
Sulfetos cíclicos	
Tiofeno	
Benzotiofeno ou tionafteno	Reduzem a estabilidade e a octanagem e causam corrosão
Dibenzotiofeno	
Naftobenzotiofeno	

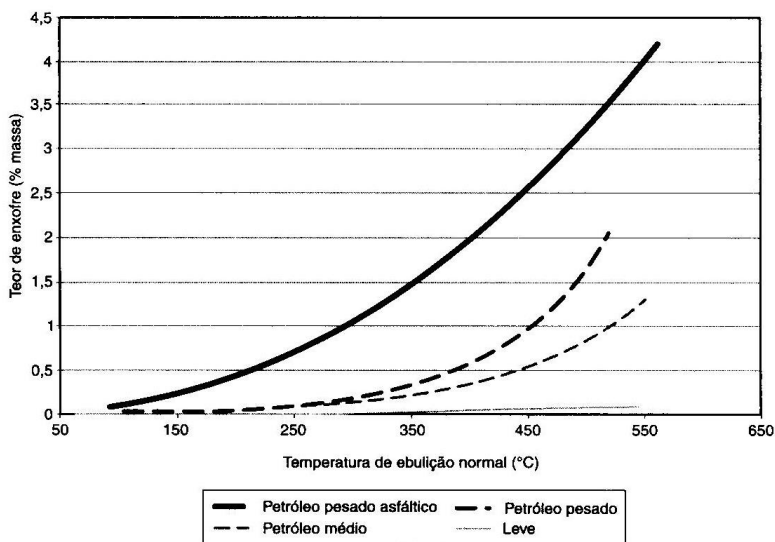
Fonte: MA, SAKANISHI, MOCHIDA (1994); ROZANSKA (2002); SPEIGHT (2001); MACAUD et al. (2000).

O teor de enxofre total do petróleo é um excelente indicativo do tratamento necessário aos derivados. De forma geral, quanto mais pesado for o petróleo, maior será o seu teor de enxofre. Deve ficar claro, entretanto, que há exceções, como no caso de alguns petróleos brasileiros (Figura 1). Assim, eventualmente, algumas frações médias podem apresentar maior teor de enxofre do que as pesadas devido à decomposição de compostos sulfurados de maior ponto de ebulição

durante o processo de destilação(SPEIGHT, J. G. , 2001). Os petróleos são classificados, de acordo com seu teor de enxofre, em:

- petróleo com alto teor de enxofre (ATE), se maior que 1 % em massa;
- petróleo com baixo teor de enxofre (BTE), se menor que 1 % em massa.

Figura 1. Teor de enxofre em frações de petróleos de diferentes tipos.



Fonte: FARAH (FARAH, 2012).

Com a crescente preocupação da sociedade em preservar o meio ambiente, os governos passaram a adotar medidas de contenção de emissão de poluentes gerados pelas indústrias ao longo dos anos. No Brasil, o limite estipulado para o óleo diesel é de 10 mg Kg^{-1} segundo a resolução ANP 65/2011. Para a gasolina tipo C o limite é de 50 mg Kg^{-1} de enxofre, conforme a resolução 30/2015, e, para o óleo lubrificante teores inferiores a 10% em massa, segundo a resolução ANP 10/2007.

Como os óleos lubrificantes provêm de frações mais pesadas, os compostos sulfurados presentes neles possuem uma maior complexidade e são difíceis de decompor na temperatura de destilação (SONG, 2003).

Dentre os compostos sulfurados orgânicos, os mais importantes são os alquilmercaptanos, que se concentram nos produtos do petróleo, da faixa do GLP ao querosene. Nas frações mais pesadas, o enxofre normalmente se faz presente na forma de mercaptanos aromáticos, tiofenos e benzotiofenos. Além disso, parte desses compostos sulfurados orgânicos se transformam por craqueamento em hidrocarbonetos mais leves, H_2S e mercaptanos (FARAH, 2012).

Com base no exposto, é possível afirmar que o H_2S e o enxofre elementar são os responsáveis pela corrosividade presente nos produtos provenientes do petróleo. Os compostos que apresentam enxofre, também chamados sulfurados, são, em muitos casos, venenos de catalisadores de processos de transformação. São, então, compostos tóxicos e, por combustão produzem SO_2 e SO_3 , gases poluentes da atmosfera, os quais, em meio aquoso, formam H_2SO_3 e H_2SO_4 , ou seja, compostos corrosivos (FARAH, 2012).

2.1.2.1.1 Problemas causados pelos compostos de enxofre

A presença de compostos de enxofre no petróleo é altamente indesejada, já que podem causar inúmeros problemas, nos mais diversos planos, tais como:

- com relação às refinarias: causam aumento da taxa de corrosão de equipamentos e tubulações e envenenamento de catalisadores empregados no tratamento catalítico;

- nos motores de combustão interna: promovem a corrosão de peças metálicas constituintes do motor, diminuem a resistência dos óleos lubrificantes à oxidação e, quando presentes em concentrações relativamente altas, aumentam a deposição de sólidos nas partes internas dos motores (RIAZI; NASIMI; ROOMI, 1999);

- no meio ambiente: a combustão desses compostos libera dióxido de enxofre (SO_2), um dos principais poluentes atmosféricos e responsável pelas chuvas ácidas (ALVES; MESQUITA; GIRIO, 1999; DENOME; OLSON; YOUNG, 1993). Isso porque o dióxido de enxofre, juntamente com o trióxido de enxofre (SO_3), reage com o vapor d'água presente na atmosfera, gerando os ácidos sulfurosos e sulfúrico, respectivamente, e estes são precipitados junto à água das chuvas, fazendo surgir o que conhecemos de "chuva ácida", que causa a acidificação dos solos, a corrosão de superfícies metálicas, dentre outras consequências.

- Ao homem: o dióxido de enxofre, produzido na combustão desses compostos, torna-se nocivo ao homem quando em concentrações superiores a 100 mg L^{-1} , já que provoca a dilatação das membranas mucosas e espasmos dos músculos dos brônquios (ALVES et al., 1999).

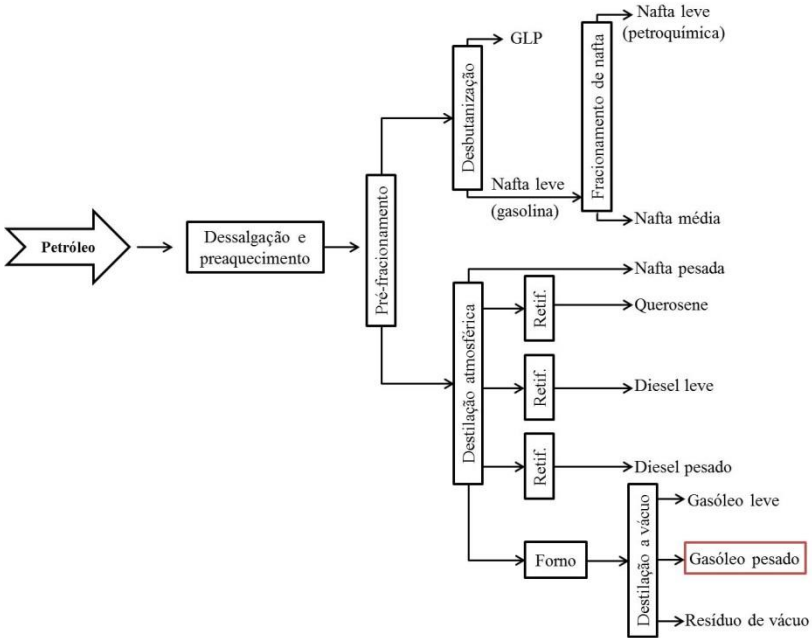
2.1.3 Processo de refino para a obtenção de combustíveis

Sabe-se que a destilação é um processo físico de separação baseado na diferença de temperaturas de ebulição entre compostos coexistentes numa mistura líquida (ABADIE, 2002). Já foi mencionado também que os hidrocarbonetos são moléculas de carbono e hidrogênio que constituem o petróleo na forma líquida. Estes, por sua vez, têm suas temperaturas de ebulição aumentadas, gradativamente, de acordo com o aumento de suas massas molares.

Assim, a destilação só tem início a partir do momento em que a substância atinge seu ponto de ebulição. Este processo se inicia com a operação de pré-aquecimento e dessalgação, em que a maior parte da água emulsionada e os sais nela dissolvidos são removidos.

Após a dessalgação, o petróleo segue para a torre de pré-fracionamento, onde se separa o gás combustível, o GLP e a nafta leve, que constituem a parte leve do petróleo. Esses produtos seguem para a torre desbutanizadora, onde são separados, sendo que a nafta pode ser fracionada em duas ou mais vezes. O petróleo pré-fracionado, produto de fundo da torre de pré-fracionamento, é aquecido a uma temperatura mais elevada para que possa ser separada a nafta pesada, o querosene e os gasóleos atmosféricos leves e pesados, também denominados diesel, com cerca de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ de ponto final de ebulição. Os cortes de querosene e de gasóleos atmosféricos são retificados para acerto do ponto de fulgor. O resíduo dessa torre, denominado resíduo atmosférico, segue, então, para a torre a vácuo, a qual opera a pressão subatmosférica para permitir a separação das frações pesadas, gasóleo leve e pesado de vácuo, tendo-se como produto de fundo o resíduo de vácuo, conforme Figura 2 (FARAH, 2012).

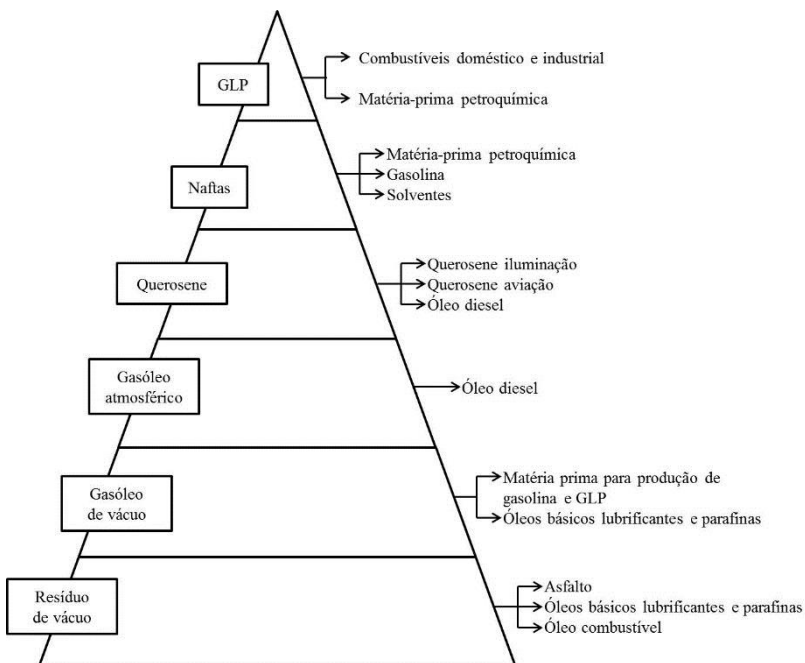
Figura 2. Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica e a vácuo com a fração de óleos lubrificantes em destaque.



Fonte FARAH (2012).

A destilação de petróleo é um processo físico que separa os constituintes de acordo com os seus pontos de ebulição, obtendo-se frações mostradas na Figura 3 com suas possíveis destilações.

Figura 3. Frações básicas de refinação e suas aplicações em produtos de petróleo.



Fonte: FARAH, (2012).

Na Tabela 4 estão relacionados os compostos de enxofre encontrados no petróleo, assim como as frações de refino e os produtos após o tratamento final (SONG, 2003). Dentre os compostos de enxofre relacionados, destacam-se, na última linha da tabela, os compostos encontrados nos óleos lubrificantes.

Tabela 4. Compostos sulfurados tipicamente encontrados nas correntes de destilados de petróleo.

Composto de enxofre	Fração de refino	Combustível correspondente
mercaptanos, sulfetos, dissulfetos, tiofeno e seus derivados alquilados, benzotiofeno	nafta de destilação; nafta de FCC; nafta de coque	gasolina (faixa de ebulição: 25-250 °C)
mercaptanos, benzotiofeno; benzotiofenos alquilados	querosene, nafta pesada, intermediário	combustível de aviação (faixa de ebulição: 130-300 °C)
benzotiofenos alquilados; dibenzotiofeno; alquilados	destilado intermediário, destilado pesado de FCC, gasóleo de coque	óleo diesel (faixa de ebulição: 160-380 °C)
compostos sulfurados com três anéis policíclicos ou mais, incluindo dibenzotiofeno, benzotiofeno, fenantro [4,5-b,c,d] tiofeno e seus derivados alquilados e naftotiofenos	gasóleo pesado, gasóleo de vácuo e resíduos de destilação	óleos lubrificantes (óleos não-rodoviários e óleos pesados)

Fonte: SONG (2003).

2.1.4 Óleos lubrificantes

Com base no estudo realizado acerca do petróleo, ao se tratar dos produtos provenientes dele, não se pode deixar de falar dos óleos lubrificantes, largamente utilizados.

Os óleos lubrificantes são frações, compreendidas na faixa do gasóleo, obtidas em condições rigorosas de refinação e sujeitas a tratamentos específicos de modo a melhorar a qualidade do produto final (ABADIE, 2002).

Devido a necessidade de tipos de lubrificantes acabados, adequados a cada tipo de lubrificação e, também, à impossibilidade de as refinarias fabricarem cada tipo específico, a solução encontrada foi a produção de óleos lubrificantes básicos de diferentes faixas de viscosidade. Esses cortes, quando combinados adequadamente entre si e aditivados, podem cobrir uma gama de aplicações para os óleos lubrificantes acabados, resolvendo, dessa maneira, o impasse criado (ABADIE, 2002).

Conforme a base do petróleo que originou os óleos básicos, pode-se ter lubrificantes de características parafínicas ou naftênicas. Desse modo, os óleos de origem naftênica possuem, como principais características, baixos pontos de fluidez, baixos índices de viscosidade e um elevado poder de solvência. Essas características permitem sua utilização na formulação de óleos de lavagem, óleos para compressores frigoríficos e óleos para lubrificação em condições de baixas temperaturas (ABADIE, 2002).

Os óleos de origem parafínica, por sua vez, normalmente são de excelente qualidade e possuem um alto índice de viscosidade, embora tenham um alto ponto de fluidez e um baixo poder de solvência, quando comparados com os óleos naftênicos. Esses óleos são indicados, principalmente, para a formulação de lubrificantes para motores à combustão, óleos para sistemas hidráulicos, engrenagens, dentre outros. Enfim, são óleos para trabalhos em condições severas (altas temperaturas e altas pressões) (ABADIE, 2002).

Nesse mesmo sentido, segundo Araujo (2006) apud Moreira (2010), os processos de produção de óleos básicos têm a finalidade de gerar produtos com as seguintes características:

- faixas determinadas de viscosidade e ponto de fulgor, de forma que seja possível atender as demandas mais variadas de aplicações;
- ausência de frações asfálticas, as quais tendem a formar resíduos nas altas temperaturas encontradas, principalmente, em aplicações automotivas;

- alto índice de viscosidade para que o filme lubrificante seja mantido a despeito de variações de temperatura;
- baixo ponto de fluidez, de modo a permitir o escoamento para as partes a serem lubrificadas, principalmente, nas condições de partida de equipamentos;
- ausência de impurezas responsáveis pela corrosividade, escurecimento, odor, baixa estabilidade e toxidez;
- composição e desempenho uniforme;

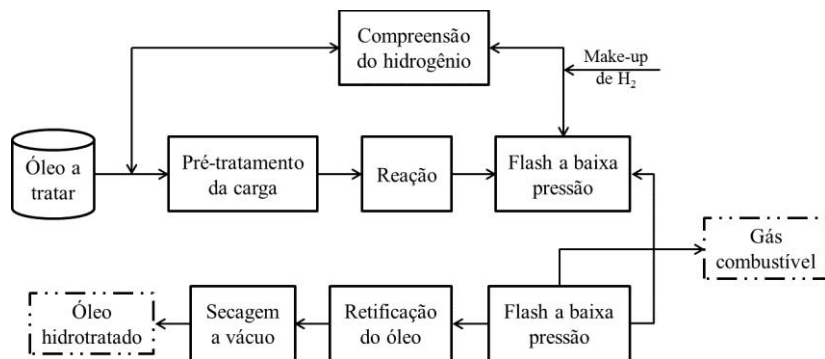
Por fim, cumpre ressaltar que para que os óleos básicos tenham suas propriedades compatíveis com as de um lubrificante acabado, devem ser submetidos a várias etapas de refino: destilação atmosférica e a vácuo, desasfaltação, desaromatização, desparafinação e hidroacabamento (ABADIE, 2002).

2.1.4.1 Hidrotratamento de óleos lubrificantes

O processo de HDT é descrito para óleos lubrificantes básicos desaromatizados e desparafinados. Este processo utiliza a hidrogenação catalítica cuja finalidade é eliminar compostos indesejáveis. A presença dos compostos indesejáveis: nitrogênio, oxigênio e enxofre, bem como compostos com dupla ligação, causam uma rápida deterioração deste óleo, com conseqüente alteração de suas propriedades. As vantagens ligadas a este processo são: melhor aproveitamento de frações pesadas de petróleo, melhoria da qualidade do produto e a proteção ambiental, proporcionada devido à remoção de poluentes como o enxofre (ABADIE, 2002).

As condições operacionais das unidades de hidrotratamento variam dependendo do tipo de carga e do grau de hidrotratamento desejado. A faixa de temperatura do reator principal situa-se entre 250 e 400 °C e os níveis de pressão podem variar de 15 a até 100 vezes a pressão atmosférica. A Figura 4 mostra o diagrama esquemático do hidrotratamento de lubrificantes.

Figura 4. Diagrama esquemático do hidrotratamento de lubrificantes.



Fonte: ABADIE (2002).

Apesar de todos os custos envolvidos, o processo de hidrotratamento vem ganhando força, sobretudo em função das novas exigências ambientais.

Na classe dos produtos não energéticos destacam-se, dentre outros, os óleos básicos lubrificantes, que podem ser obtidos por duas rotas diferentes: solvente e hidrorrefino. O presente trabalho se detém à rota de hidrorrefino, pois os óleos lubrificantes naftênicos, provenientes do gasóleo pesado, são produzidos por esse processo e ao tratamento do óleo básico com adsorventes, que é o foco deste estudo.

2.2 ADSORÇÃO

Há mais de um século o estudo da difusão de gases e líquidos em sólidos vem sendo realizado. Porém, nos últimos 20 anos é que a dinâmica de adsorção e difusão de líquidos em meios porosos despertou um enorme interesse (BAJPAI; RAJPOOT, 1999; BOULICAUT; BRANDANI; RUTHVEN, 1998; DABROWSKI, 2001; OLIVEIRA, 2015; SUN; TALU; SHAH, 1996). O fenômeno da adsorção depende muito das características do sólido que será usado como adsorvente. Um bom adsorvente deve ter uma área específica alta e isso só pode ser encontrado em sólidos altamente porosos.

2.2.1 Aspectos gerais do fenômeno de adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente (em uma fase gasosa ou líquida) é transferido para a superfície da fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorbatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente. Portanto, é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são seletivamente transferidos para a superfície de um sólido. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 2001). A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosos.

Nas palavras de Letterman (1999), a adsorção de moléculas pode ser representada como uma equação química (Equação 1), isto é:



onde A é o adsorbato, B é o adsorvente e $A \cdot B$ representa o complexo adsorbato/adsorvente.

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças químicas como ligação de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de dispersão-repulsão (também chamadas de forças de van der Waals ou London (RUTHVEN, 1984).

Quando as moléculas de adsorbato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas.

Como consequência das diferentes forças de interações possíveis no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção (TREYBAL, 1988). No entanto, em certas ocasiões, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (CHEREMISINIFF; ELLERBUSCH, 1978), sendo que na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (FOUST, 1982).

2.2.2 Adsorventes

A demanda por processos de baixo custo e com um maior controle de impacto ambiental deu um impulso na aplicação da adsorção. Dentre as principais classes de adsorventes, pode-se citar: alumina ativada, carvão ativado, resina polimérica, sílica-gel e zeólita. Estes adsorventes tiveram um grande desenvolvimento, principalmente em relação as novas técnicas de tratamento de superfície e métodos de classificação, resultando em um controle preciso das partículas e distribuição do tamanho dos poros. A Tabela 5 apresenta um levantamento bibliográfico de pesquisas desenvolvidas com adsorventes para a adsorção de dibenzotiofeno em diferentes frações de petróleo.

Neste trabalho será utilizado o carvão ativado como adsorvente, sendo assim, será melhor detalhado a seguir.

Tabela 5. Desempenho de diferentes adsorventes na adsorção de dibenzotiofeno em diferentes frações de petróleo.

Adsorvente	Fração de petróleo	Capacidade de adsorção mg g⁻¹	Referência
CA	Diesel sintético	66,33	(HAN; LIN; ZHENG, 2014)
CA + ZrO ₂	Diesel sintético	8,66	(XIONG; YAN; MEI, 2010)
CA + 900 °C + H ₂ SO ₄	Diesel sintético	47,1	(YANG et al., 2007)
CA + Al(NO ₃) ₃ 2,5%	Combustível sintético	14,19	(GANIYU et al., 2016)
CA	Combustível	8,6	(SALEH; DANMALIKI, 2016)
Alumina	Óleo sintético	17,5	(SRIVASTAV; SRIVASTAVA, 2009)
CA + 900°C + Cu ⁺	Óleo sintético	19,0	(MOOSAVI; DASTGHEIB; KARIMZADEH, 2012)
CA	Óleo lubrificante	49,26	(MENDONÇA, 2011)
CA + 900 °C + HNO ₃	Diesel sintético	1,22	(DANMALIKI; SALEH, 2016)
Fe ₃ O ₄ @-SiO ₂ @MIPs	Combustível sintético	21,15	(LI et al., 2012)
CA	Diesel sintético	46,43	(KIM et al., 2006)
CA + ZnCl ₂	Diesel sintético	42,56	(BAMUFLEH, 2009)
PdCl ₂ /PMB-40 ¹	Diesel sintético	25,97	(XIA et al., 2016)
TiO ₂ /SBA-15 10%	Diesel sintético	19,3	(REN et al., 2016)
CMK-3	Combustível sintético	17,04	(SHI; ZHANG; LIU, 2015)

CA = Carvão ativado.

2.2.2.1 Propriedades do carvão ativado

Os carvões, propriamente ditos, pertencem a uma classe importante de materiais, conhecida como carvão ativado (CA), tendo larga aplicação através de sua reconhecida produção mundial, de aproximadamente 400.000 ton/ano (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998). O carvão ativado é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador. Na área de tratamento de efluentes é usado na adsorção em fase líquida e na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999).

A princípio qualquer material com alto teor de carbono, denominado agente precursor, pode ser transformado em CA. Pode-se citar, por exemplo, as cascas de coco, os carvões minerais (antracita, betume, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo, etc. Atualmente são utilizados como agentes precursores os caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêssego, azeitonas e ossos de animais. Em torno de 1/3 da produção mundial de CA é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa. No Brasil, para sua produção, emprega-se, em grande proporção, madeira, carvão betuminoso, osso e casca de coco.

Com base no exposto, tem-se que os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma monocristalina, não grafitica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão passa a apresentar uma porosidade interna comparável à uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade, por sua vez, é classificada segundo seu tamanho em macro, meso e microporosidade.

A característica incomparável do carvão está na sua larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde ocorrerá a maior parte do processo de adsorção. Salienta-se, pois, que o tamanho e a forma dos poros também influenciam diretamente na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

No que tange a sua produção, esclarece-se que, uma vez obtida a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para o desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800 °C, enquanto que a ativação é realizada com gases oxidantes em

temperaturas de 800 a 900 °C. A área superficial específica varia de 100 a 2000 m² g⁻¹, o que favorece significativamente suas propriedades de adsorção.

Os carvões ativados podem ser preparados ou manufaturados por uma variedade de métodos. Estes poderiam ou não envolver ácidos sintéticos, bases e outras substâncias num fluxo de gases ativantes, tais como: vapor (H₂O), nitrogênio (N₂) ou dióxido de carbono (CO₂). Seu rendimento e qualidade podem ser melhorados pela remoção da umidade.

O carvão ativado pode ser adquirido em pó ou granulado. O carvão ativado granular é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna e é produzido a partir de matérias-primas rígidas, de modo a adquirir a dureza necessária para evitar perdas excessivas devido a fricção e manuseio, enquanto que o carvão ativado pulverizado está associado a grandes poros e menor área superficial interna (DI-BERNARDO, 2005).

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada)(1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como:

- microporos primários: menor que 0,8 nm;
- microporos secundários: entre 0,8 e 2,0 nm;
- mesoporos: entre 2 e 50 nm;
- macroporos: maior que 50 nm.

2.2.2.1.1 Características adsorptivas do carvão ativado

A aplicação industrial dos materiais carbonosos porosos se baseia principalmente em suas propriedades texturais e em sua natureza química, tornando a caracterização destes materiais é uma etapa de grande importância (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

As propriedades texturais dos carvões ativados fundamentam-se em duas características importantes: tamanho do poro e área superficial. Uma metodologia para determinar a área superficial é descrita por Brunauer-Emmett-Teller (BET), determinada pela medida da isoterma de adsorção por moléculas de gás de nitrogênio (IUPAC, 1982; LETTERMAN, 1999).

As propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. Enquanto que as propriedades físicas da superfície são descritas pela área

superficial específica e pela porosidade, as propriedades químicas, no entanto, dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (MORENO-CASTILLA, 2004).

2.2.3 Cinética de adsorção

Duas informações fornecidas pela cinética de adsorção são importantes para saber se o material adsorvente é eficiente: a quantidade de material que pode ser adsorvido e a velocidade (taxa) em que as reações acontecem (CRINI; BADOT, 2008).

As cinéticas de adsorção são de fundamental importância para o projeto e a otimização de processos de adsorção (NEVSKAIA et al., 1999). A partir delas é possível obter dados relativos a velocidade de adsorção e eficiência dos processos (ANNADURAI; LING; LEE, 2008).

Segundo Gupta *et al.*, (2006), existem diferentes modelos nos quais se pode ajustar os dados do processo de adsorção com relação ao tempo. Estes modelos devem não só apresentar um bom ajuste aos dados experimentais, mas também oferecer perspectivas sobre os mecanismos de adsorção (LAZARIDIS; KARAPANTSIOS; GEORGANTAS, 2003). Entre os principais e mais usados tem-se o modelo de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem.

2.2.3.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Em 1898, Lagergren propôs uma equação da velocidade, desenvolvida para a adsorção em sistemas líquido-sólidos, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido (HO; MCKAY, 1999). A equação de Lagergren é uma das mais utilizadas para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas, sendo representada pela Equação 2:

$$q = q_e(1 - \exp(-k_{1,ads}t)) \quad (2)$$

onde,

q : quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g^{-1});

q_e : quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1});

$k_{1,ads}$: constante de adsorção de pseudo-primeira ordem de Lagergren (min^{-1});

t : tempo de experiência (BRUNAUER et al., 1940).

2.2.3.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo da cinética de pseudo-segunda ordem pode ser expresso pela Equação 3 (HO; MCKAY, 1999):

$$q = \frac{k_{2,ads} q_e^2 t}{1 + k_{2,ads} q_e t} \quad (3)$$

onde $k_{2,ads}$ é a constante de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

2.2.4 Isoterma de adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que pode ser acumulada ou retirada da superfície do mesmo. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente em função da concentração de adsorbato em solução. Uma expressão desse tipo é denominada isoterma de adsorção (LETTERMAN, 1999).

Os gráficos das isotermas podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informação importante sobre o modelo matemático que o representa. As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (PERRY, 1999).

O conhecimento da isoterma permite estimar a quantidade de fase sólida e a concentração inicial de adsorbato a fim de que se adsorva uma quantidade pré-estabelecida deste. Então, as isotermas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade do adsorvente para a adsorção de uma molécula em particular. Além disso, essas isotermas também constituem a primeira informação experimental que é geralmente usada na seleção de diferentes adsorventes e, assim, escolher

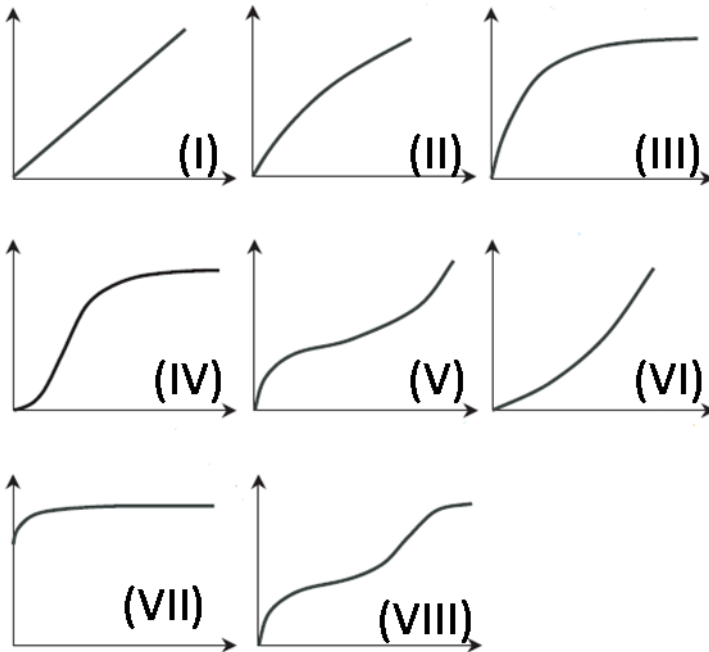
o mais apropriado para uma determinada aplicação (CHEREMISINIFF; ELLERBUSCH, 1978; MORENO-CASTILLA, 2004).

Existem diferentes tipos de isotermas que são observadas experimentalmente, dependendo das condições físico-químicas. As mais comumente encontradas são as oito apresentadas Figura 5.

Segundo Butt, Graf, Kappl (2003), as isotermas apresentadas na Figura podem ser descritas como:

- a isoterma do tipo I é a isoterma linear, descrita pela equação de Henry.
- a isoterma de tipo II é muito comum. A maioria das superfícies são heterogêneas. Existem sítios de adsorção que tem uma afinidade elevada e regiões, que tem baixa afinidade.
- a isoterma de tipo III é observada em materiais porosos, no qual o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro da molécula do adsorbato. É caracterizada por uma saturação a altas concentrações. A superfície é completamente preenchida por moléculas adsorvidas.
- a isoterma sigmoideal, (tipo IV) indica efeitos cooperativos. São observadas em adsorventes planos e homogêneos.
- na isoterma de tipo V normalmente a primeira parte côncava é atribuída à adsorção de uma monocamada. Geralmente são observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros.
- tipo VI ocorre quanto a interação adsorbato-adsorvente é baixa. Pode ser descrito pela teoria de BET.
- tipo VII é uma isoterma de adsorção de afinidade elevada. As moléculas se ligam tão fortemente que não resta nada para ser detectado na solução. É muitas vezes observada em proteínas e polímeros.
- a isoterma do tipo VIII sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: >50nm).

Figura 5. Isotermas de adsorção comumente observadas.



Fonte: Butt, Graf, Kappl (2003).

Várias tentativas foram feitas no sentido de desenvolver expressões matemáticas a partir de mecanismos de adsorção propostos e que se adaptassem às diferentes isotermas experimentais. Dos modelos matemáticos que descrevem estas isotermas, estão descritos neste trabalho as equações de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1907) e Langmuir-Freundlich.

2.2.4.1 Isotherma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi derivada a partir das seguintes considerações teóricas: assume que nas superfícies homogêneas todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo adsorbato, portanto, a adsorção de um sítio não afetaria a adsorção do sítio adjacente a este. A isoterma de adsorção de Langmuir é definida a partir da expressão proposta na Equação 4 (VASANTH KUMAR; SIVANESAN, 2006):

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (4)$$

onde:

q_e : massa de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_L : constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1});

K_L : quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (L mg^{-1});

C_e : concentração no equilíbrio do adsorbato em solução depois do equilíbrio (mg L^{-1}).

Este modelo foi desenvolvido para adsorção em monocamada e baseia-se nos seguintes pressupostos (RUTHVEN, 1984; VILAR, 2006):

- a) cada centro ativo da superfície só pode acomodar uma entidade adsorvida;
- b) as entidades adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, isto é, não tem mobilidade;
- c) a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorbato na superfície do adsorvente;
- d) a adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros ativos e independente da presença ou ausência de espécies apresentam adsorvidas para todos os centros ativos da superfície e a mesma constante de equilíbrio (K_L).

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida assumindo-se que um número fixo de lugares ficaria disponível na superfície do adsorvente, todos com a mesma energia, sendo, a adsorção, por isso, reversível (TCHOBONOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

Assim, o equilíbrio seria alcançado quando a velocidade de adsorção das moléculas dentro da superfície fosse similar à velocidade de desorção das moléculas a partir da superfície (TCHOBONOGLIOUS et al., 2003).

2.2.4.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é empírica e muito utilizada, pois descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção, em sua maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogênea, e não assumindo a adsorção em monocamada (MOHAN; SINGH; SINGH, 2006). A isoterma apresenta a seguinte forma (Equação 5):

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

onde,

q_e : quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente ((mg g⁻¹);

K_F : coeficiente de equilíbrio de Freundlich que indica a capacidade adsortiva;

n : constante de Freundlich indicativa da afinidade do adsorbato pela superfície do adsorvente (mg g⁻¹);

C_e : concentração do adsorbato em solução no equilíbrio depois que a adsorção está completa (mg L⁻¹).

2.2.4.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

Este modelo une a equação de Langmuir com a equação de Freundlich para tentar representar de uma melhor forma os dados experimentais, sendo representada pela Equação 6. Quando em baixas concentrações, este modelo segue o comportamento de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas. Quando em altas concentrações, segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação.

$$q_e = q_{LF} \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (6)$$

q_e : massa de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

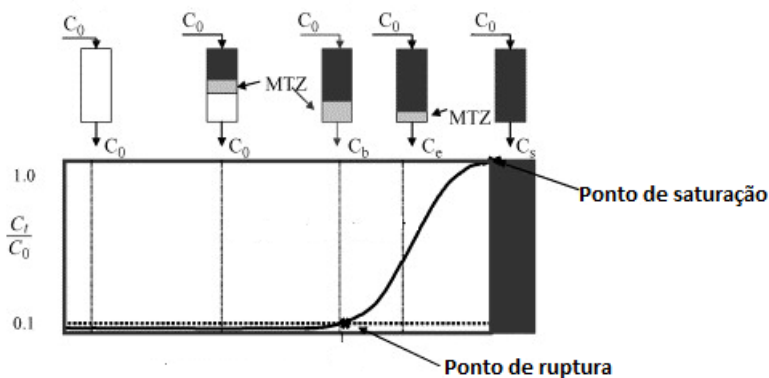
q_{LF} : constante empírica que indica a capacidade máxima de adsorção, (mg g⁻¹);

K_{LF} : constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich ($L \text{ mg}^{-1}$);
 C_e : concentração no equilíbrio do adsorbato em solução depois da adsorção (mg L^{-1}).
 n_{LF} : parâmetro empírico adimensional

2.2.3 Adsorção em leito fixo

A adsorção em um leito fixo adsorvente tem como vantagem a seletividade da operação e baixo custo. O seu funcionamento consiste na entrada de uma solução de concentração conhecida (que atravessa de forma contínua o leito poroso do adsorvente) e posterior monitoramento da concentração do efluente após a saída da coluna. A representação gráfica deste modo de operação é a curva de ruptura, na qual se indica a concentração do adsorbato no efluente da coluna em função do tempo, como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6. Curva de ruptura típica de carvão ativado mostrando o movimento da zona de transferência de massa.



Fonte: Taty-Costodes et al.(2005).

Plotando-se a curva de ruptura ou curva de “breakthrough” é construída graficando a concentração do efluente do leito em função do tempo e representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito (MTZ). Inicialmente, o adsorvente remove rapidamente o soluto, de modo que o fluido que sai da coluna é isento de contaminante.

À medida que aumenta o volume do líquido que passa através da coluna, a zona de transferência de massa começa a se mover e a concentração de adsorvidos na saída aumenta com o tempo. O ponto de ruptura é o valor máximo de adsorbato que se pode permitir na saída da coluna e o tempo de ruptura ou tempo de “breakthrough” (t_{bp}) geralmente é considerado como 5% da concentração inicial do soluto (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2001). Quando a zona de transferência de massa sai da coluna, o leito está completamente saturado e a concentração na saída é a mesma da entrada.

2.3 VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida, isso por que dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis.

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre uma amostra, ele precisa ser validado (RIBANI et al., 2004), esta validação, visa garantir que o método atenda corretamente aos objetivos a que foi proposto (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002) e que possa ser implementado nos protocolos de qualidade do produto, com base em determinados padrões, no intuito de garantir a segurança na sua utilização e para que haja eficácia comprovada em seus resultados (ABNT, 2001).

Atualmente há vários conceitos e definições provenientes, tanto de pesquisadores (LANÇAS, 2004; RIBANI, M.; COLLINS; BOTTOLI, 2007) como das agências e normas reguladoras, tais como IUPAC, ISO, ANVISA, INMETRO, ICH; que, apesar de possuírem diferenças em suas normas, fornecem diretrizes e recomendações para a execução do procedimento de validação, requisito fundamental para o processo de demonstração de competência técnica (GREEN, 1996; RIBANI et al., 2004).

A validação de métodos analíticos, além de ser necessária para a confiabilidade dos resultados (EURACHEM, 2002; LEITE, 1996), é justificada por razões legais, técnicas e comerciais, apesar de não existir normas específicas e padronizadas estabelecidas nacional e internacionalmente.

De acordo com Lanças (2004), o termo validação, quando aplicado a um método, é definido como um procedimento analítico que

fornece resultados esperados com credibilidade, precisão e exatidão adequadas. A ANVISA preconiza que a validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados (BRASIL, 2003; INMETRO, 2010).

O uso de testes estatísticos adequados torna as decisões menos subjetivas transformando o processo de validação de métodos analíticos mais objetivo, mais fácil de demonstrar e implementar.

2.3.1 Parâmetros analíticos de validação

Os parâmetros a serem validados em uma metodologia não apresentam consenso e podem variar de uma área para outra. Neste estudo os parâmetros utilizados para validação do método foram: seletividade, linearidade, sensibilidade, limite de detecção e limite de quantificação, exatidão e precisão (BRASIL, 2003).

2.3.1.1. Seletividade

A seletividade corresponde a capacidade de um método em determinar o analito de maneira inequívoca na presença de outras substâncias suscetíveis de interferência na determinação (VESSMAN et al., 2001).

Cumprir esclarecer que, um método é dito específico quando consegue fornecer uma resposta para somente um analito (VESSMAN et al., 2001). Entretanto, quando o método analítico consegue produzir resposta para diversos analitos, distinguindo-os entre si, é chamado seletivo (INMETRO, 2010). Considerando que os métodos cromatográficos geralmente respondem para várias substâncias, o termo seletividade é mais apropriado.

Em técnicas cromatográficas, a seletividade deve ser determinada e otimizada por comparações visuais de cromatogramas, desde que sejam seguidos alguns parâmetros de separação, tais como: resolução, fator de separação, fator de retenção, fator assimetria e número de pratos teóricos (INMETRO, 2010).

2.3.1.2 Curva de calibração e linearidade

A relação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a massa ou concentração do analito é expressa por uma equação matemática, designada de curva de calibração. Para definir adequadamente a relação existente entre a concentração e a resposta é necessário recorrer às várias concentrações da substância em estudo, devendo abranger toda a gama das concentrações esperadas (FEINBERG, 2007; SHAH et al., 1991; ZANELLA et al., 2000).

A capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito na amostra, a qual deve ser estudada em um intervalo de concentração apropriado, designa-se por linearidade (BRASIL, 2003; INMETRO, 2010). Esse parâmetro pode ser demonstrado pelo coeficiente de determinação (R^2) do gráfico analítico. Também pode ser calculado com base no coeficiente de correlação (R), que pode ser utilizado para estimar a qualidade da curva analítica, uma vez que demonstra uma menor variação dos dados obtidos quanto mais próximo de 1 for o valor de r (RIBANI et al., 2004).

Salienta-se que o INMETRO (2010) recomenda que o valor de R seja maior que 0,90. Além disso, a curva deve conter 5 ou mais valores de concentração, bem como as análises devem ocorrer no mínimo em duplicata, mas preferencialmente em triplicata (THOMPSON et al., 2002).

2.3.1.3 Sensibilidade

A sensibilidade de um método demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito (INMETRO, 2010). Este parâmetro pode ser determinado por intermédio da inclinação do gráfico de calibração. No caso de uma reta, quanto maior o ângulo de inclinação da reta, mais sensível será o método (LANÇAS, 2004). Assim, a sensibilidade é, por conseguinte, definida pela inclinação da reta.

2.3.1.4 Limite de detecção e quantificação

A detectabilidade de um método analítico pode ser definida considerando-se o limite de detecção (LOD, do inglês, *limit of detection*)

e o limite de quantificação (LOQ, do inglês, *limit of quantification*) apresentado por ele.

O LOD corresponde a menor quantidade de analito que pode ser detectada, porém, não, necessariamente, quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (RIBANI et al., 2004). O LOQ, por sua vez, representa a menor quantidade de analito que pode ser quantificada, também com um determinado procedimento experimental (THOMPSON et al., 2002).

Das diferentes maneiras de se determinar o LOD, o método baseado em parâmetros da curva analítica é o mais adequado por ser estatisticamente confiável (PASCHOAL et al., 2007).

2.31.5 Exatidão (Recuperação)

A exatidão de um método analítico consiste na proximidade dos resultados obtidos pelo método de estudo em relação ao valor verdadeiro, utilizando um procedimento experimental para uma mesma amostra por repetidas vezes.

Os procedimentos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, dentre outros: uso de materiais de referência certificado, comparação de métodos e realização de ensaios de recuperação (geralmente expressos em percentual) (INMETRO, 2010).

Os intervalos aceitáveis de recuperação para análises de resíduos geralmente estão entre 70 e 120 %, com precisão de até ± 20 % (RIBANI et al., 2004).

2.3.1.6 Precisão

A precisão é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas, sendo geralmente expressa como estimativa do desvio padrão (S) ou estimativa do desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (% CV) (INMETRO, 2010; RIBANI et al., 2004).

A precisão pode ser determinada em termos de repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade e tem como função avaliar a proximidade entre várias medidas efetuadas na mesma amostra (RIBANI et al., 2004). Portanto, o coeficiente de variação do método analítico fornece informações acerca da semelhança dos resultados

obtidos, ou seja, mede a capacidade de repetir e reproduzir o método analítico.

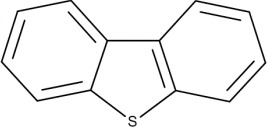
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais realizados neste trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e também no Laboratório de Tensoativos (LTT) e no Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduo (NUPPRAR) do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.1 ADSORBATO

O adsorbato escolhido para representar os compostos de enxofre refratários ao hidrotreatamento foi o dibenzotiofeno (DBT), da marca Sigma Aldrich, com pureza de 98%. Na Tabela 6 são apresentadas a estrutura molecular e algumas propriedades físico-químicas deste composto. A escolha do DBT para representar os compostos sulfurados no óleo lubrificante se deu devido à sua presença na fração de gasóleo pesado, gasóleo de vácuo e resíduos de destilação encontrados nas correntes de destilados de petróleo.

Tabela 6. Estrutura molecular e principais propriedades físico-químicas do DBT.

Estrutura molecular	Propriedades físico-químicas
	Fórmula Molecular: Massa molar: 184,26 g mol ⁻¹ Ponto de ebulição: 332 – 333 °C Ponto de fusão: 97 – 100 °C Densidade (água =1): 1,149 Solubilidade em água (25 °C): 0,0015 g L ⁻¹ °C ⁻¹ Ponto de fulgor: 170 °C Temperatura de ignição: > 450 °C

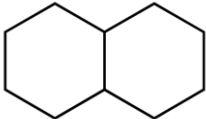
Fonte: Merck Millipore

<Disponível em: http://www.merckmillipore.com/brazil/dibenzotiofeno/MDA_CHEM-820409/p_rF.b.s1LB_AAAAEWl.EfVhTI>

3.2 SOLVENTE

Para representar o óleo lubrificante, utilizou-se o decahidronaftaleno (DHN) (marca Sigma Aldrich), com pureza de 98% e mistura de cis e trans, por ter propriedades físicas e químicas semelhantes aos óleos naftênicos (Tabela 7).

Tabela 7. Estrutura molecular e principais propriedades físico-químicas do DHN.

Estrutura molecular	Propriedades físico-químicas
	Fórmula molecular: $C_{10}H_{18}$ Massa molar: 138,25 g mol ⁻¹ Ponto de ebulição: 185 – 195 °C Ponto de fusão: - 40 °C Massa específica: 0,88 g cm ³ Solubilidade em água (25 °C): 0,89 mg L ⁻¹ °C ⁻¹ Ponto de fulgor: 57 °C Temperatura de ignição: 255 °C

Fonte: Merck Millipore

<Disponível em: https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Decahidronaftaleno,MDA_CHEM-803101>

3.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

A mistura sintética composta por dibenzotiofeno (que representa o contaminante) e o decahidronaftaleno (que representa os hidrocarbonetos), foi preparada com uma concentração de 2000 ppm de DBT para as corridas experimentais do estudo cinético. Tal concentração foi escolhida devido ao fato da amostra de óleo naftênico médio (que não passou pelo processo de HDT) possuir uma concentração aproximada. Para o estudo de equilíbrio, foram utilizadas as concentrações de 400 a 10000 ppm.

Para as análises cromatográficas, preparou-se a solução de padrão interno, tetrahidronaftaleno (marca Merck), 38 ppm, diluindo-se em n-hexano (marca Sigma Aldrich).

3.4 ADSORVENTES

Como adsorventes, foram utilizados carvões ativados de duas procedências distintas, os quais serão devidamente referidos como segue na Tabela 8.

Tabela 8. Carvões ativados estudados, respectivas granulometrias, matérias-primas e fabricantes.

Carvão ativado	Granulometria (mesh)	Matéria-prima	Fabricante
CAC1	10•14	Casca de coco	FBC ¹
CAC2	20•30	Casca de coco	FBC ¹
CAB1	10•14	Betuminoso	Alphacarbo ²
CAB2	20•30	Betuminoso	Alphacarbo ²

¹ Fábrica Brasileira de Catalisadores Ltda.; ² Alphacarbo Indústria Ltda.

3.4.1 Preparo dos adsorventes

Preliminarmente, os carvões foram lavados diversas vezes com água destilada e secos em estufa (modelo MA 035) a 105 °C para a remoção da umidade presente por 24 h, conforme metodologia NBR 8112 (ABNT, 1986). Posteriormente eles foram peneirados utilizando peneiras granulométricas de diferentes aberturas (da marca Bronzinox) acopladas a um agitador (da marca Endecotts), no intuito de se obter a faixa granulométrica escolhida para a pesquisa, conforme a Tabela, e armazenados em recipiente fechado para que não pudesse absorver a umidade do ambiente. Para reforçar que o carvão estivesse livre de umidade, fez-se a análise de DSC a fim de se observar o pico endotérmico correspondente ao processo de remoção da umidade presente na amostra e, com base nos resultados obtidos, antes de cada ensaio, o carvão ativado foi novamente seco em estufa, por no mínimo 1 h, com a temperatura delimitada na Seção 5.2.1 para os carvões sem modificação e na Seção 5.3.1 para os carvões com modificação.

3.4.2 Modificação dos adsorventes

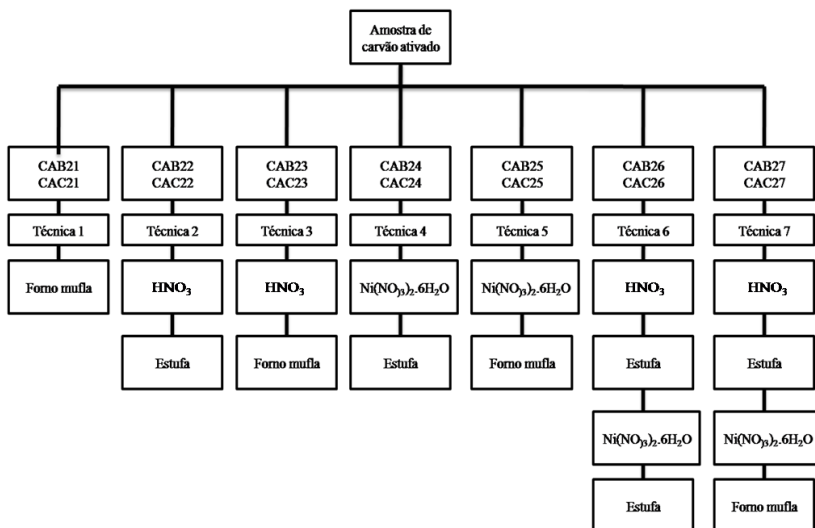
As modificações dos adsorventes foram realizadas para as amostras CAB2 e CAC2, conforme as técnicas a seguir, baseando-se em

procedimentos encontrados na literatura (SELVAVATHI et al., 2009; WANG; LU, 1998). A nomenclatura utilizada é citada juntamente com a descrição da técnica. Após a descrição das técnicas apresenta-se um resumo na forma de fluxograma na Figura 7.

- Técnica 1 – Nomenclatura: CAB21 e CAC21 - as amostras foram colocadas em cadinho de porcelana e, em seguida, foram calcinadas em mufla a 400 °C durante 60 min. Em seguida, os adsorventes foram guardados em dessecador.
- Técnica 2 - Nomenclatura: CAB22 e CAC22 - as amostras foram imersas em ácido nítrico 65% (marca Labsynth) durante 24 h. Após o tratamento, as amostras foram lavadas com água destilada até pH neutro. Para finalizar, as amostras foram secas conforme descrito na seção 3.4.1.
- Técnica 3 - Nomenclatura: CAB23 e CAC23 - as amostras foram imersas em ácido nítrico conforme descrito na técnica 2 e após foram colocadas na mufla conforme a técnica 1.
- Técnica 4 - Nomenclatura: CAB24 e CAC24 - As amostras foram preparadas pelo método da impregnação molhada. O precursor utilizado foi nitrato de níquel hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (marca Sigma Aldrich). Os suportes foram impregnados com uma solução aquosa do precursor na concentração de $0,6 \text{ g ml}^{-1}$, para obtenção de cargas de níquel (Ni), de aproximadamente 5%. As soluções foram constantemente aquecidas e agitadas até total eliminação do líquido. Após, a amostra foi lavada e seca, conforme procedimento descrito no item 3.4.1.
- Técnica 5 - Nomenclatura: CAB25 e CAC25 - as amostras foram impregnadas conforme a Técnica 4, lavadas e calcinadas na mufla conforme a técnica 1.
- Técnica 6 - Nomenclatura: CAB26 e CAC26 - as amostras foram tratadas conforme descrito na Técnica 2 e, em seguida, impregnadas com níquel conforme a Técnica 4.
- Técnica 7 - Nomenclatura: CAB27 e CAC27 - as amostras foram tratadas conforme a Técnica 2. Após, impregnadas com

níquel conforme a Técnica 4 e em seguida calcinadas conforme a Técnica 1.

Figura 7. Fluxograma das modificações realizadas nos adsorventes CAB2 e CAC2.



Fonte: a autora.

3.5 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Calorimetria exploratória de varredura

A calorimetria exploratória de varredura (DSC) mede a energia calorífica absorvida ou liberada durante o aquecimento ou arrefecimento de uma substância em relação a uma amostra de referência em função da temperatura. O equipamento utilizado na DSC é basicamente composto de forno, termopares, cadinhos e de um sistema de fluxo de gás.

As curvas de DSC das amostras foram obtidas a partir do emprego de uma célula calorimétrica, modelo DSC Q20 V24.2 Build 107 Module Standard Cell FC, sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, no intervalo de 50 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta análise foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Norte

no Departamento de Química com o intuito de determinar o pico endotérmico, correspondente ao processo de remoção de umidade presente nas amostras.

3.5.2 Área superficial e volume de microporos

A área superficial foi analisada por adsorção de nitrogênio líquido na temperatura de 77 K sob pressões de até 2 atm e pressões relativas inferiores (P/P_0) inferiores a 0,3. O analisador ASAP 2020 (marca Micromeritics) utilizado, está localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Este equipamento calcula o volume de microporos e tamanho médio das partículas, além da área superficial.

3.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE DBT EM ÓLEOS LUBRIFICANTES SINTÉTICO

Adotou-se a metodologia proposta por Mendonça (2011) para identificação do dibenzotiofeno (DBT) em decahidronaftaleno (DHN) a partir da quantificação através da análise em cromatografia gasosa.

Com o objetivo de confirmar a validade do método proposto para a identificação e quantificação do DBT, seguiu-se recomendações de Lanças (2004), avaliando-se alguns parâmetros julgados como imprescindíveis para a validação do referido método.

3.6.1 Cromatógrafo gasoso

O cromatógrafo utilizado para análise de DBT foi o CG-17A da marca Shimadzu, modelo 17 A com detector de ionização por chama (FID), auto-injetor (marca, Shimadzu AOC-5000) e operando com o software Class GC-10. Foi utilizada uma coluna apolar de composição 5 % de fenil-metil polissiloxano (DB-5) da marca J&W Scientific com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μL de espessura do filme. As temperaturas utilizadas no detector (FID) e no forno foram de 300 °C e 50 °C para 250 °C a 8 °C min^{-1} , respectivamente. Injetou-se no modo Split 2 μL (1:5) e foi utilizado o nitrogênio como gás de

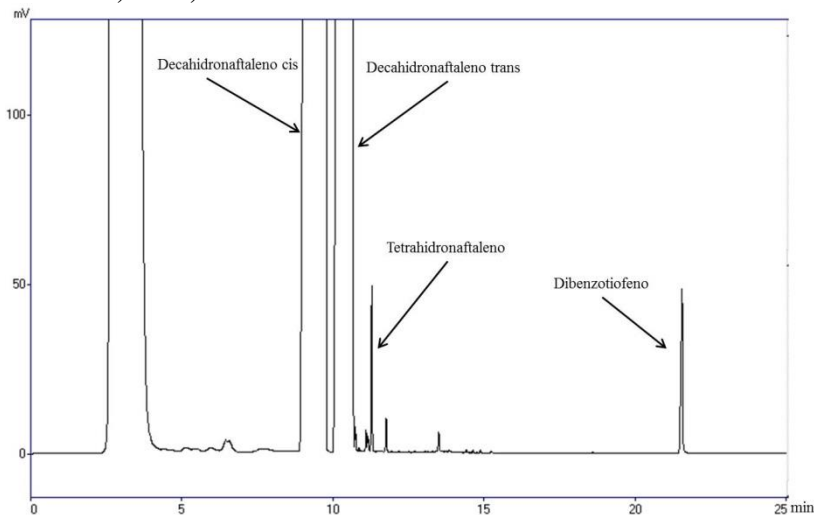
arraste, hidrogênio como gás combustível e oxigênio como gás comburente.

3.6.1.1 Escolha do padrão interno

Assim como no trabalho de Mendonça (2011) para diminuir o erro de análise foi usado o método de padrão interno (PI) (GUPTA et al., 2006), sendo este o tetrahidronaftaleno (THN). A escolha do PI foi feita avaliando-se a solubilidade do possível padrão em n-hexano e também verificando-se a não coincidência dos picos deste com os picos da amostra. Desse modo, adicionou-se sempre a mesma quantidade de THN (a partir de uma solução de 38mg L^{-1} de THN em hexano).

A Figura 8 mostra o cromatograma obtido com a injeção de uma solução padrão utilizando n-hexano, DHN, THN e DBT. Os tempos de retenção foram 9,462 e 10,38 min para o decahidronaftaleno cis e trans, respectivamente, 11,07 min para o tetrahidronaftaleno e 21,50 para o dibenzotiofeno.

Figura 8. Cromatograma obtido com a injeção de uma solução padrão de hexano, DHN, THN e DBT.



Fonte: a autora.

3.6.2 Parâmetros utilizados na validação da metodologia analítica

Na adaptação do método cromatográfico, foram utilizados alguns parâmetros no intuito de se alcançar sua validação.

3.6.2.1 Seletividade

Para a determinação da seletividade foram avaliados os cromatogramas (com a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com esta substância) para verificação visual da separação dos compostos. O parâmetro utilizado para avaliar as interferências entre as substâncias envolvidas neste estudo objetivou verificar se a escolha das condições experimentais específicas seria capaz de gerar cromatogramas que não sofressem interferências dos outros compostos presentes, ou seja, foi avaliada a não coincidência dos picos e dos tempos de retenção na coluna (RIBANI, M. et al., 2007). Isso indica que os compostos tetrahidronaftaleno, dibenzotiofeno e decahidronaftaleno, apresentam, necessariamente, tempos de retenção diferentes.

3.6.2.2 Curva de calibração e linearidade

A curva analítica foi obtida a partir de uma solução mãe de DBT em DHN preparada em balão volumétrico de 25 mL, previamente calibrado. Foram elaboradas algumas diluições a partir dessa solução para a curva de calibração compreender o intervalo de 30 a 2.030 mg L⁻¹. A curva foi desenvolvida em triplicata ou até ser alcançado um desvio padrão aceitável.

A linearidade foi determinada por intermédio de gráficos de calibração seguidos de um tratamento estatístico. Ademais, foi construído um gráfico que relacionou a resposta do equipamento em função de várias concentrações dos analitos, obtendo-se uma reta onde o parâmetro de aceitação foi a obtenção do coeficiente r de Pearson próximo a 1 (LANÇAS, 2004).

O gráfico representando a calibração foi obtido graficando-se a razão da área de DBT pela área do THN *versus* a concentração da amostra.

3.6.2.3 Sensibilidade

A sensibilidade foi expressa pela inclinação da curva de regressão linear de calibração, conforme a equação abaixo e determinada simultaneamente aos testes de linearidade. Assim, pode-se observar a sensibilidade do método pela inclinação (coeficiente angular) da curva de regressão linear da calibração, conforme representado na Equação 7:

$$Se = \frac{dx}{dc} \quad (7)$$

onde Se é a sensibilidade, dx a variação da resposta e dc a variação da concentração.

3.6.2.4 Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram determinados a partir do desenvolvimento de três curvas de calibração e podem ser calculados de acordo com Ribani *et al.*, (2004), conforme as Equações (8) e (9):

$$LOD = 3,3 \times \left(\frac{s}{S}\right) \quad (8)$$

$$LOQ = 10 \times \left(\frac{s}{S}\right) \quad (9)$$

onde s é o desvio padrão do coeficiente linear obtido para as três curvas de calibração e S é a média dos coeficientes angulares obtidos com as curvas de calibração.

3.6.2.5 Exatidão

A exatidão foi determinada através da Equação (10) após o estabelecimento da linearidade, sendo verificada a partir de, no mínimo, 9 determinações, ou seja, 3 diferentes concentrações com três réplicas cada (BRASIL, 2003; RIBANI *et al.*, 2004). As concentrações de DBT

utilizadas (430, 1230 e 2030 mg L⁻¹) foram colocadas na matriz de análise (ausente de adsorvente), agitadas por 24 h e, em seguida, foram analisadas no CG. Após o procedimento, avaliou-se a concentração de DBT a partir da curva de calibração desenvolvida. Cada triplicata também foi analisada 3 vezes a partir da injeção no cromatógrafo gasoso.

$$\text{Exatidão} = \left[1 - \left(\frac{V_r - V_d}{V_r} \right) \right] \times 100 \quad (10)$$

onde V_r é o valor real e V_d é o valor encontrado.

3.6.2.6 Precisão

A precisão em função da repetibilidade foi determinada a partir da estimativa do coeficiente para cada concentração de DBT. O coeficiente de variação (CV) foi encontrado a partir da (Equação 11).

$$\text{CV} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (11)$$

onde S é o desvio padrão e \bar{x} é a média das amostras.

A precisão da metodologia adotada foi, então, obtida a partir da média dos valores encontrados para as concentrações estudadas no item 3.6.2.5.

3.7 ENSAIOS EM BATELADA

3.7.1 Planejamento experimental

Tendo como objetivo um estudo mais abrangente das variáveis de entrada sobre a cinética de adsorção do dibenzotiofeno, em carvão ativado, utilizou-se o planejamento experimental para analisar a influência dos parâmetros experimentais das amostras CAC1, CAC2, CAB1 e CAB2. Para se retirar a totalidade de informações possíveis de um sistema em estudo, executou-se um planejamento de experimentos

fatorial. Neste planejamento, foram analisadas todas as possibilidades, os efeitos (e as combinações provenientes deles) e todas as interações possíveis para a realização de estudos estatísticos.

Um planejamento 2^k é muito útil para um primeiro entendimento de como as variáveis estudadas afetam o sistema, sua real importância e a região onde são apresentados os melhores resultados. Para a otimização dos resultados é necessário realizar um planejamento de experimentos que permita a obtenção de superfícies de respostas e um modelo estatístico capaz de apresentar ponto de máximo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Adotou-se, portanto, o planejamento fatorial 2^3 , que envolve 2 níveis para cada variável influenciando na variável resposta.

Dentre as inúmeras variáveis que afetam a adsorção de enxofre em óleos lubrificantes, selecionou-se a temperatura, a agitação e a massa de adsorvente. A Tabela 9 apresenta a faixa de valores assumidos para cada uma das variáveis.

Tabela 9. Níveis assumidos pelas variáveis no planejamento experimental 2^3 .

Variáveis	Faixa de valores
Temperatura (°C)	25 e 55
Agitação (rpm)	150 e 200
Massa de adsorvente (g)	0,2 e 2,0

Fonte: a autora.

No experimento do tipo 2^3 completo, os níveis dos fatores foram codificados em -1 (valor mais baixo da variável) e +1 (valor mais alto da variável). Todos os experimentos foram realizados de maneira inteiramente aleatória, com triplicata no ponto central (valor médio de cada variável estudada), totalizando 11 experimentos. A utilização das repetições no ponto central teve como objetivo viabilizar o cálculo do erro experimental e, conseqüentemente, a verificação do ajuste do modelo. Para os planejamentos, a resposta analisada foi a capacidade adsorviva do óleo lubrificante. Na Tabela 10 estão reunidos os valores numéricos e codificação das variáveis adotadas neste trabalho e na Tabela 11 encontra-se o número total de experimentos que serão realizados nas condições descritas.

Tabela 10. Valores numéricos e codificados das variáveis.

Variável	Codificação		
	-1	0	+1
Temperatura (°C) (X_1)	25	40	55
Agitação (rpm) (X_2)	150	175	200
Massa de adsorvente (g) (X_3)	0,2	1,1	2,0

Fonte: a autora.

Tabela 11. Matriz do planejamento fatorial a dois níveis para a remoção de enxofre de óleos lubrificantes.

Experimento	X_1	X_2	X_3
1	(-) 25	(-) 150	(-) 0,2
2	(+) 55	(-) 150	(-) 0,2
3	(-) 25	(+) 200	(-) 0,2
4	(+) 55	(+) 200	(-) 0,2
5	(-) 25	(-) 150	(+) 2,0
6	(+) 55	(-) 150	(+) 2,0
7	(-) 25	(+) 200	(+) 2,0
8	(+) 55	(+) 200	(+) 2,0
9	(0) 40	(0) 175	(0) 1,1
10	(0) 40	(0) 175	(0) 1,1
11	(0) 40	(0) 175	(0) 1,1

Fonte: a autora.

Para os ensaios experimentais, utilizou-se Erlenmeyers de 125 mL com tampa de vidro, ao qual adicionou-se 30 mL de DHN contaminado com 2000 mg L⁻¹ de DBT (concentração próxima a encontrada no óleo naftênico médio) variando-se os parâmetros (massa de adsorvente, agitação e temperatura) conforme a Tabela 11.

Para manter os Erlenmeyers sob agitação, utilizou-se uma incubadora (marca TECNAL TE-424). Foram coletadas frações de 20 µL, em intervalos de tempo pré-determinados, e acondicionadas em vial de 2 mL e analisadas no CG conforme descrito no item 3.6.

Os efeitos de cada uma das variáveis selecionadas foram analisados em relação à capacidade adsortiva e o programa

computacional STATISTICA, versão 7.0 foi utilizado como ferramenta para este estudo. A resposta foi escrita como uma função das variáveis independentes. Para finalizar o tratamento estatístico dos experimentos, realizou-se o teste P para verificar a relevância das variáveis frente à resposta adotada e o teste F para analisar a qualidade do ajuste obtido considerando um intervalo de confiança de 95%.

3.7.2 Estudo cinético

Para a investigação inicial do tempo necessário para que a adsorção do dibenzotiofeno em diferentes carvões ativados atingisse o equilíbrio, aplicou-se o procedimento de reator em batelada, através do uso de um frasco Erlenmeyer agitado em uma incubadora. Este sistema garantiu uma boa isothermicidade e um bom contato entre a fase sólida e a fase fluida. Os ensaios cinéticos para as amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2 foram realizados juntamente com os ensaios realizados no planejamento experimental, descrito no item 3.7.1. Posteriormente, realizou-se o estudo cinético para as amostras de carvão modificado.

3.7.3 Ajuste de modelo cinético

Após avaliar os resultados no planejamento experimental, os quais serão discutidos no Capítulo 5, realizou-se o ajuste do modelo cinético para as amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2 e dos carvões modificados.

Para ajustar os dados experimentais no software Origin Pro 8, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram utilizados.

3.7.4 Estudo do equilíbrio de adsorção

Com o resultado do estudo cinético, realizou-se o estudo de equilíbrio utilizando os adsorventes que obtiveram um melhor resultado no planejamento experimental. Tanto para as amostras que não passaram por modificação, quanto para as amostras modificadas.

Utilizou-se 30 mL de DHN contendo concentrações que variaram de 400 a 10000 ppm de DBT em Erlenmeyer de 125 mL com tampa de vidro. Os frascos foram colocados no shaker orbital e, a agitação, a

temperatura e a massa de adsorvente utilizadas basearam-se no resultado obtido no planejamento experimental. Os frascos foram retirados após um período pré-determinado e o volume amostrado foi depositado em vial de 2 mL para posterior análise no cromatógrafo gasoso. Os ensaios foram realizados em duplicata.

3.7.5 Estudo da modelagem do equilíbrio

Uma vez obtida a curva de equilíbrio de adsorção experimental, das amostras que obtiveram os melhores resultados na cinética, procedeu-se com o ajuste dos dados aos modelos teóricos de Langmuir e de Langmuir Freundlich.

3.8 ESTUDO DA ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

O estudo de adsorção em leito fixo teve como propósito obter a capacidade de adsorção no leito e explorar variáveis experimentais. O adsorvente utilizado foi o carvão ativado betuminoso modificado, CAB23, o qual passou por acidificação e calcinação, escolhido mediante análise dos resultados preliminares de adsorção.

O aparato experimental utilizado para os experimentos em leito fixo é constituído por uma coluna de vidro, com 49 cm de altura e 1,5 cm de diâmetro interno. Os êmbolos de PTFE ajustáveis, com filtros seletivos, foram ligados ao topo e ao fundo da coluna. A coluna foi preenchida com a DHN sem contaminante e, em seguida, foi empacotada com carvão ativado betuminoso modificado, CAB23, lentamente, até a altura de 23 cm. A solução de DHN com DBT (2000 ppm) foi bombeada de baixo para cima, através da coluna, a uma vazão (Q) de $4,5 \text{ mL min}^{-1}$, através da bomba peristáltica (marca Gilson). A taxa de fluxo foi medida durante os experimentos. As amostras da saída da coluna foram recolhidas regularmente por um coletor de frações programável (da marca Gilson FC 2003B Fraction Collector) e analisados por cromatografia gasosa, conforme metodologia proposta na Seção 3.6. A Figura 9 apresenta a unidade experimental utilizada.

Antes de iniciar os experimentos de adsorção, a quantidade de carvão utilizada na coluna foi posta em decahidronaftaleno em Erlenmeyer sob fraca agitação na incubadora, com a finalidade de retirar o ar dos poros do adsorvente.

Figura 9. Unidade experimental utilizada para o experimento de adsorção em leito fixo.



Fonte: a autora.

3.9 TESTES EM ÓLEO NAFTÊNICO MÉDIO

Os testes de adsorção em batelada com óleo naftênico médio (ONM) foram realizados com o intuito de fornecer informações preliminares sobre o desempenho dos adsorventes em relação a capacidade de enxofre para um sistema real. Este óleo fornecido pela Petrobras, possui em sua constituição interferentes pois não passou pela HDS.

Na Tabela 12 encontram-se os parâmetros fornecidos pela Petrobras relativos as propriedades do ONM.

Tabela 12. Parâmetros do óleo naftênico médio.

Análise	Resultado
Densidade	0,9300
Viscosidade cinemática	45,38 cSt
Ponto de fluidez	-36 °C
Teor de enxofre total	2459 ppm
Teor de nitrogênio total	583 ppm

Fonte: a autora.

Os ensaios foram realizados em uma incubadora tipo Shaker para o carvão CAB23, carvão que passou por modificação superficial e obteve melhor resultado nos ensaios. Para os ensaios, utilizou-se 30 mL de ONM, agitação de 200 rpm e temperatura de 55°C durante 24 horas. A massa de adsorvente utilizada variou de 0,2 a 5,0 gramas. Os experimentos foram realizados com o intuito de se obter a máxima capacidade adsortiva e comparar com os resultados obtidos com o óleo sintético.

4 MODELAGEM MATEMATICA

4.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DA ADSORÇÃO EM BATELADA

Para a descrição do processo de adsorção em batelada, considera-se como etapa limitante a difusão do adsorbato nos poros do adsorvente, como foi proposto por Cerutti (2007), baseando-se no trabalho escrito por Santacesaria et al (1982).

A difusão molecular é o mecanismo de transferência de uma substância através de um fluido parado ou em fluxo laminar, em direção perpendicular à velocidade do fluido. Fick, aplicando a equação da taxa de Fourier, para a transferência de calor, na difusão molecular, alcançou resultados satisfatórios para o cálculo do fluxo de massa. Na adsorção em batelada, o fluxo de massa é caracterizado pela transferência de adsorbato do meio externo para o interior dos poros do adsorvente (CREMASCO, 2002). Assim, pode-se escrever como segue:

$$N_A = -D_A \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r_p} \quad (12)$$

onde N_A é o fluxo mássico de adsorbato, D_A é a difusividade efetiva do adsorbato através dos poros, C_A é a concentração de adsorbato no interior do poro, r é a distância radial e r_p é o raio da partícula.

A difusividade efetiva através dos poros também pode ser escrita como o produto entre a porosidade da partícula (ε_A), a difusividade efetiva através da área total da partícula (D_e) e a área total da partícula (A_t). Assim, a contribuição difusiva é dada por:

$$N_A = \varepsilon_A D_e A_t \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r_p} \quad (13)$$

Considerando-se que as partículas são esféricas e que a área total (A_t) seria o produto do número de partículas pela área de uma única partícula esférica, tem-se:

$$A_t = 4\pi r_p^2 \frac{V_t(1 - \varepsilon_e)}{4/3 \pi r_p^3} = \frac{3}{r_p} V_t(1 - \varepsilon_e) \quad (14)$$

onde V_t é o volume total do banho e ε_e é a porosidade do leito.

Substituindo a Equação (14) na Equação (13), tem-se:

$$N_A = -\varepsilon_A D_e \frac{3}{r_p} V_t(1 - \varepsilon_e) \frac{dC_A}{dr} \Big|_{r_p} \quad (15)$$

O acúmulo de massa dentro do volume de controle é definido como:

$$\varepsilon_e V_t \frac{dC_e}{dt} \quad (16)$$

em que, C_e é a concentração de adsorbato na fase líquida no exterior da partícula e t é o tempo.

Da equação geral da transferência de massa, sabe-se que a contribuição convectiva mais o acúmulo é igual a contribuição difusiva mais a geração. No processo externo, assume-se que não há contribuição convectiva e nem geração (reação química). Sendo assim, o acúmulo (Equação 16) é igual a contribuição difusiva (Equação 15). Rearranjando a equação, obtém-se a equação do balanço de massa na região líquida externa do banho:

$$\frac{dC_e}{dt} = -\varepsilon_A \frac{3}{r_p} D_e \frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e} \frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_{r_p} \quad (17)$$

Para a região da fase líquida interna a partícula, o balanço de massa é escrito em função dos termos de entrada, saída e acúmulo de massa no interior da partícula do adsorvente, considerando-se como volume de controle a partícula sólida esférica, com raio r e espessura dr . Assim, o balanço de massa é dado por:

$$\begin{aligned} & \left(\text{taxa de massa que entra} \right) - \left(\text{taxa de massa que sai} \right) \\ & \quad \left(\text{no volume de controle} \right) \quad \left(\text{no volume de controle} \right) \\ & \quad + \left(\text{taxa de produção de massa} \right) \\ & \quad \quad \left(\text{no volume de controle} \right) \\ & = \left(\text{taxa de acúmulo de massa} \right) \\ & \quad \left(\text{no volume de controle} \right) \end{aligned}$$

Escrevendo cada termo em função do processo e considerando que para o acúmulo dentro da partícula o volume de controle é composto pelos microporos e macroporos, tem-se:

$$\begin{aligned} \text{taxa de massa que entra} \\ \text{no volume de controle} \end{aligned} = -\varepsilon_A 4\pi r^2 |_{r_p} D_e \frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_{r_p} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \text{taxa de massa que sai} \\ \text{no volume de controle} \end{aligned} = -\varepsilon_A 4\pi r^2 |_{r+dr} D_e \frac{\partial C_A}{\partial r} \Big|_{r+dr} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \text{taxa de acúmulo de massa} \\ \text{no macroporo} \end{aligned} = \varepsilon_A 4\pi r^2 dr \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \text{taxa de acúmulo de massa} \\ \text{no microporo} \end{aligned} = \rho_s 4\pi r^2 dr (1 - \varepsilon_A) \frac{\partial q^*}{\partial t} \quad (21)$$

onde ρ_s é a massa específica da fase sólida e q^* é a concentração do adsorbato na fase sólida.

Substituindo os termos das equações no balanço de massa, considerando que não há geração, a equação que descreve o balanço de massa para a fase líquida interna à partícula do adsorbente é:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{r^2} D_e \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - \rho_s \frac{(1 - \varepsilon_A)}{\varepsilon_A} \frac{\partial q^*}{\partial t} \quad (22)$$

Na fase sólida do adsorbente, considera-se que a adsorção é instantânea. Assim tem-se:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = \frac{\partial q^*}{\partial C_A} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (23)$$

As condições iniciais e de contorno utilizadas no processo de adsorção em batelada são:

$$t = 0 \quad C_e = C_{e_i} \quad (24)$$

$$t = 0 \quad r \geq 0 \quad C_A(r, 0) = 0 \quad (25)$$

$$t > 0 \quad r = r_p \quad C_A(r_p, t) = C_e(t) \quad (26)$$

$$t > 0 \quad r = 0 \quad \left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (27)$$

$$t > 0 \quad r \geq 0 \quad q_e = q_{e_i} \quad (28)$$

onde o subscrito (i) representa a condição inicial.

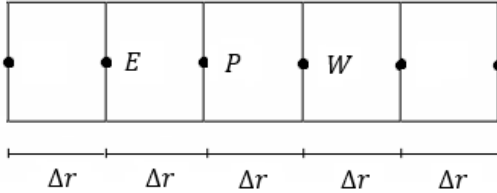
4.2 PROCEDIMENTO NUMÉRICO

As equações governantes da adsorção em batelada, Equação (17) e Equação (22), juntamente com as condições de contorno, são conjunto de equações diferenciais parciais (EDPs) que necessitam o emprego de algum método de discretização para a obtenção da solução numérica. Neste trabalho utilizou-se o método das diferenças finitas para aproximação das derivadas (EDPs).

O método de diferenças finitas é um método utilizado para substituir as derivadas parciais de uma equação diferencial parcial por aproximações baseadas na expansão das séries de Taylor. O primeiro passo para a obtenção das equações aproximadas é promover a discretização do domínio de interesse.

A malha utilizada neste trabalho foi unidimensional estruturada fixa com os nós localizados na fronteira do volume de controle, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10. Malha unidimensional estruturada fixa.



Fonte: a autora

Para resolver a Equação (17), utilizou-se as seguintes aproximações oriundas do método das diferenças finitas:

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{C_e^{n+1} - C_e^n}{\Delta t} \quad (29)$$

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial r} \right|_{r_p} = \frac{C_e^n - C_{AW}^n}{\Delta r} \quad (30)$$

Substituindo as Equações (29) e (30) na Equação (17) e rearranjando, obtém-se:

$$C_e^{n+1} = C_e^n - \varepsilon_A \frac{3}{r_p} D_e \Delta t \frac{(1 - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e} \left(\frac{C_e^n - C_{AW}^n}{\Delta r} \right) \quad (31)$$

A Equação (22) descreve o processo de transferência de massa dentro da partícula. Para resolver essa equação, é necessário derivar o termo q^* em relação ao C_A , considerando o equilíbrio instantâneo, afim de se obter uma equação diferencial somente como variável dependente o C_A .

Considerando a isoterma de Langmuir:

$$q^* = \frac{q_{\max} K_L C_A}{1 + K_L C_A} \quad (32)$$

Fazendo a derivada desta em relação a C_A tem-se:

$$\frac{\partial q^*}{\partial C_A} = \frac{q_{\max} K_L}{(1 + K_L C_A)^2} \quad (33)$$

Substituindo a Equação (33) na Equação (23), chega-se a:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = \left[\frac{q_{\max} K_L}{(1 + K_L C_A)^2} \right] \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (34)$$

Substituindo a Equação (34) na Equação (22) e rearranjando, tem-se:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\frac{1}{r^2} D_e \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right)}{1 + \rho_s \frac{(1-\varepsilon_A)}{\varepsilon_A} \left[\frac{q_{\max} K_L}{(1+K_L C_A)^2} \right]} = \frac{D_e \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right)}{1 + \rho_s \frac{(1-\varepsilon_A)}{\varepsilon_A} \left[\frac{q_{\max} K_L}{(1+K_L C_A)^2} \right]} \quad (35)$$

As aproximações das derivadas utilizadas para a Equação (35), oriundas das diferenças finitas, são:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{C_{AP}^{n+1} - C_{AP}^n}{\Delta t} \quad (36)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = \frac{C_{AE}^{n+\theta} - C_{AW}^{n+\theta}}{2\Delta r} \quad (37)$$

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} = \frac{C_{AE}^{n+\theta} - 2C_{AP}^n + C_{AW}^{n+\theta}}{\Delta r^2} \quad (38)$$

Substituindo as aproximações, Equações (36), (37) e (38), na Equação (35), considerando sistema explícito ($\theta = 0$) e rearranjando tem-se a equação principal discretizada para a fase sólida:

$$C_{AP}^{n+1} = C_{AP}^n + \frac{D_e \Delta t \left(\frac{C_{AE}^n - 2C_{AP}^n + C_{AW}^n}{\Delta r^2} + \frac{2}{\Delta r(i)} \frac{C_{AE}^n - C_{AW}^n}{2\Delta r} \right)}{1 + \rho_s \frac{(1-\varepsilon_A)}{\varepsilon_A} \left[\frac{q_{\max} K_L}{(1+K_L C_{AP}^n)^2} \right]} \quad (39)$$

Discretizando a condição de contorno na superfície da partícula ($r = r_p$), Equação (26), e substituindo na Equação (39), obtém-se uma equação que representa a transferência de massa na superfície da partícula:

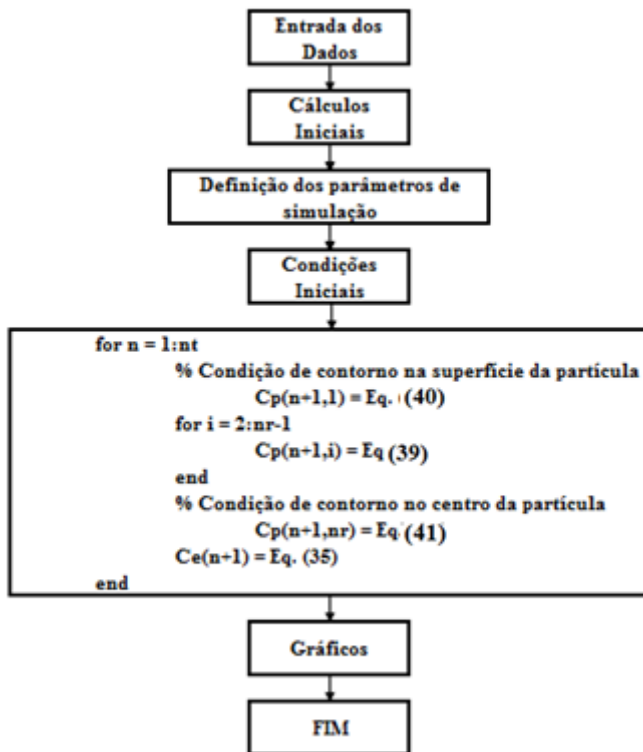
$$C_{AP}^{n+1} = C_{AP}^n + \frac{D_e \Delta t \left(\frac{C_{AE}^n - 2C_{AP}^n + C_e^n}{\Delta r^2} + \frac{2}{\Delta r(i)} \frac{C_{AE}^n - C_e^n}{2\Delta r} \right)}{1 + \rho_s \frac{(1-\varepsilon_A)}{\varepsilon_A} \left[\frac{q_{\max} K_L}{(1+K_L C_{AP}^n)^2} \right]} \quad (40)$$

Para o centro da partícula ($r = 0$) a equação que representa a transferência de massa é dada por:

$$C_{AP}^{n+1} = C_{AP}^n + \frac{D_e \Delta t \left(\frac{2C_{AE}^n - 2C_{AP}^n}{\Delta r^2} \right)}{1 + \rho_s \frac{(1-\varepsilon_A)}{\varepsilon_A} \left[\frac{q_{\max} K_L}{(1+K_L C_{AP}^n)^2} \right]} \quad (41)$$

Para resolver as Equações (31), (39), (40) e (41) discretizadas, foi desenvolvido um algoritmo computacional explícito em linguagem MATLAB R13a. O Fluxograma da rotina computacional encontra-se na a seguir (Figura 11).

Figura 11. Fluxograma da rotina computacional implementada.



Fonte: a autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

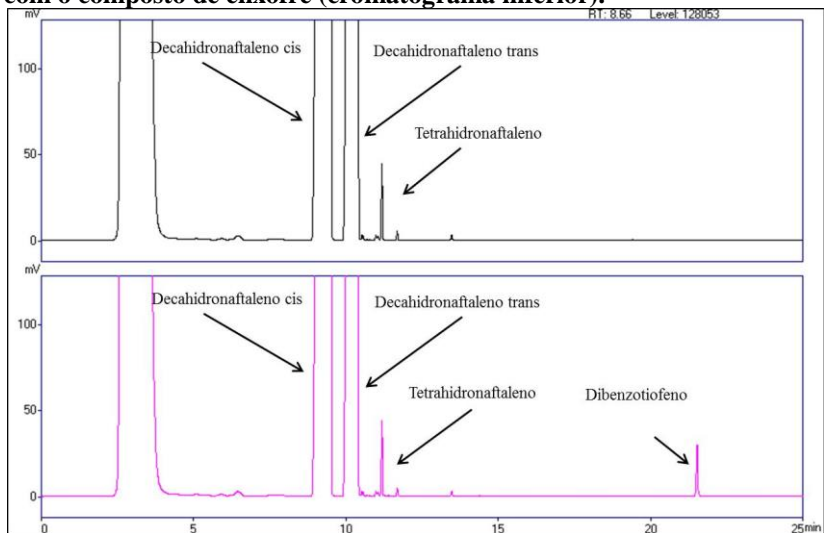
5.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ENXOFRE EM ÓLEOS LUBRIFICANTES

5.1.1 Seletividade

A seletividade foi avaliada por meio de observação do cromatograma contendo a substância de interesse e comparado ao cromatograma sem a adição do analito. Assim, foram identificados os compostos presentes, seus respectivos tempos de retenção e separação durante a corrida cromatográfica.

Na Figura 12 é apresentado, como exemplo, o cromatograma a adição do analito de interesse e o ponto que contém 1000 mg L⁻¹ de dibenzotiofeno.

Figura 12. Cromatograma obtido através da injeção da matriz isenta de dibenzotiofeno (cromatograma superior) e cromatograma fortificado com o composto de enxofre (cromatograma inferior).



Fonte: a autora.

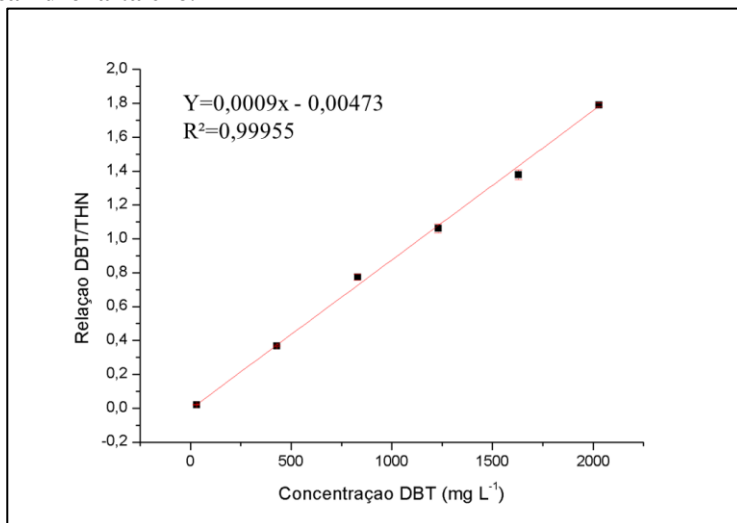
Comparando-se os sinais no cromatograma advindos da leitura da amostra do branco com o da amostra fortificada, observou-se uma

excelente separação dos compostos estudados. Os resultados obtidos no cromatograma da Figura 12 demonstraram que não houve interferência nos tempos de retenção tanto do padrão interno quanto do dibenzotiofeno, mostrando uma boa seletividade para os compostos estudados.

5.1.2 Curva de calibração e linearidade

A curva de calibração pode ser visualizada na Figura 13, a qual relaciona a razão da área de dibenzotiofeno pela área do padrão interno (tetrahidronaftaleno – THN) *versus* a concentração do óleo sintético (decahidronaftaleno – DHN).

Figura 13. Curva de calibração para a determinação de dibenzotiofeno em decahidronaftaleno.



Fonte: a autora.

Com isto, observou-se que o intervalo escolhido possui excelente relação linear com o sinal analítico, o que pode ser comprovado pelos valores do coeficiente de correlação linear (R^2): próximos a 1. Segundo Ribani *et al.* (2007), considera-se um $R^2 > 0,999$ como sendo evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. A ANVISA (BRASIL, 2003), por sua vez, recomenda um coeficiente de correlação

igual a 0,99, enquanto que o INMETRO (BRASIL, 2003) informa que valores acima de 0,90 são requeridos para que ocorra um ajuste ideal entre os dados para a linha de regressão.

Assim, os valores de coeficiente de determinação (R^2) e correlação comprovam que a curva é linear no intervalo obtido, sendo, porém, definido diferentemente, de acordo com o pesquisador ou órgão escolhido.

5.1.3 Sensibilidade

A sensibilidade foi determinada por intermédio da inclinação das retas dos gráficos de calibração, uma vez que a maior inclinação da reta indica o método mais sensível (LANÇAS, 2004).

Assim, através da curva analítica apresentada na Figura 13, obteve-se o valor de 0,0009 para a sensibilidade do método na faixa de 30 a 2030 mg L⁻¹. Analisando a resposta, pode-se observar que o método é sensível, já que uma pequena mudança na concentração do analito causa uma grande variação no sinal analítico, garantindo a diferenciação entre duas concentrações bastante próximas.

5.1.4 Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do dibenzotiofeno foram determinados a partir da elaboração de três curvas de calibração, sendo calculadas a partir das Equações (8) e (9), apresentadas no Capítulo 3.

Os coeficientes obtidos pela construção das curvas analíticas podem ser visualizados na Tabela 13, onde os limites de detecção e quantificação fornecidos pela análise foram de 51,92 mg L⁻¹ e 157,34 mg L⁻¹, respectivamente.

Logo, o LOD e LOQ observados apresentaram-se adequados aos objetivos do estudo de adsorção de dibenzotiofeno, pois se encontraram dentro da faixa de concentração requerida para análise do composto.

Tabela 13. Limites de detecção e quantificação para análise de dibenzotiofeno.

	<i>Coefficiente linear</i>	<i>Coefficiente angular</i>
Curva de calibração 1	0,009	0,0042
Curva de calibração 2	0,009	0,0034
Curva de calibração 3	0,007	0,0265
Média	0,000833	0,011367
Desvio padrão	0,000115	0,013112
LOD	51,92	
LOQ	157,34	

Fonte: a autora.

O LOD e LOQ observados apresentaram-se adequados aos objetivos do estudo de adsorção de dibenzotiofeno, pois se encontraram dentro da faixa de concentração requerida para análise do composto.

5.1.5 Exatidão e precisão

A exatidão (recuperação) foi obtida pela aplicação de 95,09 % do efluente sintético à metodologia adotada. Esse valor é aceitável, já que, na maioria dos procedimentos analíticos de validação, as recuperações dentro de uma faixa localizada entre 70 e 120 % são aceitas (LANÇAS, 2004).

Vale lembrar que a eficiência do método varia em função da concentração da substância. Geralmente, a dispersão dos resultados aumenta com a diminuição da concentração e a recuperação pode diferir substancialmente em altas e baixas concentrações (RIBANI et al., 2004).

Na Tabela 14, percebe-se que a recuperação do método variou com a concentração do DBT; entretanto, essa variação é decorrente de erros sistemáticos, já que a perda de DBT foi praticamente a mesma nas três concentrações aplicadas.

Desse modo, segundo Lanças (2004), erros sistemáticos típicos na exatidão de resultados analíticos provêm de equipamentos não calibrados, de baixa recuperação na extração, de medidas volumétricas incorretas, de seringas contaminadas ou de outros erros que podem vir a

ocorrer durante o processo. No presente trabalho, estes cuidados foram tomados para evitar os erros citados.

Tabela 14. Recuperações alcançadas para cada concentração avaliada com a aplicação do método analítico.

Concentração DBT teórica (mg L ⁻¹)	Concentração DBT recuperada (mg L ⁻¹)	Perda DBT (mg L ⁻¹)	% Recuperação DBT
430	405	25	94,22
1230	1193	37	97,02
2030	1909	121	94,06
Média			95,09
Desvio Padrão			1,67
CV (%)			1,76

Fonte: a autora.

Diante do exposto, tem-se que a metodologia adotada para a remoção de enxofre em óleos lubrificantes apresentou boa precisão, encontrando apenas 1,67 % de desvio entre os vários ensaios realizados.

Assim, tem-se que esse valor é aceitável e encontra-se dentro do intervalo estipulado na literatura. Isso por que Ribani *et al.* (2004) afirmam que, normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um coeficiente de variação (CV) entre 1 e 2 %. Entretanto, em métodos de análise de traços ou impurezas são aceitos CV de até 20 %, dependendo da complexidade da amostra. Porém, o valor máximo aceitável deve ser definido de acordo com a metodologia empregada, a concentração do analito na amostra, o tipo de matriz e a finalidade do método, não se admitindo valores superiores a 5 % (BRASIL, 2003).

5.2 EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA AS AMOSTRAS CAB1, CAB2, CAC1 E CAC2

5.2.1 Análises de caracterização

5.2.1.1 Calorimetria exploratória de varredura

Através da curva de DSC é possível medir a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura, tanto em condições de aquecimento quanto de resfriamento (IONASHIRO; GIOLITO, 1980). Consequentemente a temperatura e energia associada aos eventos, tais como fusão, ebulição, sublimação, vaporização, dessolvatação (que geralmente são eventos endotérmicos), além da cristalização, oxidação e algumas reações de decomposição (normalmente processos exotérmicos), podem ser avaliadas por esta técnica (LIN; WANG, 2012). Neste trabalho, a análise de DSC foi realizada para as amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2 com o intuito de determinar o pico endotérmico, que corresponde ao processo de remoção de umidade presente nas amostras.

Os registros das curvas de DSC encontram-se como fluxo de calor versus temperatura e a área do sinal é diretamente proporcional à quantidade de calor absorvido (evento endotérmico) ou liberado (evento exotérmico), sendo que a integral desse sinal fornece a quantidade de calor envolvida em $J\ g^{-1}$ ou $cal\ g^{-1}$ (SPINK, 2008).

A Tabela 15 mostra os resultados obtidos na análise de DSC para as amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2. As figuras com os gráficos correspondentes a análise encontram-se no ANEXO A.

Observou-se que, para a amostra CAB1, houve um pico endotérmico entre 30-85 °C. Para CAB2, o pico encontrou-se entre 40-100 °C, enquanto que para a amostra CAC1 o pico ficou entre 65-120 °C. Finalmente, para a amostra CAB2, o pico estabeleceu-se entre 60 e 125 °C, que correspondem ao processo de remoção de água (umidade) presente nas amostras.

Tabela 15. Resultados obtidos para a análise de caracterização DSC para as amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2.

Amostra	T (°C)		Amostra	T (°C)	
CAB1	T _{onset}	30	CAC1	T _{onset}	63
	T _{pico}	70		T _{pico}	105
	T _{endset}	85		T _{endset}	120
CAB2	T _{onset}	40	CAC2	T _{onset}	60
	T _{pico}	75		T _{pico}	110
	T _{endset}	100		T _{endset}	125

Fonte: a autora.

Com base nos resultados obtidos na análise de DSC, optou-se por ativar o carvão, antes das análises em batelada, com a temperatura de 130 °C, a fim de garantir que a amostra estivesse livre de umidade.

5.2.1.2 Análise textural pelo método BET

Os resultados obtidos na análise de área superficial, volume de microporos e diâmetro de poros das amostras de carvão ativado sem modificação, foram realizadas pelo método BET e são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Propriedades texturais das amostras sem modificação do carvão.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	d _p (nm)
CAB1	726,9	0,385	2,212
CAB2	743,7	0,396	2,128
CAC1	697,8	0,338	1,939
CAC2	742,1	0,351	1,890

S_{BET} – área superficial; V_p – volume de microporos; d_p – diâmetro de poros.

Fonte: a autora.

Analisando-se a Tabela 16, percebe-se que a área superficial dos adsorventes com granulometria 20•30 são superiores aos valores encontrados para os adsorventes com a granulometria 10•14. Dentre os resultados encontrados, o carvão ativado betuminoso, CAB2 obteve uma

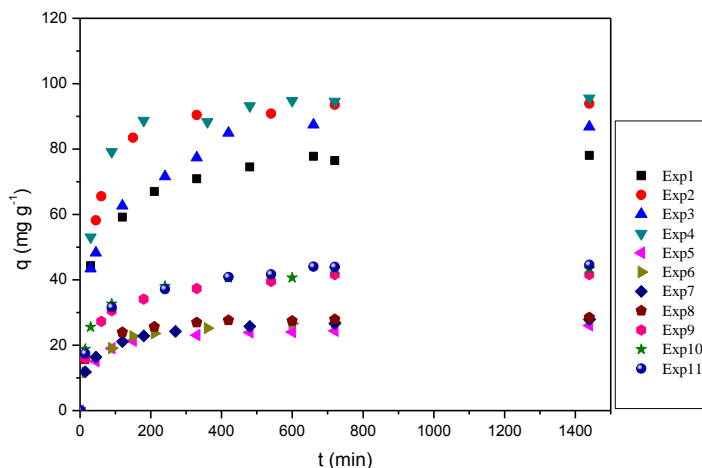
maior área superficial ($743,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) seguido pela amostra CAC2 ($742,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Para as amostras CAB1 e CAC1 a área superficial encontrada foi de $726,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $697,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Os resultados encontrados para o volume de microporos das amostras com granulometria $20 \cdot 30$ foram superiores aos resultados encontrados para as amostras de granulometria $10 \cdot 14$. Para caracterizar o diâmetro de poros utilizou-se a classificação da IUPAC apresentada na Seção 2.2.2.1, caracterizando-se as amostras CAB1 e CAB2 como mesoporosas (2-50 nm) e as amostras CAC1 e CAC2 como microporosas secundárias (0,8-2,0 nm).

5.2.2 Estudo Cinético

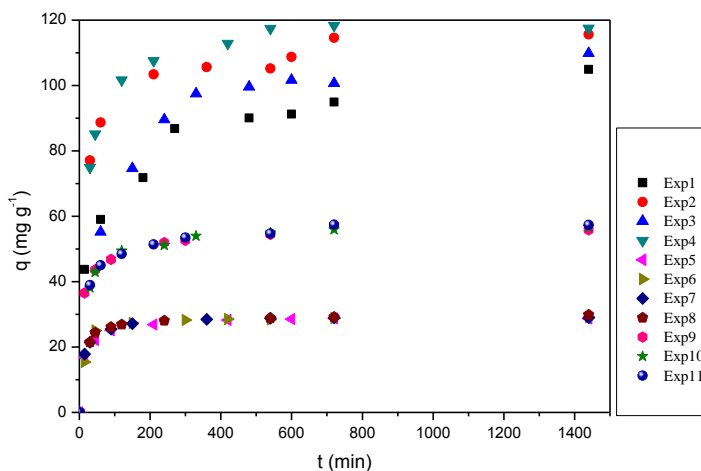
Os experimentos cinéticos foram realizados conforme descrito nas seções 3.7.1 e 3.7.2. As condições experimentais, por sua vez, constam na Tabela 11. As curvas das Figuras 14, 15, 16 e 17 foram obtidas coletando-se amostras em diferentes intervalos de tempo e determinou-se a sua capacidade adsortiva.

Figura 14. Cinética de adsorção para o carvão CAB1. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



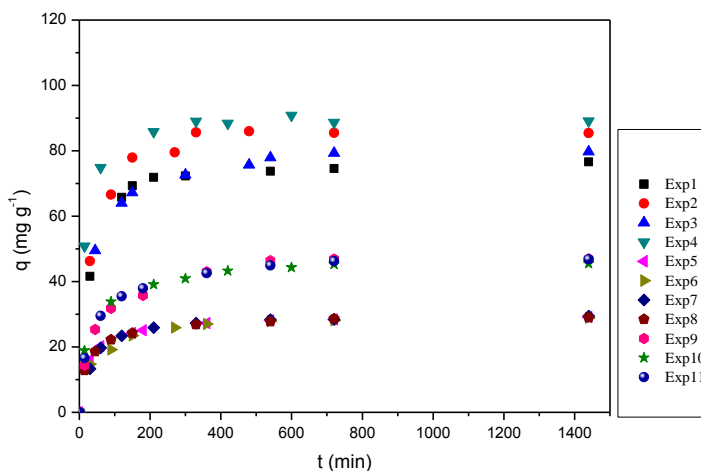
Fonte: a autora.

Figura 15. Cinética de adsorção para o carvão CAB2. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



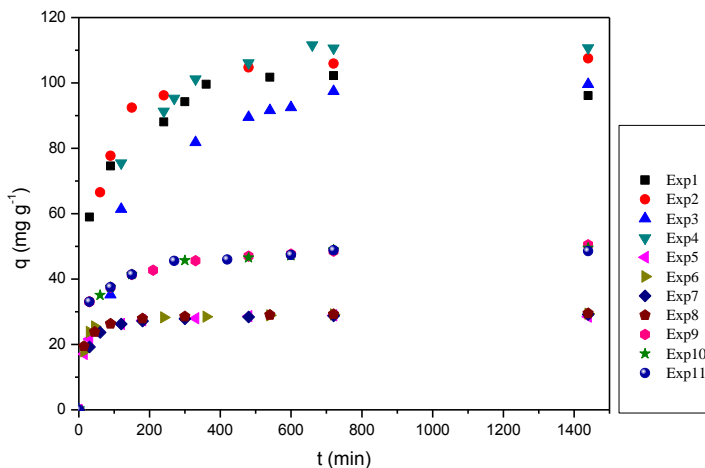
Fonte: a autora

Figura 16. Cinética de adsorção para o carvão CAC1. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora

Figura 17. Cinética de adsorção para o carvão CAC2. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora

Logo, a análise das curvas de cinética dos adsorventes leva a concluir que, para os carvões ativados betuminosos, tanto para o CAB1 (granulometria 10•14 mesh), Figura 14, quanto para o CAB2 (granulometria 20•30 mesh), Figura 15, após aproximadamente 600 min de contato entre os carvões e a solução, o equilíbrio foi estabelecido. E, de acordo com a Figura 16, após 360 min o carvão ativado da casca de coco CAC1 (granulometria 10•14 mesh) atingiu o equilíbrio, enquanto que o carvão CAC2 (granulometria 20•30 mesh), Figura 17, atingiu o equilíbrio somente aos 660 min.

5.2.3 Planejamento experimental fatorial 2^3 para as amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2

Os resultados experimentais obtidos pelos planejamentos fatoriais 2^3 completos realizados nas amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2, com intuito de avaliar a capacidade adsortiva do dibenzotiofeno no óleo lubrificante sintético, são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Resultados obtidos nos planejamentos experimentais para as amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2.

Experimento	CAB1 q (mg g ⁻¹)	CAB2 q (mg g ⁻¹)	CAC1 q (mg g ⁻¹)	CAC2 q (mg g ⁻¹)
1	78,05	104,92	76,58	96,11
2	93,87	115,60	85,43	107,49
3	86,82	109,89	79,71	99,57
4	95,57	117,5	89,08	110,7
5	26,05	28,65	29,07	28,46
6	28,05	29,12	28,91	29,35
7	27,82	28,97	29,46	29,16
8	28,49	29,88	29,01	29,53
9	41,59	55,86	46,94	50,53
10	43,35	56,66	45,52	49,54
11	44,55	57,33	46,82	48,53

Erro experimental = ±0,5. Fonte: a autora.

Na Tabela 17 verifica-se que as maiores capacidades adsorptivas obtidas para as amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2 foram para o experimento 4. Assim, avaliando-se estatisticamente os resultados, foram obtidos os efeitos estimados para os parâmetros individuais e das interações entre as variáveis, considerando o erro puro, em relação à resposta do experimento. Esses resultados são apresentados na Tabela 18, para CAB1 e CAB2, e na Tabela 19 para as amostras CAC1 e CAC2.

Tabela 18. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para CAB1 e CAB2.

Variável	Efeito	Erro puro	p
<u>CAB1</u>			
Média	54,01	0,4489	0,000069
X ₁	6,810	1,053	0,02307
X ₂	3,170	1,053	0,09486
X ₃	-60,97	1,053	0,000298
X ₁ X ₂	-2,100	1,053	0,1842
X ₁ X ₃	-5,475	1,053	0,03504
X ₂ X ₃	-2,065	1,053	0,1889
X ₁ X ₂ X ₃	1,435	1,053	0,3060
<u>CAB2</u>			
Média	66,76	0,2219	0,000011
X ₁	4,922	0,5204	0,01099
X ₂	1,991	0,5204	0,06204
X ₃	-82,83	0,5204	0,000039
X ₁ X ₂	-0,6565	0,5204	0,3343
X ₁ X ₃	-4,232	0,5204	0,01479
X ₂ X ₃	-1,451	0,5204	0,1082
X ₁ X ₂ X ₃	0,8765	0,5204	0,2342

X₁ – Temperatura; X₂ – Agitação; X₃ – Massa de adsorvente. Fonte: a autora.

Analisando os efeitos para a resposta da capacidade adsorptiva (Tabelas 18 e 19), observou-se que as variáveis independentes temperatura (X₁) e massa de adsorvente (X₃) e a interação da temperatura com a massa de adsorvente (X₁X₃) possuem efeito significativo para o intervalo de confiança de 95% para as amostras de carvão ativado betuminoso e de casca de coco de ambas granulometrias. No entanto, a variável mais significativa observada foi a massa de adsorvente, pois possui um menor valor para o teste p.

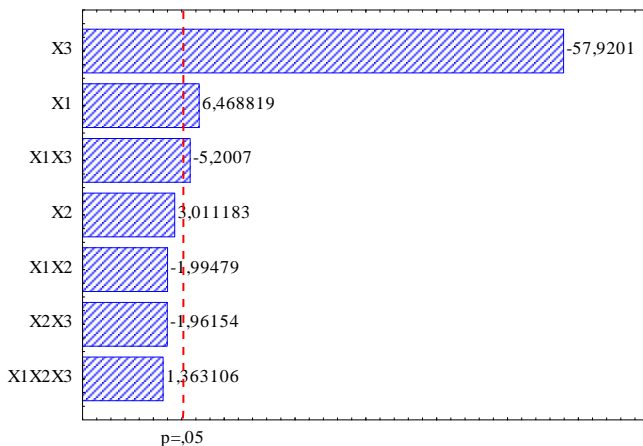
Tabela 19. Estimativas dos efeitos principais e suas interações para CAC1 e CAC2.

Variável	Efeito	Erro puro	p
<u>CAC1</u>			
Média	53,32	0,2374	0,000020
X ₁	4,402	0,5568	0,01562
X ₂	1,818	0,5568	0,08243
X ₃	-53,59	0,5568	0,000108
X ₁ X ₂	0,0575	0,5568	0,9272
X ₁ X ₃	-4,708	0,5568	0,01371
X ₂ X ₃	-1,573	0,5568	0,1059
X ₁ X ₂ X ₃	-0,2025	0,5568	0,7509
<u>CAC2</u>			
Média	61,73	0,3002	0,000024
X ₁	5,940	0,7041	0,01376
X ₂	1,887	0,7041	0,01156
X ₃	-74,34	0,7041	0,000090
X ₁ X ₂	-0,1947	0,7041	0,8081
X ₁ X ₃	-5,315	0,7041	0,01710
X ₂ X ₃	-1,448	0,7041	0,1759
X ₁ X ₂ X ₃	-0,0697	0,7041	0,9392

X₁ – Temperatura; X₂ – Agitação; X₃ – Massa de adsorvente. Fonte: a autora.

Portanto, as Figuras 18, 19, 20 e 21 demonstram os efeitos padronizados no gráfico de Pareto. Este diagrama apresenta, de uma forma rápida e clara, os efeitos que são estatisticamente importantes, (Tabelas 18 e 19), ou seja, aqueles que tiveram $p=0,5$ à esquerda da linha divisória. Isso quer dizer que esses efeitos são significativos a um nível de confiança de 95%.

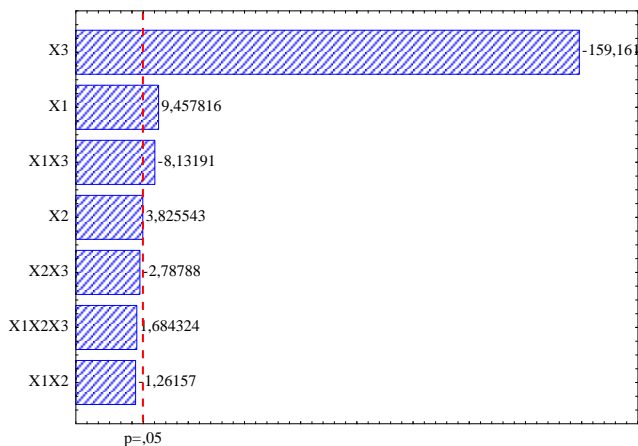
Figura 18. Gráfico de Pareto para a amostra CAB1.



Efeito padrão estimado (valor absoluto)

X_1 – Temperatura; X_2 – Agitação; X_3 – Massa de adsorvente. Fonte: a autora.

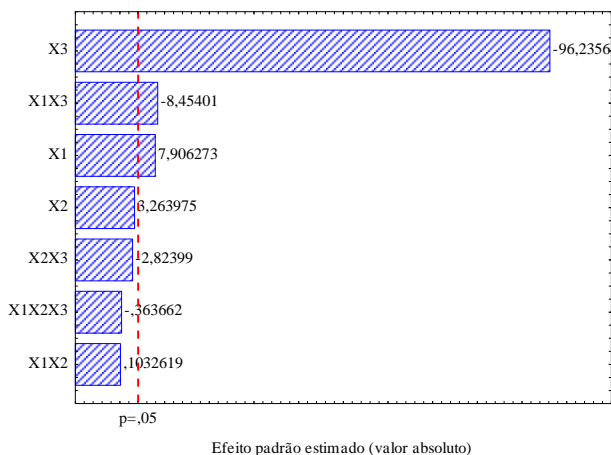
Figura 19. Gráfico de Pareto para a amostra CAB2.



Efeito padrão estimado (valor absoluto)

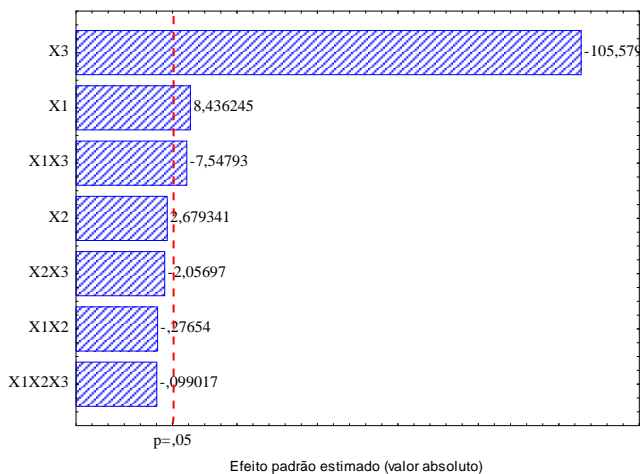
X_1 – Temperatura; X_2 – Agitação; X_3 – Massa de adsorvente. Fonte: a autora.

Figura 20. Gráfico de Pareto para a amostra CAC1.



X_1 – Temperatura; X_2 – Agitação; X_3 – Massa de adsorvente. Fonte: a autora.

Figura 21. Gráfico de Pareto para a amostra CAC2.



X_1 – Temperatura; X_2 – Agitação; X_3 – Massa de adsorvente. Fonte: a autora.

Desse modo, no Diagrama de Pareto realizado para as amostras CAB1, CAB2, CAC1e CAC2 (Figuras 18, 19, 20 e 21), é possível observar que a massa de adsorvente teve um efeito negativo nas respostas da capacidade adsortiva do DBT. Isso acontece porque reduzindo-se a massa de adsorvente, aumenta-se a capacidade adsortiva.

No caso da variável temperatura, o seu efeito é positivo para a resposta estudada, pois ao se aplicar temperaturas mais elevadas, aumenta-se o coeficiente de solubilidade, facilitando o rompimento das interações intermoleculares ou iônicas do composto sólido, favorecendo, assim, o aumento da capacidade adsortiva do DBT pelo carvão ativado. Nesse mesmo sentido posiciona-se Moreira (2010), ao aduzir que maiores temperaturas fornecem ao sistema uma maior energia, favorecendo a dessorção de moléculas não sulfuradas, liberando sítios ativos para as moléculas sulfuradas.

Considerando parâmetros e interações estatisticamente significativos ($p < 0,05$), foi possível a formulação de um modelo matemático de primeira ordem (Equações 42, 43, 44 e 45) para descrever a capacidade adsortiva, q (mg g^{-1}), para CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2 respectivamente, conforme segue:

$$q_{\text{CAB1}} (\text{mg g}^{-1}) = 54,01 + 6,810X_1 - 60,97X_3 - 5,475X_1X_3 \quad (42)$$

$$q_{\text{CAB2}} (\text{mg g}^{-1}) = 66,76 + 4,922X_1 - 82,83X_3 - 4,232X_1X_3 \quad (43)$$

$$q_{\text{CAC1}} (\text{mg g}^{-1}) = 53,32 + 4,402X_1 - 53,59X_3 - 4,708X_1X_3 \quad (44)$$

$$q_{\text{CAC2}} (\text{mg g}^{-1}) = 61,73 + 5,940X_1 - 74,34X_3 - 5,315X_1X_3 \quad (45)$$

A análise de variância (ANOVA) do modelo para os planejamentos experimentais realizados nas amostras CAB1 e CAB2 é demonstrada pela Tabela 20, enquanto que os resultados obtidos no que se refere as amostras CAC1 e CAC2 estão presentes na Tabela 21. Esse teste consiste na avaliação do coeficiente de determinação R^2 e do teste F, a fim de verificar se o modelo representa um grau de ajuste adequado aos dados experimentais.

Tabela 20. Análise de variância dos fatores significativos para as amostras CAB1 e CAB2.

FV	SQ	GL	QM	F_{calculado}	F_{tabelado}
<u>CAB1</u>					
Regressão	7588,6	3	2529,5	243,5	6,59
Resíduos	41,564	4	10,39		
Falta de ajuste	486,12	1	486,12	219,3	18,5
Erro puro	4,433	2	2,217		
Total SS	8120,72	10			
<u>CAB2</u>					
Regressão	13805	3	4601,7	1265,9	6,59
Resíduos	14,54	4	3,635		
Falta de ajuste	424,71	1	424,71	786,5	18,5
Erro puro	1,08	2	0,54		
Total SS	14245,3	10			

FV – Fonte de variação; SQ – soma dos quadrados; GL – Graus de liberdade; QM – Quadrado médio, F_{calc} – F calculado; F_{tab} – F tabelado. Fonte: a autora.

Tabela 21. Análise de variância dos fatores significativos para as amostras CAC1 e CAC2.

FV	SQ	GL	QM	F_{calc}	F_{tab}
<u>CAC1</u>					
Regressão	5826,3	3	1942,11	667,6	6,59
Resíduos	11,642	4	2,911		
Falta de ajuste	196,064	1	196,064	316,2	18,5
Erro puro	1,240	2	0,62		
Total SS	6035,2	10			
<u>CAC2</u>					
Regressão	11180,4	3	3726,8	1303,1	6,59
Resíduos	11,41	4	2,86		
Falta de ajuste	613,07	1	613,07	619,2	18,5
Erro puro	1,98	2	0,99		
Total SS	11806,8	10			

FV – Fonte de variação; SQ – soma dos quadrados; GL – Graus de liberdade; QM – Quadrado médio; F_{calc} – F calculado; F_{tab} – F tabelado. Fonte: a autora.

Segundo Box, Hunter e Hunter (1978), para que a regressão não seja apenas significativa, devendo ser também útil para fins preditivos, a relação de $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$ deve ser superior a 3 (três).

Por isso, no caso desse trabalho, com base nas Tabelas 20 e 21, fica evidente que o modelo obtido é significativo e preditivo, uma vez que o F_{cal} (243,5 para CAB1; 1265,9 para CAB2; 667,6 para CAC1 e 1303,1 para CAC2) entre a regressão e o resíduo possui um valor superior ao F_{tab} (6,59), de acordo com a tabela do teste de Fisher com nível de significância de 5% apresentada por Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010).

Porém, a falta de ajuste também foi significativa, já que se obteve o F_{cal} (219,3 para CAB1; 786,5 para CAB2; 316,2 para CAC1 e 619,2 para CAC2) maior que o F_{tab} , (18,5) para todas as amostras, embora o ideal fosse um valor de F_{cal} menor que F_{tab} , ou seja, não significativo. Entretanto, como as médias dos pontos centrais foram muito próximas e o erro puro muito baixo (razões para o F da falta de ajuste alto), o modelo foi considerado válido para fins preditivos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Então, para uma melhor visualização dos pontos centrais, um tanto quanto distantes dos valores previstos, encontram-se no ANEXO B, diagramas contendo os valores preditos *versus* aqueles observados nas amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2;

Nesse sentido, de acordo com Waszczynsky e Nelsen (1996), quando o quadrado médio para o erro experimental tomar valor extremamente baixo, os testes de significância para a falta de ajuste devem ser considerados irrelevantes, afirmação esta que corrobora a validade encontrada neste trabalho.

Dessa maneira, os valores do coeficiente de determinação (R^2) para o modelo de capacidade de adsorção das amostras estudadas são 0,939; 0,970; 0,967 e 0,948 respectivamente. Isto significa que as equações de modelo podem ser responsáveis por mais de 93%, 97%, 96% e 94% da variância, respectivamente.

Conforme Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010) o R^2 mede a proporção da variação total da resposta que é explicada pelo modelo. Desse modo, quanto mais próximo a 1 o R^2 , menor será o erro e melhor o modelo. Segundo estes autores, modelos com $R^2 < 0,60$, devem ser usados somente como indicadores de tendência, nunca para fins preditivos.

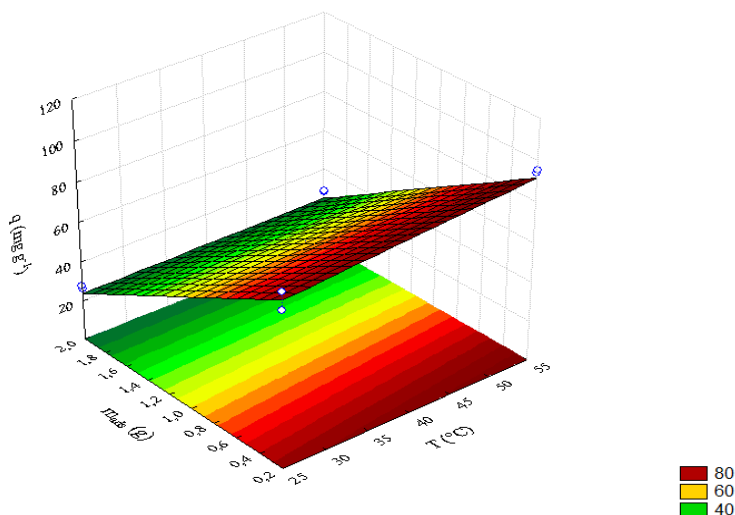
A partir dos modelos gerados pelas Equações (42), (43), (44) e (45), e seus respectivos coeficientes de regressão (Tabelas 18 e 19), foram geradas as superfícies de respostas (Figuras 22, 23, 24 e 25) das

variáveis independentes, temperatura e massa de adsorvente, para verificar as regiões de melhores condições experimentais para CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2.

As Figuras 22, 23, 24 e 25 mostram a superfície de resposta para a variável dependente, isto é, para a capacidade adsortiva. A partir disso, pode-se verificar que houve forte influência da temperatura para a adsorção de DBT em DHN, pois o resultado indica que quanto maior a temperatura, maior a capacidade adsortiva.

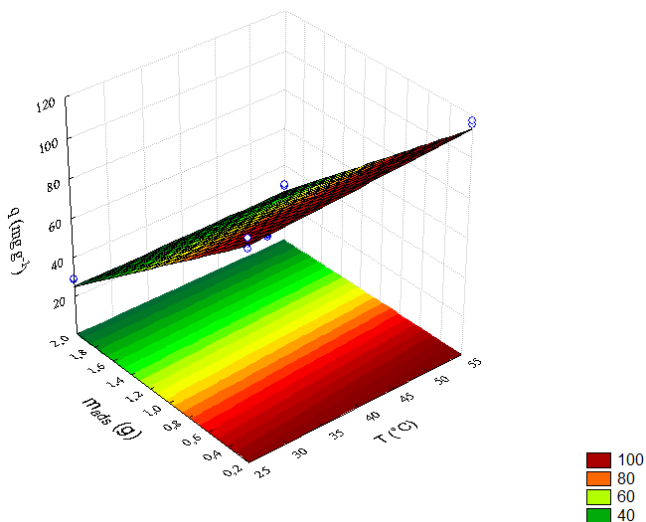
Verifica-se também que o processo é relativamente mais eficiente quando se utiliza a menor massa de adsorvente. Essa observação comprova a influência significativa da temperatura elevada e da baixa massa de adsorvente na adsorção em estudo, confirmando as informações apresentadas nos gráficos de Pareto (Figuras 18, 19, 20 e 21). Portanto, a análise desses dados é fundamental para a melhor operação em sistemas de adsorção.

Figura 22. Superfície de resposta para a amostra CAB1. Condições operacionais: 55 °C, 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



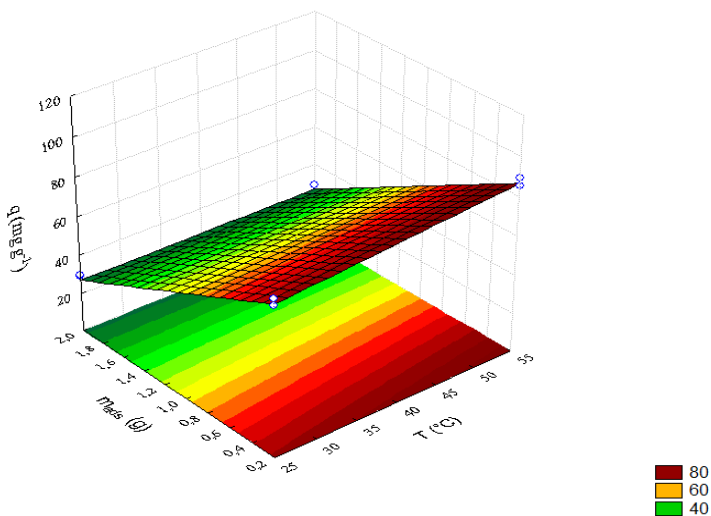
Fonte: a autora.

Figura 23. Superfície de resposta para a amostra CAB2. Condições operacionais: 55 °C, 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



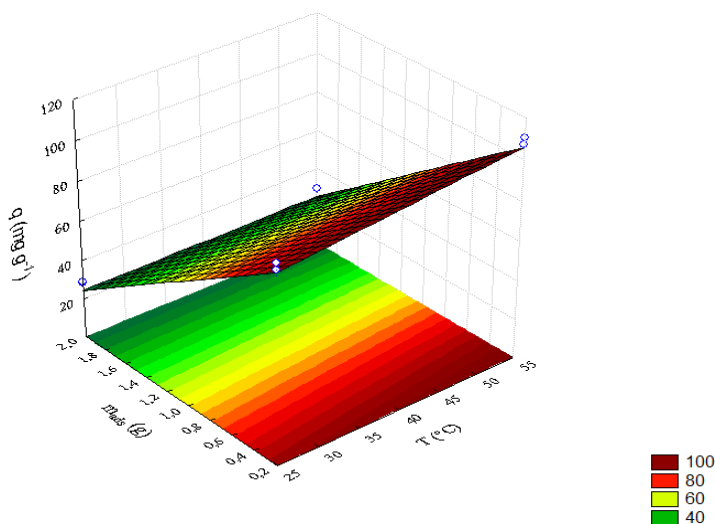
Fonte: a autora.

Figura 24. Superfície de resposta para a amostra CAC1. Condições operacionais: 55 °C, 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.

Figura 25. Superfície de resposta para a amostra CAC2. Condições operacionais: 55 °C, 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.

Dessa forma, de acordo com o conjunto de resultados obtidos e analisando-se os resultados apresentados na

Tabela, tem-se que a capacidade de adsorção mais elevada observada foi de 117,5 mg g⁻¹ para CAB2, seguido pelo CAC2 com 110,7 mg g⁻¹, 95,57 mg g⁻¹ para CAB1 e 89,08 mg g⁻¹ para CAC1. Observou-se que a maior capacidade adsorptiva ocorreu no experimento 4, quando se utilizou 0,200 g de adsorvente, temperatura de 55 °C e agitação de 200 rpm.

Logo, ao ser utilizado 2,0 g de adsorvente a capacidade adsorptiva de todas as amostras foi inferior a 30 mg g⁻¹ (0,163 mmol g⁻¹). Isto indica que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da massa de adsorvente, que está em conformidade com o resultado da literatura (SALEM; HAMID, 1997). Observou-se também para os carvões estudados que o aumento da temperatura favoreceu a cinética adsorptiva do composto sulfurado, indicando que o aumento da taxa de adsorção foi dependente da temperatura. Analisou-se também que as amostras CAB2 e CAC2, que possuem a granulometria 20•30 mesh, possuem uma maior capacidade de adsorção frente as amostras CAB1 e CAC1,

que possuem granulometria 10•14 mesh. Com base nesses resultados, utilizou-se as condições do experimento 4 para prosseguir com os ensaios realizados neste trabalho.

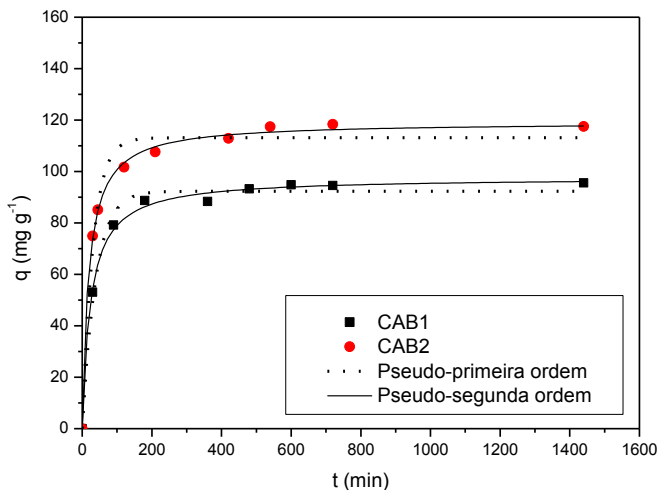
5.2.4 Ajuste dos dados cinéticos para CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2

Inicialmente, convém salientar que, para interpretar os dados experimentais, é necessário identificar a etapa que governa a velocidade do processo de adsorção. Assim, para ajustar os dados experimentais obtidos para a adsorção de enxofre, foram testados modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Outrossim, os ajustes não lineares foram realizados utilizando o programa Origin Pro 8, conforme se pode averiguar a seguir.

Na Figura 26 foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda para as amostras CAB1 e CAB2.

Figura 26. Ajustes de modelos cinéticos obtidos para o carvão ativado betuminoso CAB1 (granulometria 10•14) mesh e CAB2 (granulometria 20•30 mesh). Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.

Na Tabela 22, por sua vez, são mostrados os valores dos parâmetros cinéticos obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem e para o modelo de pseudo-segunda ordem

Tabela 22. Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os carvões CAB1 e CAB2.

Ajuste modelo de pseudo-primeira ordem			
Composto	q_e (mg g⁻¹)	k_{ads} (g mg⁻¹ min⁻¹)	R²
CAB1	92,31	0,02602	0,989
CAB2	113,1	0,03283	0,980

Ajuste modelo de pseudo-segunda ordem			
Composto	q_e (mg g⁻¹)	k_{ads} (g mg⁻¹ min⁻¹)	R²
CAB1	97,67	0,00004	0,997
CAB2	119,2	4,5866	0,998

Fonte: a autora.

Analisando os parâmetros da Tabela 22, percebe-se que o modelo de pseudo-segunda ordem possui correlação maior para o carvão ativado betuminoso de ambas granulometrias, obtendo-se um R² de 0,997 e 0,998 para CAB1 e CAB2, respectivamente. Além disso, percebe-se que a capacidade de adsorção, q_e , é maior no modelo de pseudo segunda ordem, sendo 97,67 mg g⁻¹ para CAB1 e 119,2 mg g⁻¹ para CAB2.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem também foram ajustados aos dados experimentais com intuito de possibilitar a avaliação das amostras CAC1 e CAC2, o que pode ser observado na Figura 27. Os parâmetros utilizados para a realização da referida análise estão presentes na Tabela 23.

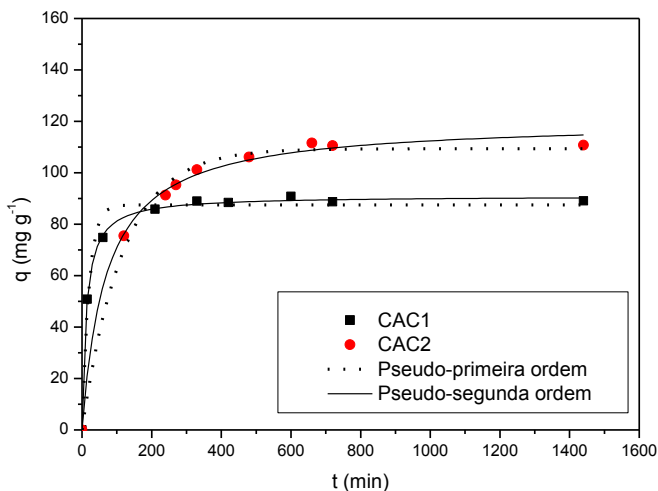
Tabela 23. Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os carvões CAC1 e CAC2.

Ajuste modelo de pseudo-primeira ordem			
Composto	q_e (mg g ⁻¹)	k_{ads} (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
CAC1	87,54	0,05201	0,983
CAC2	109,3	0,00852	0,992

Ajuste modelo de pseudo-segunda ordem			
Composto	q_e (mg g ⁻¹)	k_{ads} (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
CAC1	90,99	0,00091	0,999
CAC2	120,2	0,1197	0,996

Fonte: a autora.

Figura 27. Ajustes de modelos cinéticos obtidos para o carvão ativado da casca de coco CAC1 (granulometria 10•14) mesh e CAC2 (granulometria 20•30 mesh). Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.

Uma vez observados os ajustes realizados para as amostras CAC1 e CAC2, para os modelos cinéticos estudados, o R^2 encontrado foi superior para o modelo de pseudo-segunda ordem, 0,999 para CAC1 e 0,99 para CAC2. Comparando-se o q_e obtido, verifica-se uma melhoria na adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem, 90,99 mg g^{-1} e 120,2 mg g^{-1} para CAC1 e CAC2, respectivamente.

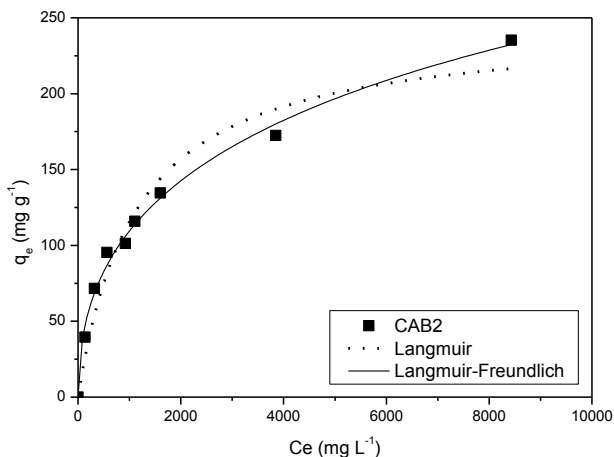
Deve ficar claro, no entanto, que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem é empírico e, por isso, não apresenta um significado físico, embora seja muito citado na literatura pelos mais diversos autores (LIU, 2008; SHAHWAN, 2014; SIMONIN, 2016; VIGNOLA, 2011). Com base no exposto aplicou-se este modelo no presente estudo no que concerne a análise dos dados cinéticos obtidos para a adsorção de DBT, já que foi o modelo mais adequado para descrever o processo de adsorção em questão.

Comparando-se os resultados obtidos para CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2, percebeu-se que os carvões CAB2 e CAC2 (granulometria 20•30 mesh) possuem uma maior capacidade de adsorção, frente à CAB1 e CAC1 (granulometria 10•14). Com base neste resultado, procedeu-se os experimentos utilizando as amostras CAB2 e CAC2.

5.2.5 Isoterma de adsorção e ajuste de modelo para as amostras CAB2 e CAC2

As isotermas de adsorção para DBT presente em óleos lubrificantes, para as amostras CAB2 e CAC2, cujo experimento foi descrito nas seções 3.7.4 e 3.7.5, foram ajustadas para o modelo de Langmuir e Langmuir-Freundlich, conforme Figuras 28 e 29 e os parâmetros obtidos estão apresentados nas Tabelas 24 e 25.

Figura 28. Isoterma de adsorção para a amostra CAB2. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



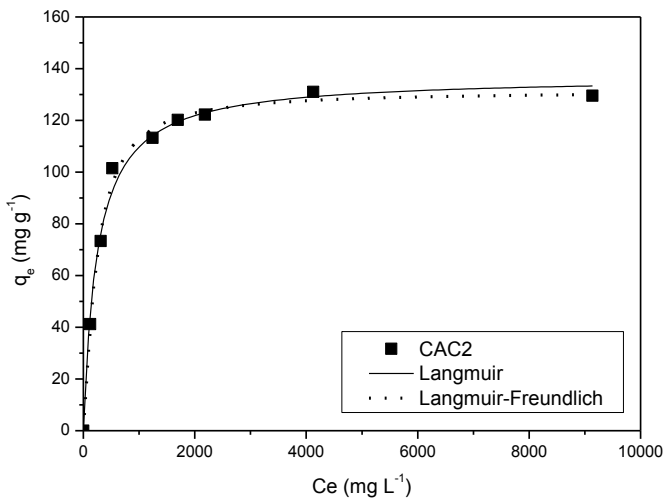
Fonte: a autora.

Tabela 24. Parâmetros obtidos para a isoterma da amostra CAB2.

Modelos	Parâmetros
Langmuir	
	q_L (mg g ⁻¹) 245,5
	K_L (L mg ⁻¹) 8,879
	R^2 0,967
Langmuir-Freundlich	
	q_{LF} (mg g ⁻¹) 672,1
	K_{LF} (L g ⁻¹) 0,00763
	N 2,13
	R^2 0,991

Fonte: a autora.

Figura 29. Isoterma de adsorção para a amostra CAC2. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.

Tabela 25. Parâmetros obtidos para a isoterma da amostra CAC2.

Modelos	Parâmetros	
Langmuir	q_L (mg g ⁻¹)	136,9
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0403
	R^2	0,991
Langmuir-Freundlich	q_{LF} (mg g ⁻¹)	131,1
	K_{LF} (L g ⁻¹)	0,00106
	n	0,7984
	R^2	0,994

Fonte: a autora.

Assim, ao analisar-se a Tabela 24, observa-se que para a isoterma alcançada com o adsorvente CAB2, obteve-se correlação de 0,967 e 0,991, para Langmuir e Langmuir-Freundlich, respectivamente, enquanto que, na Tabela 25 que traz o estudo da amostra CAC2, conseguiu-se correlação de 0,991 para o modelo de Langmuir e 0,994 para o modelo de Langmuir-Freundlich.

Comparando-se a capacidade de adsorção obtida pelo ajuste com o modelo de Langmuir, tem-se que o adsorvente CAB2 atingiu a capacidade adsorptiva de 245,5 mg g⁻¹ e, a partir do adsorvente CAC2, alcançou-se a capacidade adsorptiva de 136,9 mg g⁻¹.

Já para o modelo de Langmuir-Freundlich, obteve-se uma capacidade adsorptiva de 672,1 mg g⁻¹ para CAB2 e de 131,1 mg g⁻¹ para a amostra CAC2.

Portanto, com base nisso, percebe-se que o carvão ativado betuminoso possui uma capacidade adsorptiva superior ao carvão da casca de coco. Ademais, a maior capacidade de adsorção pode estar associada à sua maior área superficial.

Dessa forma, pode-se afirmar que os valores encontrados para R² indicam que todos os modelos para isoterma de adsorção obtidos tanto para CAB2 quanto para CAC2 apresentaram bons ajustes com os dados experimentais, sendo que a melhor média do R² dos compostos foi obtida pela isoterma de Langmuir-Freundlich.

5.2.6 Modelo de transferência de massa

A partir do modelo computacional desenvolvido no Matlab para a solução do modelo matemático apresentado na Seção 4, obteve-se a solução numérica utilizando os dados da cinética em batelada e também dos ajustes do modelo de Langmuir.

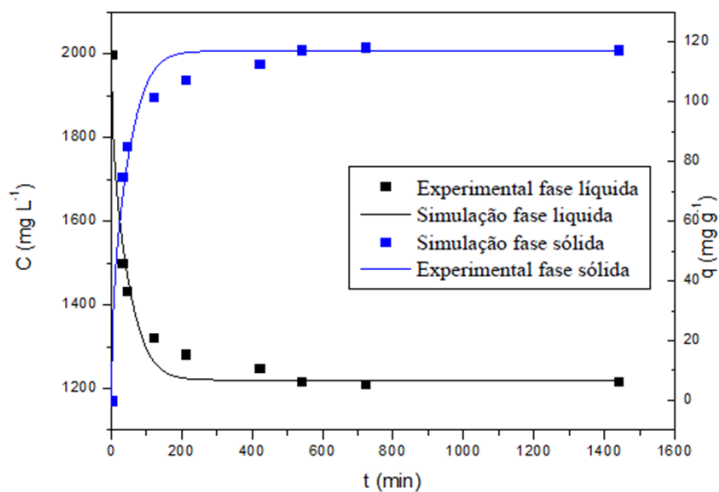
Pelo ajuste do modelo de Langmuir, encontrou-se a quantidade máxima de DBT adsorvida por grama de carvão: 245,5 mg g⁻¹ para CAB23 e 136,9 mg g⁻¹ para CAC23.

Os parâmetros de transporte (Tabela 26) do modelo proposto para as amostras CAB2 e CAC2 foram obtidos pelo ajuste dos dados numéricos e experimentais. Nota-se nas Figuras 30 e 31 um bom ajuste entre os dados para ambas as amostras.

Tabela 26. Parâmetro de transporte obtido para CAB2 e CAC2.

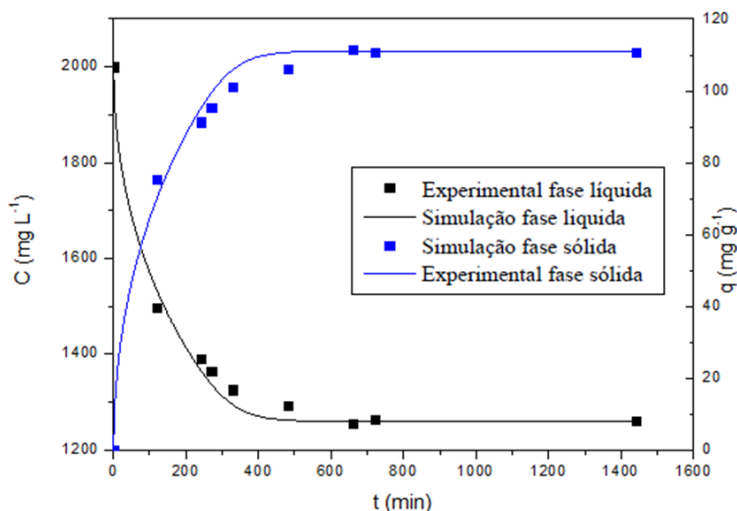
Amostra	D_e ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)
CAB2	3,00E-06
CAC2	8,00E-07

Fonte: a autora.

Figura 30. Dados experimentais e numéricos para a cinética de adsorção do enxofre em batelada para a amostra CAB2.

Fonte: a autora.

Figura 31. Dados experimentais e numéricos para a cinética de adsorção do enxofre em batelada para a amostra CAC2.



Fonte: a autora.

5.3 RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS PARA O CAB E CAC MODIFICADOS

Baseado nos resultados obtidos nos planejamentos experimentais na seção 5.2, nos quais foram obtidas respostas mais satisfatórias dos carvões CAB2 e CAC2 (carvão ativado betuminoso e carvão ativado da casca de coco com a granulometria 20•30 mesh), optou-se por modificá-los com o intuito de se buscar uma melhora na adsorção do dibenzotiofeno em decahidronaftaleno, sendo este, pois, um dos objetivos deste trabalho.

Assim, para cada carvão, foram feitas 7 modificações (descritas na seção 3.4) e as amostras de carvão modificadas foram estudadas de forma similar ao que já foi exposto para o carvão não modificado, conforme descrito na seção 5.2.

5.3.1 Caracterização dos adsorventes modificados

5.3.1.1 Calorimetria exploratória de varredura

A análise de DSC foi realizada para as amostras de carvão betuminoso modificadas (CAB21 a CAB27), bem como para as amostras de carvão proveniente da casca de coco modificadas (CAC21 a CAC27).

Na Tabela 27 pode-se averiguar, portanto, os resultados obtidos na análise de DSC para as amostras de carvão ativado modificadas.

Tabela 27. Resultados obtidos para a análise de caracterização DSC para as amostras CAB21 a CAB27 e CAC21 a CAC27.

Amostra	T (°C)		Amostra	T (°C)	
CAB21	T _{onset}	50	CAC21	T _{onset}	55
	T _{pico}	90		T _{pico}	90
	T _{endset}	115		T _{endset}	115
CAB22	T _{onset}	75	CAC22	T _{onset}	70
	T _{pico}	115		T _{pico}	115
	T _{endset}	130		T _{endset}	135
CAB23	T _{onset}	70	CAC23	T _{onset}	60
	T _{pico}	88		T _{pico}	95
	T _{endset}	105		T _{endset}	110
CAB24	T _{onset}	75	CAC24	T _{onset}	75
	T _{pico}	90		T _{pico}	90
	T _{endset}	125		T _{endset}	125
CAB25	T _{onset}	45	CAC25	T _{onset}	50
	T _{pico}	88		T _{pico}	90
	T _{endset}	115		T _{endset}	120
CAB26	T _{onset}	60	CAC26	T _{onset}	72
	T _{pico}	90		T _{pico}	110
	T _{endset}	120		T _{endset}	130
CAB27	T _{onset}	40	CAC27	T _{onset}	60
	T _{pico}	78		T _{pico}	100
	T _{endset}	105		T _{endset}	120

Fonte: a autora.

Para as amostras de carvão ativado modificadas, há uma variação no pico endotérmico de 40 a 130 °C correspondente a temperatura de remoção de água (umidade) presente nas amostras. Desse modo, com base nos resultados obtidos, optou-se por ativar o carvão antes das análises de batelada à temperatura de 135 °C. As figuras com os gráficos correspondentes à análise, encontram-se no ANEXO A.

5.3.1.2 Análise textural pelo método BET

A análise textural do carvão ativado modificado, CAB23 e CAC23, foram realizadas pelo método BET. Os resultados apresentam-se na Tabela 28.

Tabela 28. Propriedades texturais do CAB23 e CAC23.

Amostra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	d_p (nm)
CAB23	877,3	0,543	2,506
CAC23	747,9	0,386	2,065

S_{BET} – área superficial; V_p – volume de microporos; d_p – diâmetro de poros.

Fonte: a autora.

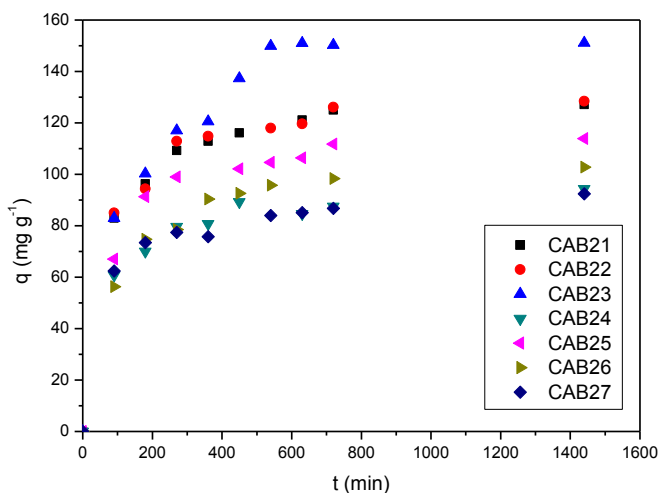
Observando-se os resultados da área BET para as amostras CAB23 e CAC23 (amostras que foram colocadas em contato com ácido nítrico e posteriormente em mufla a 400 °C) percebe-se que a amostra CAB23 possui uma maior área superficial, comparando-se com a amostra CAC23, 877,3 m² g⁻¹ e 747,9, respectivamente. Em termos de volume de microporos, a amostra de CAB23 apresentou de 0,543 cm³ g⁻¹ e diâmetro do poro de 2,506 nm. Já para a amostra CAC23, o volume de microporo encontrado foi de 0,386 cm³ g⁻¹ e o diâmetro do poro 2,065 nm. Segundo a classificação da IUPAC apresentada na seção 2.2, ambas as amostras caracterizam-se como mesoporosas (2-50 nm).

Comparando-se os resultados das amostras sem tratamento (CAB2 e CAC2) com as amostras CAB23 e CAC23, percebe-se um aumento de área superficial e de volume de poro.

5.3.2 Estudo cinético

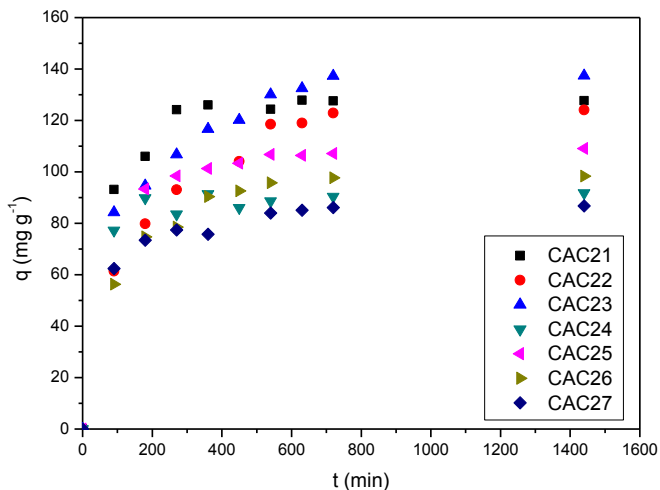
Com o objetivo de estudar o comportamento dos adsorventes modificados, foram realizados ensaios cinéticos nas condições apresentadas na Seção 5.2.3 com o intuito de verificar-se o tempo de equilíbrio das amostras CAB21 a CAB27 e CAC21 a CAC27 (Figuras 32 e 33 e Tabela 29) com as respectivas modificações já explicadas no decorrer da presente tese.

Figura 32. Cinética de adsorção para os carvões modificados CAB21 a CAB27. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.

Figura 33. Cinética de adsorção para os carvões modificados CAC21 a CAC27. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.

Tabela 29. Capacidade adsorptiva máxima experimental obtida para as amostras de carvão modificadas.

Amostra	Capacidade adsorptiva máxima experimental	Amostra	Capacidade adsorptiva máxima experimental
	q (mg g^{-1})		q (mg g^{-1})
CAB21	127,7	CAC21	127,1
CAB22	128,3	CAC22	124,1
CAB23	151,1	CAC23	131,5
CAB24	94,35	CAC24	91,76
CAB25	113,9	CAC25	109,1
CAB26	102,8	CAC26	98,31
CAB27	92,44	CAC27	86,72

Fonte: a autora.

Analisando os resultados obtidos para as amostras CAB2 e CAC2 modificadas (Figuras 32 e 32 e na Tabela 29), verifica-se que, aquelas que foram colocadas em contato com o ácido nítrico e posteriormente calcinadas, isto é, CAB23 e CAC23, apresentaram uma capacidade adsorptiva máxima de 151,1 mg g⁻¹ e 131,5 mg g⁻¹, respectivamente, sendo estes resultados mais satisfatórios do que daquelas amostras que foram apenas calcinadas, quais sejam: CAB21 (127,7 mg g⁻¹) e CAC21 (127,1 mg g⁻¹), como também das amostras que foram colocadas em contato com ácido e apenas secas na estufa a 105 °C, CAB22 (128,3 mg g⁻¹) e CAC22 (124,1 mg g⁻¹).

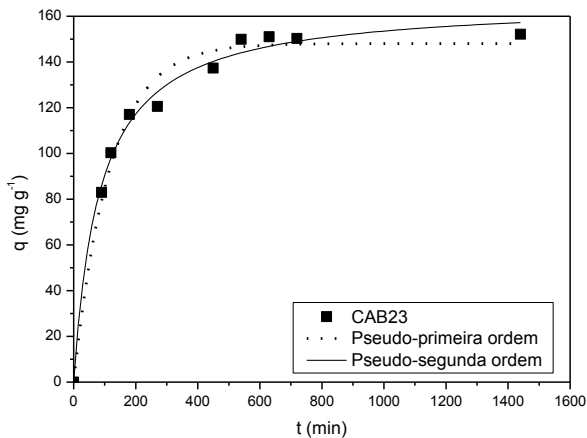
Porém, para as modificações nas quais se utilizou nitrato de níquel hexahidratado (CAB24, CAB25, CAB26, CAB27, CAC24, CAC25, CAC26 E CAC27), os resultados ficaram aquém do esperado, uma vez que foram inferiores ao da amostra original, CAB2 E CAC2.

Os resultados obtidos para as amostras que foram modificadas com nitrato de níquel não atingiram as expectativas de capacidade adsorptiva em relação aos seus carvões de origem. Isto pode ter ocorrido devido à obstrução dos microporos após a modificação. O tempo de equilíbrio foi atingido em aproximadamente 660 min para as amostras modificadas do carvão betuminoso e da casca de coco.

5.3.3 Ajuste dos dados cinéticos

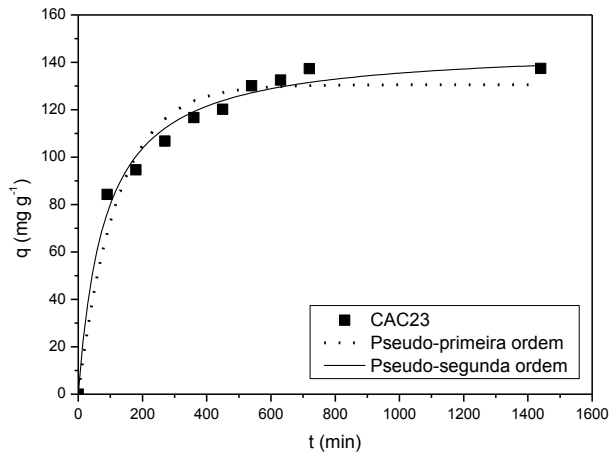
Os resultados obtidos na adsorção de dibenzotiofeno em decahidronaftaleno para os ajustes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem nas amostras CAB21 a CAB27 e CAC21 a CAC27 encontram-se nas Tabelas 30 e 31. Os gráficos para as amostras CAB23 e CAC23 encontram-se nas Figuras 34 e 35 e para as demais amostras de carvão modificado estão no Anexo C.

Figura 34. Ajuste de modelo cinético obtido para a amostra CAB23.
Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.

Figura 35. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC23.
Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.

Com base nos resultados obtidos experimentalmente (Figuras 34 e 35 e nas Tabelas 30 e 31), verifica-se um melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem, pois foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais devido a correlação de R^2 ser maior para esse modelo.

Tabela 30. Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os carvões CAB21 a CAB27.

Composto	q_e (mg g^{-1})	k_{ads} ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Ajuste modelo de pseudo-primeira ordem			
CAB21	120,27	0,0108	0,978
CAB22	120,9	0,0109	0,974
CAB23	148,1	0,00857	0,983
CAB24	87,01	0,0110	0,972
CAB25	107,9	0,0103	0,989
CAB26	97,25	0,0080	0,981
CAB27	84,13	0,01	0,967
Ajuste modelo de pseudo-segunda ordem			
CAB21	132,3	0,00013	0,997
CAB22	132,4	1,34	0,992
CAB23	166,4	7,16	0,991
CAB24	95,56	0,189	0,991
CAB25	116,9	1,32	0,995
CAB26	109,9	1,03	0,996
CAB27	91,59	2,35	0,991

Fonte: a autora.

Tabela 31. Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os carvões CAC21 a CAC27.

Composto	q_e (mg g⁻¹)	k_{ads} (g mg⁻¹ min⁻¹)	R²
Ajuste modelo de pseudo-primeira ordem			
CAC21	126,2	0,013	0,991
CAC22	120,8	0,006	0,979
CAC23	130,6	0,00821	0,957
CAC24	88,98	0,020	0,991
CAC25	106,2	0,0108	0,986
CAC26	95,75	0,00844	0,986
CAC27	82,88	0,014	0,980
Ajuste modelo de pseudo-segunda ordem			
CAC21	134,9	0,00019	0,992
CAC22	134,2	0,58	0,990
CAC23	146,7	0,822	0,985
CAC24	92,01	7,18	0,990
CAC25	112,6	2,35	0,991
CAC26	107,3	1,16	0,996
CAC27	89,27	2,73	0,995

Fonte: a autora.

Para as amostras que foram colocadas em contato com ácido nítrico e posteriormente calcinadas, obteve-se uma capacidade adsorptiva máxima de 166,4 mg g⁻¹ (CAB23) e 146,7 mg g⁻¹ (CAC23) e o R² de 0,991 e 0,985, respectivamente, ajuste superior ao encontrado para as amostras CAB2 e CAC2 que não passaram por modificação.

Simultaneamente, para as amostras CAB21 (132,3 mg g⁻¹), CAB22 (132,4 mg g⁻¹), CAC21 (134,9 mg g⁻¹) e CAC22 (134,2 mg g⁻¹), também foi encontrado um valor superior àquele obtido nas amostras CAB2 e CAC2. Assim, tem-se que as modificações superficiais realizadas, proporcionam a formação de novos grupos químicos, o que gerou um aprimoramento na adsorção. Além disso, pode ter ocorrido um aumento de área superficial ou alteração estrutural.

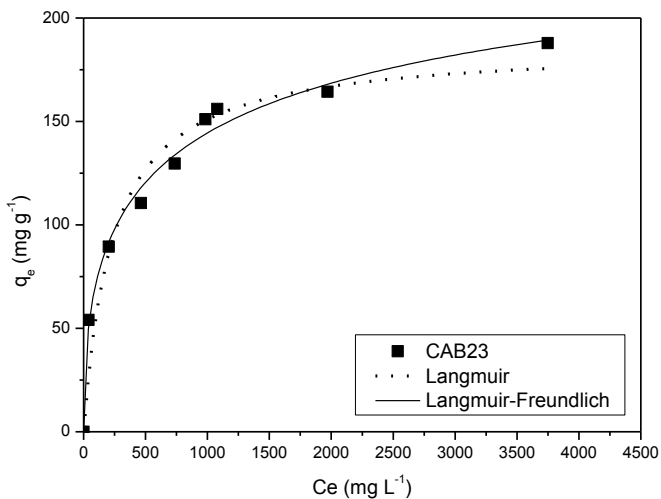
Nota-se, ainda, que as amostras que foram suportadas com níquel, CAB24 (95,56 mg g⁻¹), CAB25 (116,9 mg g⁻¹), CAB26 (109,9 mg g⁻¹), CAB27 (91,59 mg g⁻¹), CAC24 (92,01 mg g⁻¹), CAC24 (112,6 mg g⁻¹), CAC26 (107,3 mg g⁻¹) e CAC27 (89,27 mg g⁻¹), obtiveram uma resposta inferior às demais amostras modificadas, como também quando comparadas às amostras CAB2 e CAC2 que não passaram por modificações, o que pode ter ocorrido devido à obstrução dos microporos após o contato com níquel.

. Selvavathi et al. (2009) obtiveram resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho quando estudaram o processo de dessulfurização de óleo diesel utilizando carvão ativado como adsorvente, o qual foi modificado com HNO₃, assim como foram utilizados sistemas suportados com níquel. Os carvões ativados modificados apresentaram melhores capacidades adsorptivas quando comparados com os carvões ativados sem tratamento e com os carvões suportados com Ni.

5.3.4 Isoterma de adsorção e ajuste de modelo para as amostras CAB23 e CAC23

Atentando-se para os gráficos das Figuras 36 e 37 e analisando-se os resultados das Tabelas 32 e 33, verifica-se que o modelo de Langmuir-Freundlich se adéqua bem aos valores de dibenzotiofeno adsorvido pelo decahidronaftaleno em toda a faixa estudada.

Figura 36. Isoterma de adsorção para a amostra CAB23. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



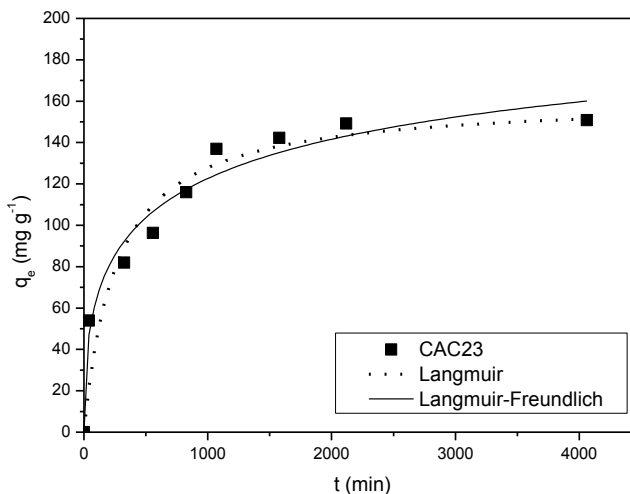
Fonte: a autora.

Tabela 32. Parâmetros obtidos para a isoterma da amostra CAB23.

Modelos	Parâmetros	
Langmuir		
	q_L (mg g ⁻¹)	186,7
	K_L (L mg ⁻¹)	0,00423
	R^2	0,95114
Langmuir-Freundlich		
	q_{LF} (mg g ⁻¹)	293,7
	K_{LF} (L g ⁻¹)	0,00363
	n	2,103
	R^2	0,989

Fonte: a autora.

Figura 37. Isoterma de adsorção para a amostra CAC23. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.

Tabela 33. Parâmetros obtidos para a isoterma da amostra CAC23.

Modelos	Parâmetros	
Langmuir	q_L (mg g^{-1})	161,2
	K_L (L mg^{-1})	0,00382
	R^2	0,922
Langmuir-Freundlich	q_{LF} (mg g^{-1})	245,1
	K_{LF} (L g^{-1})	0,0447
	n	2,22
	R^2	0,962

Fonte: a autora.

Com fundamento nas Tabelas 32 e 33, constata-se que, para o modelo de Langmuir-Freundlich, foi encontrado um valor de R^2

superior, sendo 0,989 para CAB23 e 0,965 para CAC23, frente ao resultado obtido para o modelo de Langmuir.

Para mais, atingiu-se a quantidade máxima adsorviva obtida no presente trabalho através da aplicação do modelo de Langmuir-Freundlich, ou seja, de 283,7 mg g⁻¹ para a isoterma obtida com o uso do adsorvente CAB23 e 245,1 mg g⁻¹ para o adsorvente CAC23. Realça-se, no entanto, que esta consequência se deve ao fato do referido modelo possuir uma complexidade matemática maior que o modelo de Langmuir, permitindo, assim, uma descrição matemática (MOREIRA, 2010).

5.3.5 Modelo de transferência de massa

Da mesma forma que foi citado na seção 5.2.6, foram utilizados os dados obtidos da isoterma de Langmuir para a modelagem dos dados experimentais.

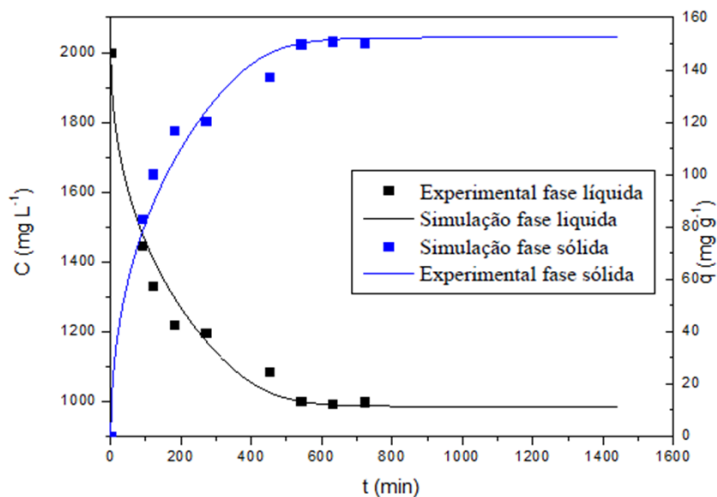
Os valores dos parâmetros de transporte do modelo (Tabela 34) proposto, para as amostras CAB23 e CAC23, foram obtidos através das correlações de acordo com as equações da seção 4. As Figuras 38 e 39 mostram as comparações entre os valores teóricos e experimentais para o processo de adsorção. Analisando-se as Figuras 38 e 39, verifica-se que os dados simulados representam com boa precisão os dados experimentais obtidos para o contato do DBT com os adsorventes.

Tabela 34. Parâmetro de transporte obtido para CAB23 e CAC23.

Amostra	D _e (cm ² min ⁻¹)
CAB23	1,00E-06
CAC23	8,00E-07

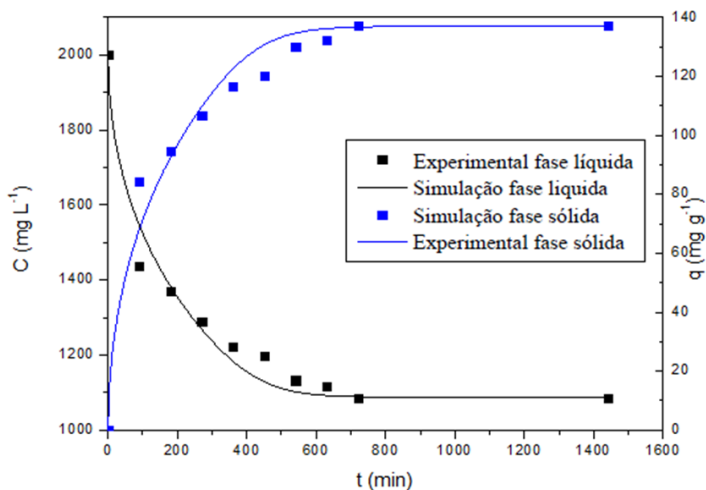
Fonte: a autora.

Figura 38. Dados experimentais e numéricos para a cinética de adsorção do enxofre em batelada para a amostra CAB23.



Fonte: a autora.

Figura 39. Dados experimentais e numéricos para a cinética de adsorção do enxofre em batelada para a amostra CAC23.



Fonte: a autora.

5.3.6 Adsorção em leito fixo

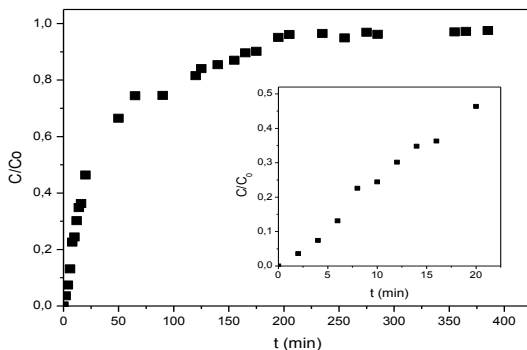
O experimento realizado na coluna de leito fixo teve como intuito simular a situação mais próxima da realidade possível. No decorrer deste processo contínuo, o efluente foi continuamente alimentado na coluna, fluindo através do adsorvente, e o DBT foi removido. Conseqüentemente, o adsorvente presente na coluna tornou-se gradualmente saturado. Quando a concentração de DBT na saída da coluna atingiu o valor da concentração da alimentação, a operação foi interrompida.

A curva de ruptura foi construída para a amostra CAB23, amostra que obteve uma maior capacidade adsorviva nos experimentos em batelada, posto que a concentração inicial da solução de alimentação foi de 2000 ppm de DBT em DHN e a massa de adsorvente introduzida na coluna foi de 8,5 g do adsorvente, em uma altura do leito de 23,0 cm. Destaca-se que o material empregado como adsorvente foi devidamente compactado na coluna de forma a permitir a adequada transferência de massa da solução para o adsorvente.

Por conseguinte, a Figura 40 apresenta as curvas de ruptura obtidas para a amostra CAB23.

Alguns parâmetros foram obtidos para caracterizar o desempenho da coluna de adsorção a partir da curva de ruptura e encontram-se na Tabela 35.

Figura 40. Curvas de ruptura para a adsorção de DBT pelo adsorvente CAB23. Condições operacionais: $Q = 4,5 \text{ mL min}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_{\text{coluna}} = 23 \text{ cm}$, $C_0 = 2000 \text{ ppm}$, $m_{\text{adsorvente}} = 8,5 \text{ g}$.



Fonte: a autora.

Assim sendo, nas condições experimentais empregadas, pode-se calcular o tempo de breakthrough (t_{BP}), que ocorreu em aproximadamente 5 min, quer dizer, quando começou a saturação do leito, sendo os minutos seguintes marcados por um aumento da concentração na saída do leito até atingir o limite de saturação.

O tempo estequiométrico (t_{st}) encontrado, por sua vez, foi de aproximadamente 20 min e foi determinado quando a razão entre a concentração de saída e entrada da coluna atingiu 0,5. O tempo final (t_f), cerca de 200 min, foi alcançado no momento em que ocorreu a saturação de DBT e a razão entre a concentração de saída e entrada totalizou 0,95. Observa-se que a taxa de adsorção inicial é bastante acentuada durante aproximadamente 100 min.

Analisando a capacidade adsortiva máxima do experimento de coluna de leito fixo, observou-se um valor inferior ao obtido em batelada. Assim, segundo Hackbarth (2014), esta diminuição na capacidade adsortiva pode ter ocorrido devido a caminhos preferenciais, já que nem todos os sítios ativos foram saturados.

Com os valores obtidos, pode-se concluir que na adsorção de DBT não se formou uma zona de transferência de massa (ZTM), pois o comprimento da coluna utilizada é menor que o valor obtido de ZTM, resultando em uma porcentagem elevada de leito não utilizado (LUB) a (80%). Isso significa que no momento em que a coluna atinge a exaustão, 80% da coluna encontra-se não utilizada e 20 % da coluna encontra-se saturada. Caso fosse necessário que a coluna tivesse um melhor aproveitamento, uma alternativa seria a utilização de uma vazão menor.

Tabela 35. Parâmetros operacionais e de projeto da coluna de adsorção.

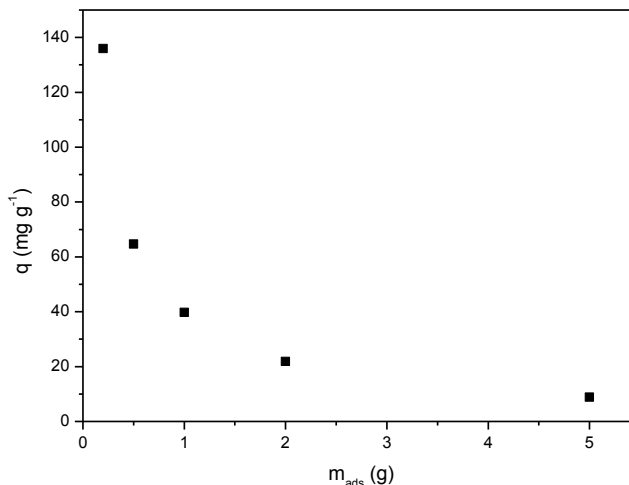
Condições experimentais	
Massa de carvão ativado (g)	8,5
[M] (ppm)	2000
(Q) (mL min ⁻¹)	4,5
Parâmetros da curva de ruptura	
T _f (min)	200
t _{Bp} (min)	4
T _{st} (min)	20
ZTM (cm)	78
LUB (%)	80
Dados obtidos na curva experimental de ruptura	
Quantidade adsorvida (g)	552,1
Q _{max} (mg g ⁻¹)	64,95
% Adsorção	16

Fonte: a autora.

5.4 TESTE DE ADSORÇÃO COM ÓLEO REAL

A capacidade adsortiva e a remoção de enxofre do óleo naftênico médio (real) para o estudo de massa de adsorvente CAB23 pode ser avaliada na Figura 41 e na Tabela 36.

Figura 41. Capacidade adsortiva do ONM obtida para o estudo da massa de adsorvente CAB23. Condições experimentais: tempo = 24 h, T = 55 °C; Agitação = 200 rpm.



Fonte: a autora.

Tabela 36. Capacidade adsortiva obtida para o ONM.

Massa de adsorvente (g)	q_e ($mg\ g^{-1}$)	% remoção
0,2	135,9	36,84
0,5	64,68	43,84
1,0	39,75	53,88
2,0	21,89	59,33
5,0	8,86	60,07

Fonte: a autora.

De acordo com os resultados avaliados para a remoção de enxofre do ONM, obteve-se um resultado satisfatório, visando uma capacidade adsortiva semelhante ao óleo lubrificante sintético, ao utilizar 0,2 g de CAB23. Isso mostra que mesmo havendo um efeito inibitório da adsorção dos compostos sulfurados a partir de compostos de outra natureza química, como nitrogenados presentes na composição dos

destilados (MOREIRA, 2010), obteve-se uma capacidade adsorptiva satisfatória.

Os testes com óleo real se mostraram promissores, pois uma capacidade de adsorção próxima ao óleo sintético, mesmo com a presença de inibidores, foi obtida.

A seguir serão apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram estabelecer um conjunto de conclusões relacionadas à capacidade adsortiva do dibenzotiofeno em óleo lubrificante utilizando os adsorventes carvão ativado betuminoso e carvão ativado da casca de coco, com e sem modificação superficial, conforme segue:

- a validação da metodologia para a análise de dibenzotiofeno (presente em óleos lubrificantes sintéticos), utilizando cromatografia gasosa e o método do padrão interno, mostrou-se seletiva, precisa, exata e específica, dentro de uma faixa aceita neste trabalho, sendo, por isso, adequada para tal determinação;
- a análise dos resultados obtidos para os planejamentos experimentais fatoriais 2^3 das amostras CAB1, CAB2, CAC1 e CAC2 mostrou que, tanto a temperatura, como a massa do adsorvente, foram significativas estatisticamente para a resposta da capacidade adsortiva a 95 % de confiança. Entretanto, o melhor resultado experimental foi obtido na temperatura de 55 °C, 0,2 g de adsorvente e 200 rpm de agitação para as amostras estudadas. As amostras CAB2 e CAC2, ambas com a granulometria 20•30 mesh alcançaram maior capacidade adsortiva frente às amostras CAB1 e CAC1, que possuem uma granulometria de 10•14 mesh;
- quanto aos ensaios cinéticos para os carvões sem tratamento prévio, verificou-se que o carvão ativado betuminoso apresentou melhores resultados comparando-se ao carvão ativado da casca de coco. Outrossim, quando feita a comparação com relação à granulometria dos carvões, observou-se que a granulometria 20•30 mesh forneceu os melhores resultados. Com relação aos carvões modificados, a amostra CAB23 (amostra colocada em contato com ácido nítrico e calcinada) obteve o melhor resultado em termos de capacidade adsortiva. Quanto às demais modificações realizadas, os carvões CAB e CAC que foram colocados em contato com níquel tiveram uma capacidade adsortiva reduzida comparando-se ao carvão sem modificação;

- o modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para as amostras de carvão ativado betuminoso e carvão ativado da casca de coco com e sem modificação, apresentando bons coeficientes de correlação linear;
- as análises das isotermas de adsorção mostraram que o modelo que se ajustou melhor aos dados experimentais das amostras estudadas foi o modelo de Langmuir-Freundlich. Além disso, os parâmetros obtidos das isotermas mostram que as capacidades máximas de adsorção foram maiores para o carvão ativado betuminoso, amostras CAB2 e CAB23;
- o procedimento numérico para a solução do modelo de transferência de massa foi eficiente para a simulação de um processo de adsorção em batelada para as amostras CAB2, CAC2, CAB23 e CAC23. A concordância das cinéticas de adsorção com as obtidas experimentalmente revela que o modelo proposto é adequado para a simulação do sistema em estudo, podendo ser usado como uma poderosa ferramenta para as etapas de projeto, otimização e aumento de escala em processos de adsorção de DBT em DHN;
- a capacidade de adsorção obtida para o experimento em coluna de leito fixo para a amostra CAB2 é inferior às atingidas em sistema de batelada. Isso se deve provavelmente à presença de caminhos preferenciais;
- os testes com óleo real se mostraram promissores, pois uma capacidade de adsorção próxima ao óleo sintético, mesmo com a presença de inibidores, foi obtida;
- o carvão ativado betuminoso se mostrou um bom adsorvente neste sistema em foco, obtendo-se valores satisfatórios de capacidade adsorptiva, tanto para o óleo sintético quanto para o óleo real, podendo, assim, ser usado como processo alternativo para a adsorção de enxofre de óleo lubrificante.

Com base nos objetivos atingidos, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- estudar processos de batelada com a presença de inibidores;
- desenvolver metodologia para a leitura de outros contaminantes presentes no óleo;
- estudar outras formas de modificação de carvão ativado;
- avaliar a regeneração de carvão ativado em ciclos de adsorção-dessorção usando coluna de leito fixo;
- avaliar o adsorvente quanto à adsorção de enxofre presente em óleo naftênico médio, utilizando o carvão ativado betuminoso em sistema de leito fixo.

6 REFERÊNCIAS

ABADIE, E. **Processo de refino. Módulo a indústria de petróleo e energia.** Curitiba: 2002.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8112: Carvão vegetal - análise imediata.** Rio de Janeiro 1986.

_____. **Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 17025: Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração.** Rio de Janeiro: ABNT: 1-20 p. 2001.

ALVES, L.; MESQUITA, E.; GIRIO, F. M. Dessulfurização bacteriana de combustíveis fósseis. **Biotecnologia Ambiental**, n. 62, 1999.

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J.-F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 337-346, 3/21/ 2008.

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review*. **Fuel**, v. 82, n. 6, p. 607-631, // 2003.

BAGREEV, A. et al. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. **Carbon**, v. 42, n. 3, p. 469-476, // 2004.

BAJPAI, A. K.; RAJPOOT, M. Adsorption Techniques - A Review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 58, p. 844-860, 1999.

BAMUFLEH, H. S. Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, n. 2, p. 153-158, 8/31/ 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento de Experimentos.** 2 edição. Campinas: Editora Unicamp, 1996.

_____. **Como fazer experimentos: Aplicações na ciência e na indústria.** 4. Porto Alegre: Editora Bookman, 2010.

BORDOLOI, N. K. et al. Deep-desulfurization of dibenzothiophene and its derivatives present in diesel oil by a newly isolated bacterium *Achromobacter* sp. to reduce the environmental pollution from fossil fuel combustion. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 236-244, 3// 2014.

BOULICAUT, L.; BRANDANI, S.; RUTHVEN, D. M. Liquid phase sorption and diffusion of branched and cyclic hydrocarbons in silicalite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 25, n. 1-3, p. 81-93, 12/9/ 1998.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experiments**. 2 Edition. New York: John Wiley & Sons, 1978.

BRASIL. **Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução RE n.899 - Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. . MINISTÉRIO DA SAÚDE. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Brasil 2003.

BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940/07/06 1940.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.

CECILIA, J. A. et al. A novel method for preparing an active nickel phosphide catalyst for HDS of dibenzothiophene. **Journal of Catalysis**, v. 263, n. 1, p. 4-15, 4/1/ 2009.

CERUTTI, M. L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas "Y" trocadas com cobre**. 2007. 184 (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CHEREMISINIFF, P. N.; ELLERBUSCH, F. **Carbon adsorption handbook**. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1978.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2. Campinas: Editora da Unicamp, 2002.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399-447, 4// 2008.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DANMALIKI, G. I.; SALEH, T. A. Influence of conversion parameters of waste tires to activated carbon on adsorption of dibenzothiophene from model fuels. **Journal of Cleaner Production**, v. 117, p. 50-55, 3/20/ 2016.

DENOME, S. A.; OLSON, E. S.; YOUNG, K. D. Identification and cloning of genes involved in specific desulfurization of dibenzothiophene by *Rhodococcus* sp

Strain IGTS8. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, n. 9, p. 2837-2843, 1993.

DHARASKAR, S. A. et al. Synthesis, characterization, and application of novel trihexyl tetradecyl phosphonium bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinate for extractive desulfurization of liquid fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 123, p. 1-10, 7// 2014.

DI-BERNARDO. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. ABES, 2005.

EURACHEM. **Primeira edição brasileira do guia EURACHEM/CITAC - Determinando a incerteza na medição analítica**. Brasil: QUAM 2002, 2002.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 226

FEINBERG, M. Validation of analytical methods based on accuracy profiles. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, n. 1-2, p. 174-183, 7/27/ 2007.

FERREIRA, A. R. et al. Ionic liquids for thiols desulfurization: Experimental liquid-liquid equilibrium and COSMO-RS description. **Fuel**, v. 128, p. 314-329, 7/15/ 2014.

FREUNDLICH, H. Ueber Die Adsorption in Loesugen. **Zournal Physikal Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1907.

GANIYU, S. A. et al. Influence of aluminium impregnation on activated carbon for enhanced desulfurization of DBT at ambient temperature: Role of surface acidity and textural properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 489-500, 11/1/ 2016.

GIRGIS, M. J.; GATES, B. C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 9, p. 2021-2058, 1991/09/01 1991.

GREEN, J. M. Peer Reviewed: A Practical Guide to Analytical Method Validation. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 9, p. 305A-309A, 1996/05/01 1996.

GUPTA, V. K. et al. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, n. 2, p. 556-563, 7/15/ 2006.

HACKBART, F. V. **Remoção de metais de efluentes petroquímicos utilizando biomassa de macroalga marinha pelvetia canaculata como adsorvente**. 2014. 216 (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

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**, v. 133, p. 194-203, 9/8/2014.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 7// 1999.

INMETRO. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA DOQ-CGCRE-008 - **Revisão 3. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Brasil: 20 p. 2010.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.

IUPAC. Reporting physisorption data for gas/solid systems: whit special reference to the determination of surface area and porosity. Great Britain, (1982).

JIANG, M. et al. Flow calorimetric and thermal gravimetric study of adsorption of thiophenic sulfur compounds on NaY zeolite. **Thermochemica Acta**, v. 434, n. 1-2, p. 27-36, 8/15/ 2005.

JOHNS, M. M.; MARSHALL, W. E.; TOLES, C. A. The effect of activation method on the properties of pecan shell-activated carbons. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 74, n. 11, p. 1037-1044, 1999.

KARGER, J.; RUTHVEN, D. M. **Diffusion in zeolites and other microporous solid**. New York: John Wiley & Sons, 1992.

KIM, J. H. et al. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catalysis Today**, v. 111, n. 1-2, p. 74-83, 1/15/ 2006.

KUMAGAI, S.; ISHIZAWA, H.; TOIDA, Y. Influence of solvent type on dibenzothiophene adsorption onto activated carbon fiber and granular coconut-shell activated carbon. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 365-371, 2// 2010.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: RiMa, 2004.

LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918/09/01 1918.

LAZARIDIS, N. K.; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. **Water Research**, v. 37, n. 12, p. 3023-3033, 7// 2003.

LEITE, F. **Validação em análise química**. Campinas: Editora Atomo, 1996. 360

LETTERMAN, R. D. **Water Quality and Treatment - A Handbook of Community Water Supplies**. McGraw-Hill, 1999.

LI, H. et al. Synthesis of magnetic molecularly imprinted polymer particles for selective adsorption and separation of dibenzothiophene. **Microchimica Acta**, v. 179, n. 1, p. 123-130, 2012.

LIMA, H. **Petróleo no Brasil: a situação, o modelo e a política atual**. Rio de Janeiro: Synergia 2008.

LIN, S.-Y.; WANG, S.-L. Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: Some dipeptide drugs as examples. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, n. 5, p. 461-478, 4// 2012.

LIU, Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 320, n. 1–3, p. 275-278, 5/1/ 2008.

LONG, Z. et al. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene using catalyst of tungsten supported on resin D152. **Fuel**, v. 130, p. 19-24, 8/15/ 2014.

LUSIS, M. A.; RATCLIFF, C. A. Diffusion in binary liquid mixtures at infinite dilution. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 46, n. 5, p. 385-387, 1968.

MA, X. et al. Quantum Chemical Calculation on the Desulfurization Reactivities of Heterocyclic Sulfur Compounds. **Energy & Fuels**, v. 9, n. 1, p. 33-37, 1995/01/01 1995.

MA, X.; SAKANISHI, K.; MOCHIDA, I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 2, p. 218-222, 1994/02/01 1994.

MA, X.; SUN, L.; SONG, C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 77, n. 1–2, p. 107-116, 12/1/ 2002.

MACAUD, M. et al. Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes: Evidence of Highly Unreactive Aromatic Sulfur Compounds. **Journal of Catalysis**, v. 193, n. 2, p. 255-263, 2000/07/25 2000.

MARCELIS, C. L. M. et al. Model description of dibenzothiophene mass transfer in oil/water dispersions with respect to biodesulfurization. **Biochemical Engineering Journal**, v. 16, n. 3, p. 253-264, 12// 2003.

MASEL, R. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York: Wiley, 2001.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of chemical engineering**. 6 McGraw-Hill, 2001.

MENDONÇA, D. G. M. **Dessulfurização adsortiva de élos lubrificantes sintéticos**. 2011. 114 Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 280-295, 7/31/ 2006.

MOOSAVI, E. S.; DASTGHEIB, S. A.; KARIMZADEH, R. Adsorption of Thiophenic Compounds from Model Diesel Fuel Using Copper and Nickel Impregnated Activated Carbons. **Energies**, v. 5, n. 10, p. 4233, 2012.

MOREIRA, A. M. **Desulfurização adsortiva de destilados naftênicos pesados de petróleo**. 2010. 120 Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, // 2004.

NETO, J. B. O.; COSTA, A. J. D. **A Petrobras e a exploração de petróleo offshore no Brasi: um approach evolucionário**. Revista Brasileira de Economia. 61: 95-109 p. 2007.

NEVSKAIA, D. M. et al. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. **Carbon**, v. 37, n. 7, p. 1065-1074, // 1999.

OLIVEIRA, L. H. **Tratamento de água produzida contaminada com óleo diesel utilizando adsorventes funcionalizados**. 2015. 225 Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC - Brasil.

PASCHOAL, J. A. R. et al. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1190-1198, 2007.

PERRY, R. H. **Perry's Chemical engineers handbook**. United States of America: McGraw-Hill, 1999.

QU, Z. et al. Removal of dibenzothiophene from simulated petroleum by integrated γ -irradiation and Zr/alumina catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, n. 1–2, p. 108–115, 2/8/ 2007.

REN, X. et al. Catalytic adsorptive desulfurization of model diesel fuel using TiO₂/SBA-15 under mild conditions. **Fuel**, v. 174, p. 118–125, 6/15/ 2016.

RIAZI, M. R.; NASIMI, N.; ROOMI, Y. A. Estimation of Sulfur Content of Petroleum Products and Crude Oils. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 11, p. 4507–4512, 1999/11/01 1999.

RIBANI et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RIBANI, M.; COLLINS, C. H.; BOTTOLI, C. B. G. Validation of chromatographic methods: Evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole. **Journal of Chromatography A**, v. 1156, n. 1–2, p. 201–205, 7/13/ 2007.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 271–294, 7/1/ 1998.

ROZANSKA, X. et al. A Periodic DFT Study of the Isomerization of Thiophenic Derivatives Catalyzed by Acidic Mordenite. **Journal of Catalysis**, v. 205, n. 2, p. 388–397, 1/25/ 2002.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: Wiley, 1984.

SALEH, T. A.; DANMALIKI, G. I. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from fuels by rubber tyres-derived carbons: Kinetics and isotherms evaluation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 9–19, 7// 2016.

SALEM, A. B. S. H.; HAMID, H. S. Removal of sulfur compounds from naphtha solutions using solid adsorbents. **Chemical Engineering & Technology**, v. 20, n. 5, p. 342–347, 1997.

SANO, Y. et al. Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 4, p. 219–225, 6/10/ 2004.

SANTACESARIA, E. et al. Separation of xylenes on Y zeolites. 1. Determination of the adsorption equilibrium parameters, selectivities, and mass transfer coefficients through finite bath experiments. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 21, n. 3, p. 440–445, 1982/07/01 1982.

SANTELLI, R. E. et al. Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 63, n. 7, p. 800-804, 7// 2008.

SARAVANABHAVAN, G. et al. A multi-dimensional high performance liquid chromatographic method for fingerprinting polycyclic aromatic hydrocarbons and their alkyl-homologs in the heavy gas oil fraction of Alaskan North Slope crude. **Journal of Chromatography A**, v. 1156, n. 1-2, p. 124-133, 7/13/ 2007.

SELVAVATHI, V. et al. Adsorptive desulfurization of diesel on activated carbon and nickel supported systems. **Catalysis Today**, v. 141, n. 1-2, p. 99-102, 3/15/ 2009.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. **Catalysis Today**, v. 59, n. 3-4, p. 423-442, 6/25/ 2000.

SHAH, V. P. et al. **Analytical methods validation: bioavailability, bioequivalence and pharmacokinetic studies. Conference report.** 16: 249-255 p. 1991.

SHAHWAN, T. Sorption kinetics: Obtaining a pseudo-second order rate equation based on a mass balance approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 1001-1006, 6// 2014.

SHI, Y.; ZHANG, X.; LIU, G. Adsorptive desulfurization performances of ordered mesoporous carbons with tailored textural and surface properties. **Fuel**, v. 158, p. 565-571, 10/15/ 2015.

SIMONIN, J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 9/15/ 2016.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catalysis Today**, v. 86, n. 1-4, p. 211-263, 11/1/ 2003.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum.** 1991.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum analysis.** John Wiley, 2001.

SPINK, C. H. Differential Scanning Calorimetry. In: (Ed.). **Methods in Cell Biology:** Academic Press, v. Volume 84, 2008. p.115-141. ISBN 0091-679X.

SRIVASTAV, A.; SRIVASTAVA, V. C. Adsorptive desulfurization by activated alumina. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 1133-1140, 10/30/2009.

SUN, M. S.; TALU, O.; SHAH, D. B. Adsorption Equilibria of C5–C10 Normal Alkanes in Silicalite Crystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 43, p. 17276-17280, 1996/01/01 1996.

TATY-COSTODES, V. C. et al. Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1–3, p. 135-144, 8/31/ 2005.

TCHOBONOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. Boston: McGraw-Hill, 2003.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 835-855, 2002.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration**. New York: Springer-Verlag, 1978. 538

TREYBAL, R. E. **Operaciones de Transferencia de masa**. McGrall Hill, 1988. 859

VASANTH KUMAR, K.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 237-244, 6/30/ 2006.

VESSMAN, J. et al. Selectivity in Analytical Chemistry (IUPAC recommendations 2001). . **Pure Applied Chemistry**, v. 73, n. 8, p. 1381-1386, 2001.

VIGNOLA, F. **Aplicação de processos adsorptivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos**. 2011. 141 (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

VILAR, V. J. P. **Remoção de iões metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extracção de agar**. 2006. 512 (Doutorado). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Porto.

WANG, S.; LU, G. Q. Effects of acidic treatments on the pore and surface properties of Ni catalyst supported on activated carbon. **Carbon**, v. 36, n. 3, p. 283-292, // 1998.

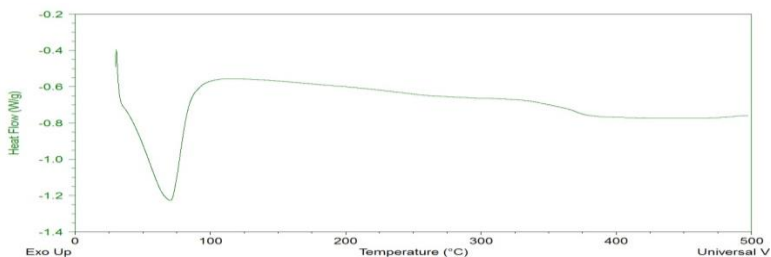
WASZCZYNSKY, K.; NELSEN, T. Collaborative study on sensory and volatile compound analysis of oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 73, n. 2, p. 157-166, 1996.

XIA, Y. et al. Adsorption desulfurization by hierarchical porous organic polymer of poly-methylbenzene with metal impregnation. **Fuel**, v. 170, p. 100-106, 4/15/ 2016.

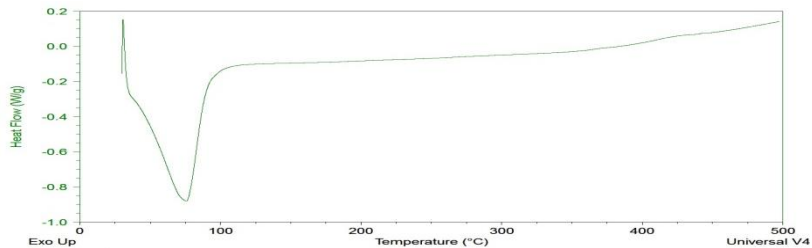
XIONG, L.; YAN, X.-M.; MEI, P. Synthesis and Characterization of a ZrO₂/AC Composite as a Novel Adsorbent for Dibenzothiophene. **Adsorption Science & Technology**, v. 28, n. 4, p. 341-350, April 1, 2010 2010.

YANG, Y. et al. Selective dibenzothiophene adsorption on modified activated carbons. **Carbon**, v. 45, n. 15, p. 3042-3044, 12// 2007.

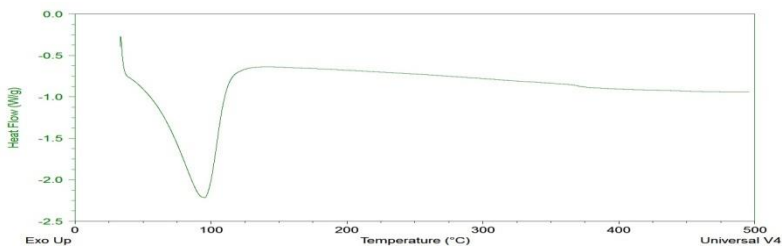
ZANELLA, R. et al. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic method for the determination of clomazone residues in surface water. **Journal of Chromatography A**, v. 904, n. 2, p. 257-262, 12/29/ 2000.

ANEXO A**Figura 42. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB1.**

Fonte: a autora.

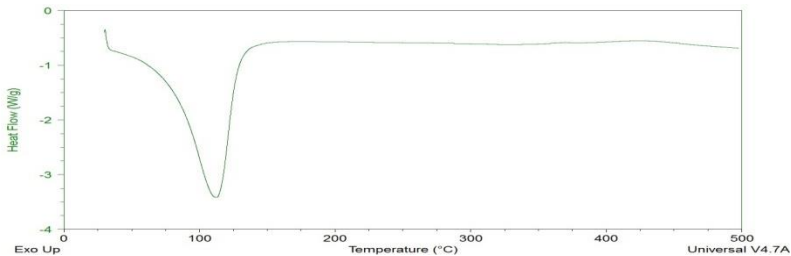
Figura 43. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB2.

Fonte: a autora.

Figura 44. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB21.

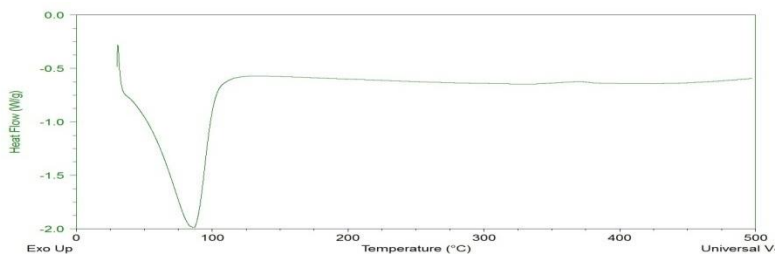
Fonte: a autora.

Figura 45. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB22.



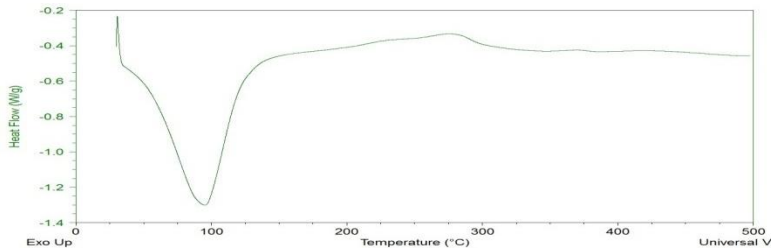
Fonte: a autora.

Figura 46. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB23.



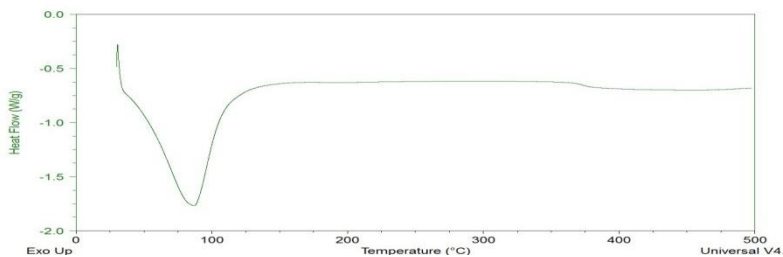
Fonte: a autora.

Figura 47. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB24.



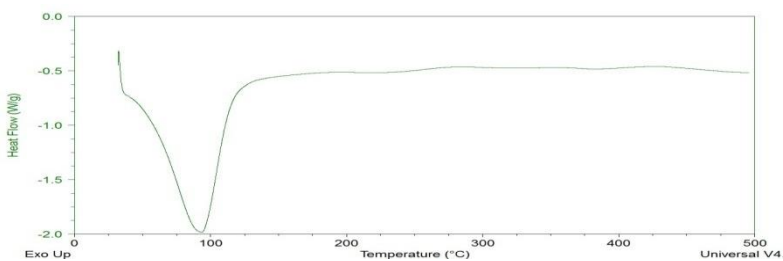
Fonte: a autora.

Figura 48. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB25.



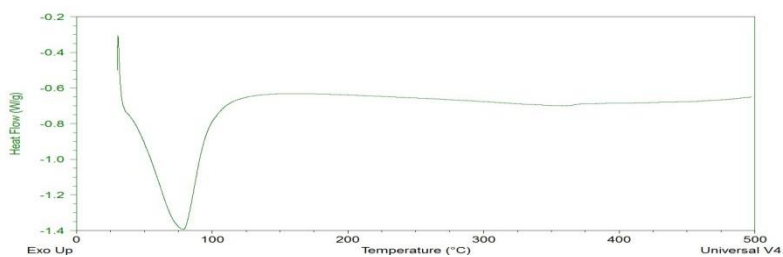
Fonte: a autora.

Figura 49. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB26.



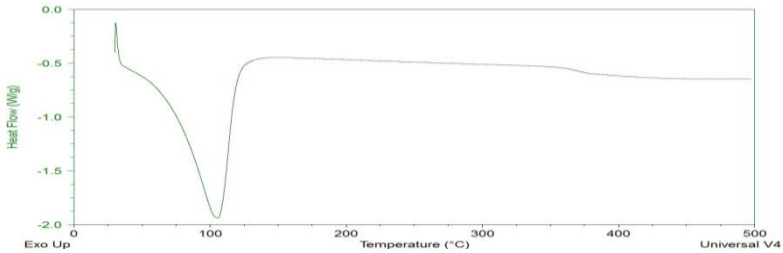
Fonte: a autora.

Figura 50. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAB27.



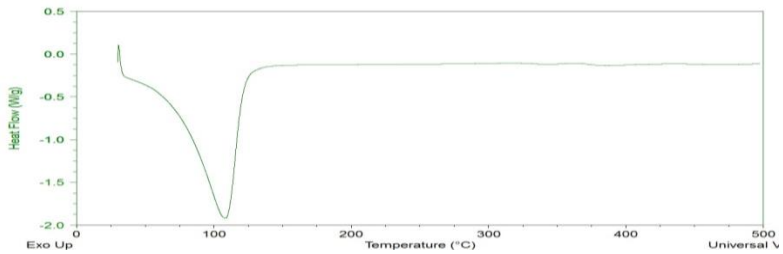
Fonte: a autora.

Figura 51. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC1.



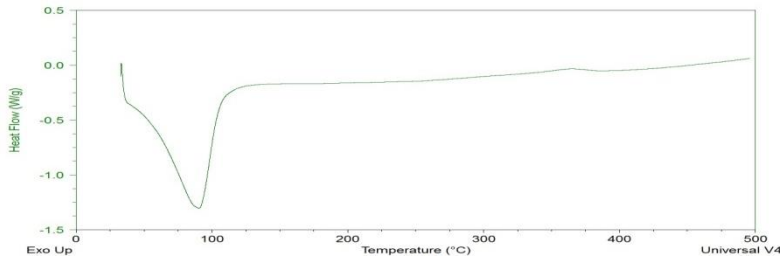
Fonte: a autora.

Figura 52. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC2.



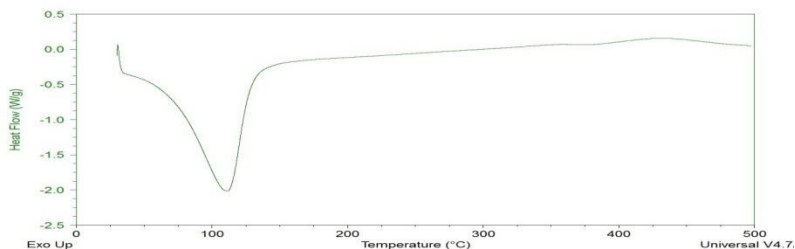
Fonte: a autora.

Figura 53. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC21.



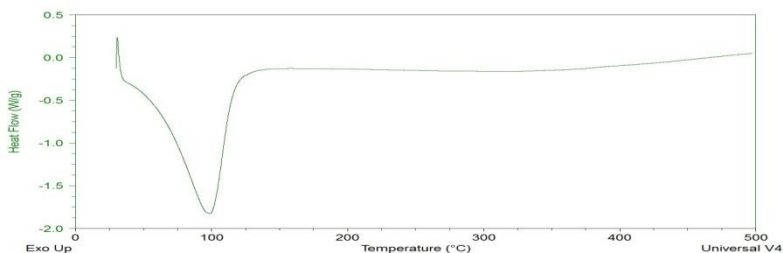
Fonte: a autora.

Figura 54. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC22.



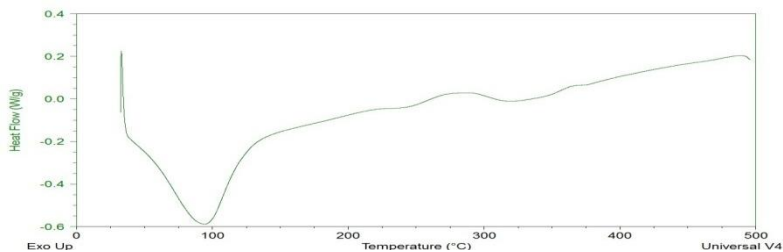
Fonte: a autora.

Figura 55. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC23.



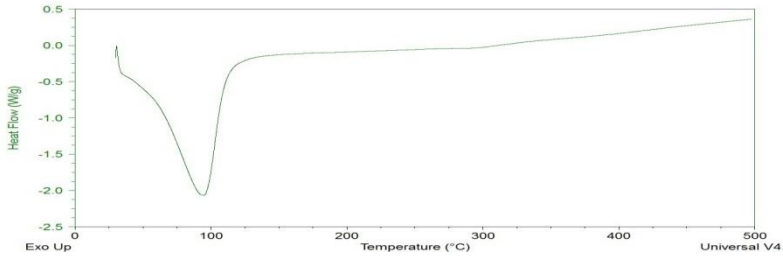
Fonte: a autora.

Figura 56. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC24.



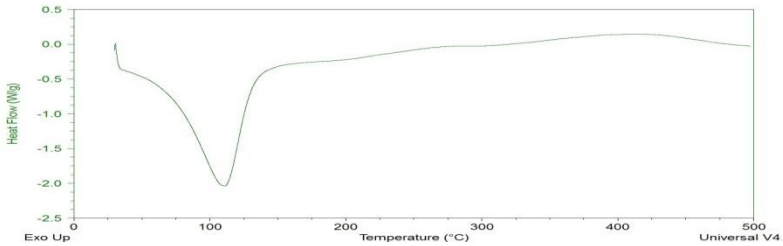
Fonte: a autora.

Figura 57. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC25.



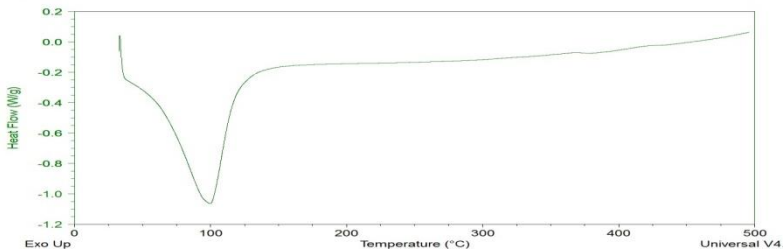
Fonte: a autora.

Figura 58. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC26.



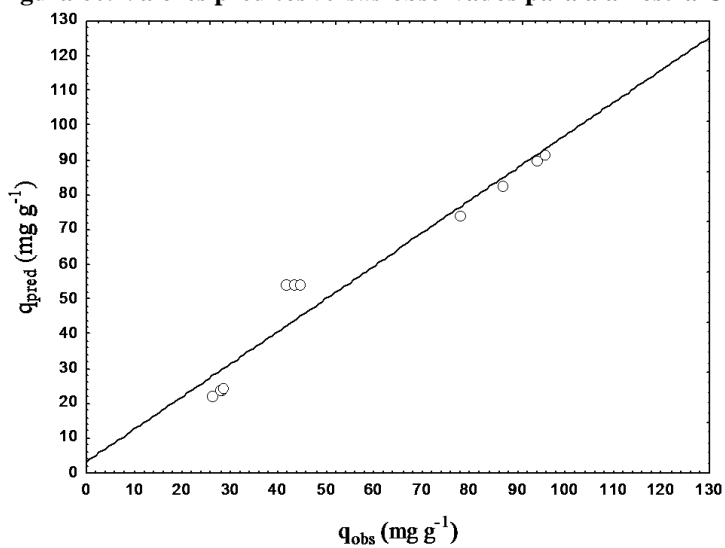
Fonte: a autora.

Figura 59. Calorimetria exploratória de varredura para a amostra CAC27.

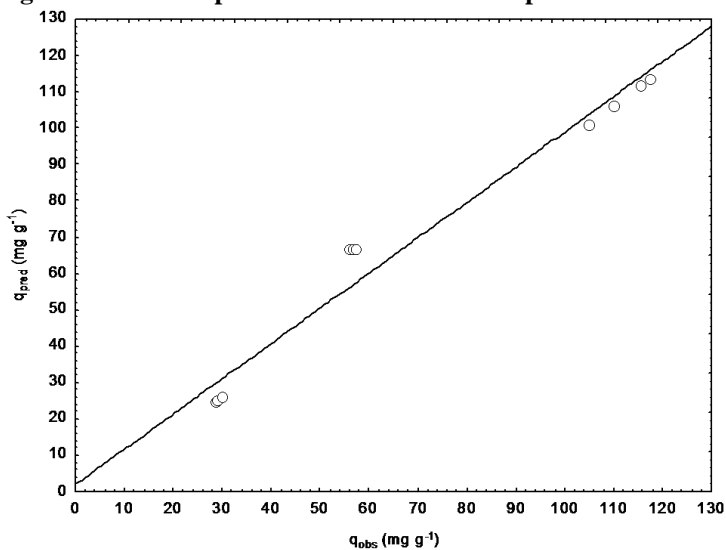


Fonte: a autora.

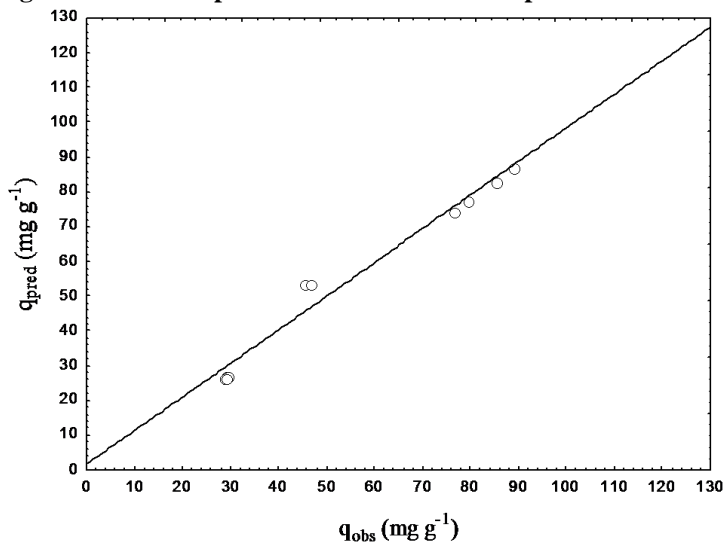
ANEXO B

Figura 60. Valores preditos *versus* observados para a amostra CAB1.

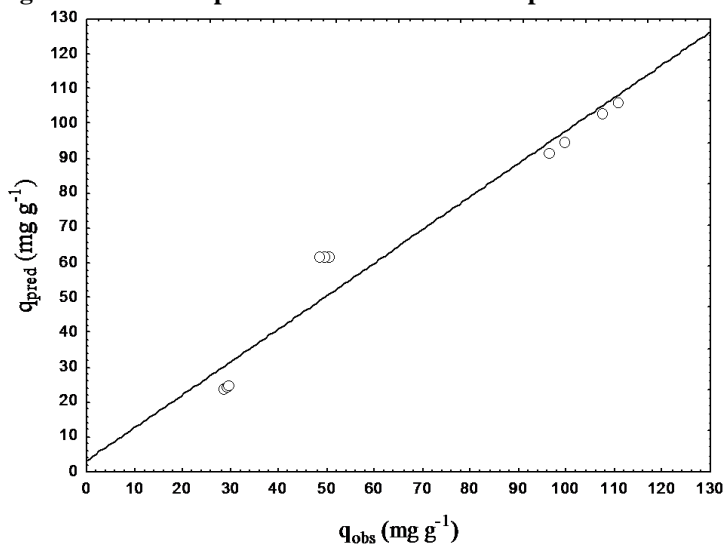
Fonte: a autora.

Figura 61. Valores preditos *versus* observados para a amostra CAB2.

Fonte: a autora.

Figura 62. Valores preditos versus observados para a amostra CAC1.

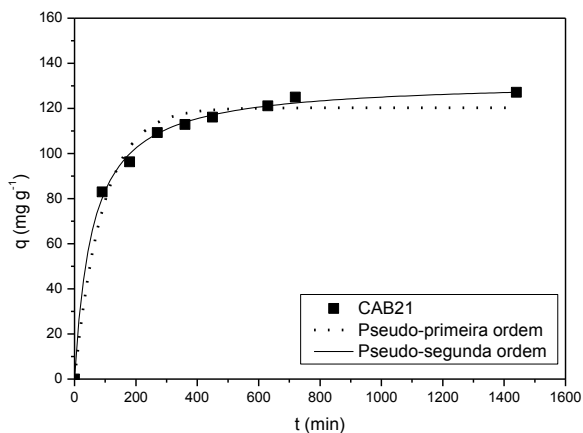
Fonte: a autora.

Figura 63. Valores preditos versus observados para a amostra CAC2.

Fonte: a autora.

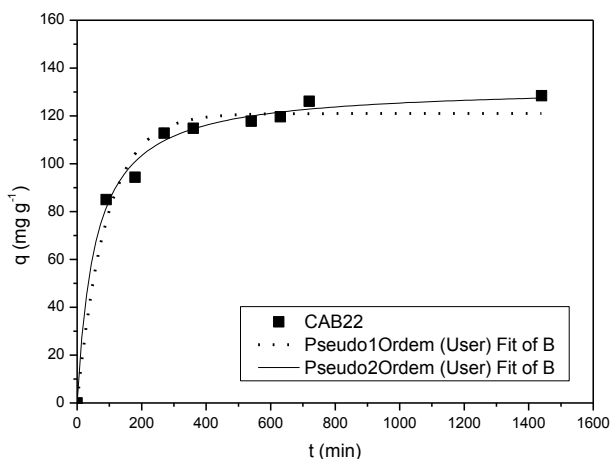
ANEXO C

Figura 64. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB21.
Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



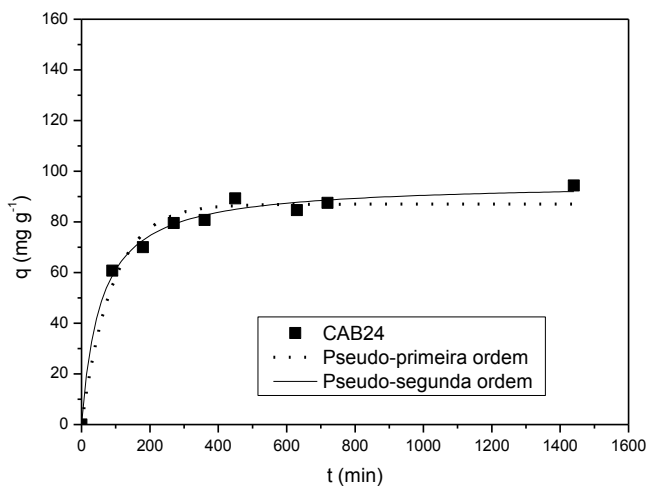
Fonte: a autora.

Figura 65. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB22.
Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



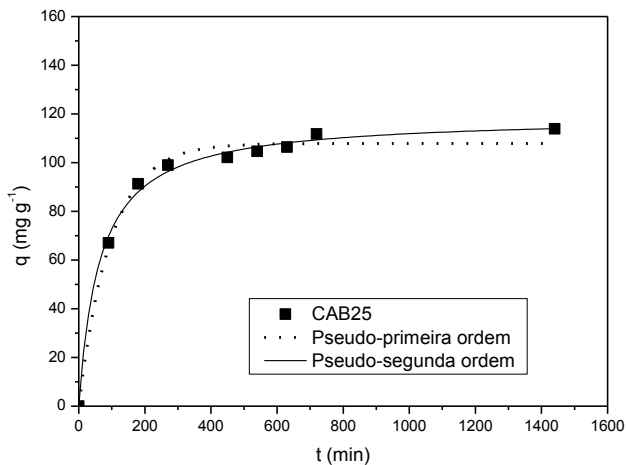
Fonte: a autora.

Figura 66. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB24. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



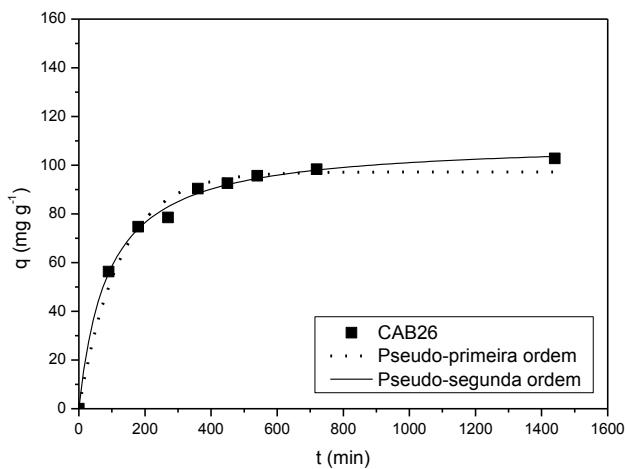
Fonte: a autora.

Figura 67. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB25. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



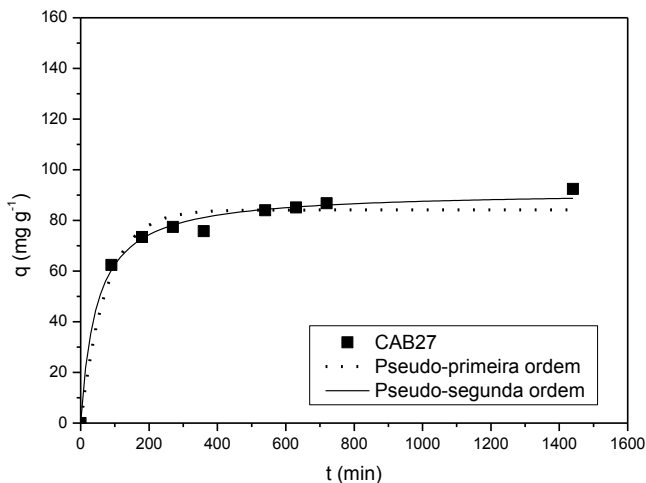
Fonte: a autora.

Figura 68. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB26.
Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



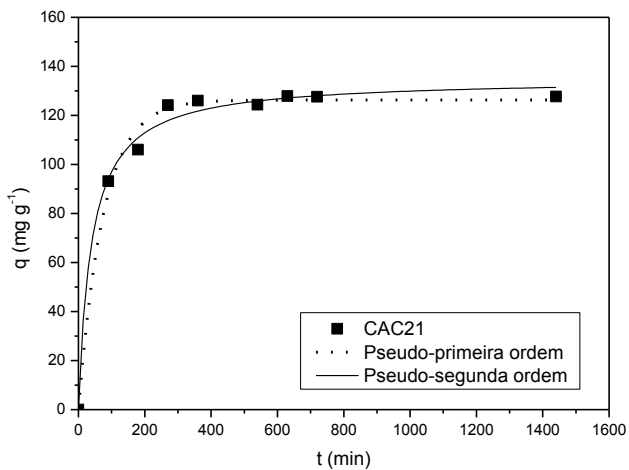
Fonte: a autora.

Figura 69. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAB27.
Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



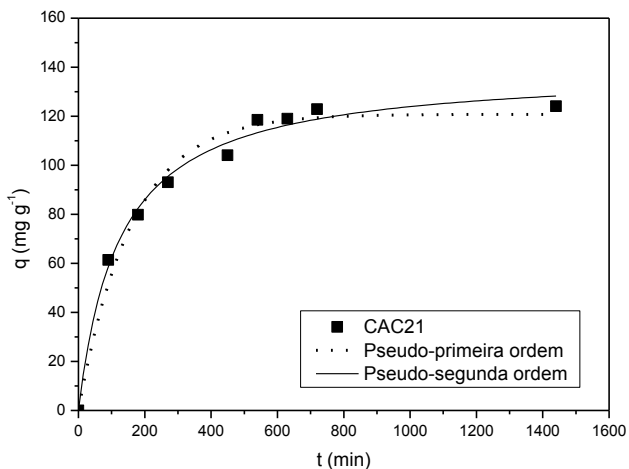
Fonte: a autora.

Figura 70. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC21. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



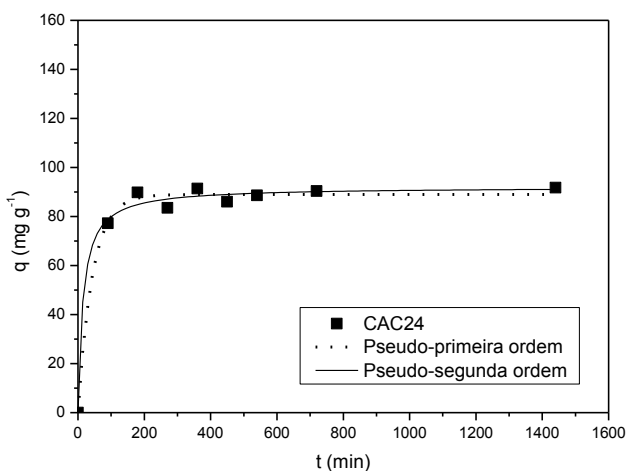
Fonte: a autora.

Figura 71. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC22. Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



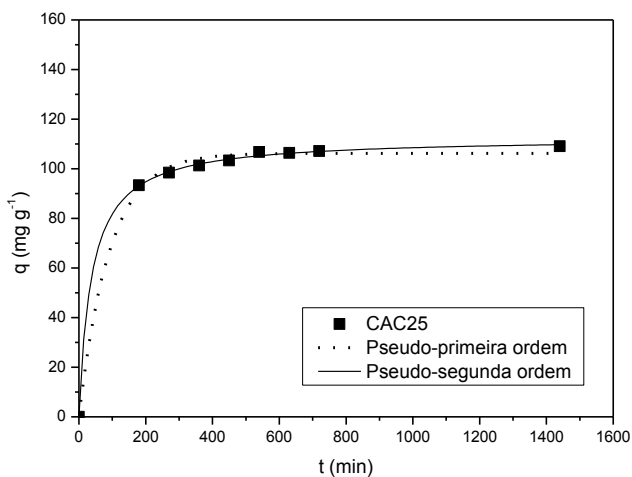
Fonte: a autora.

Figura 72. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC24.
Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



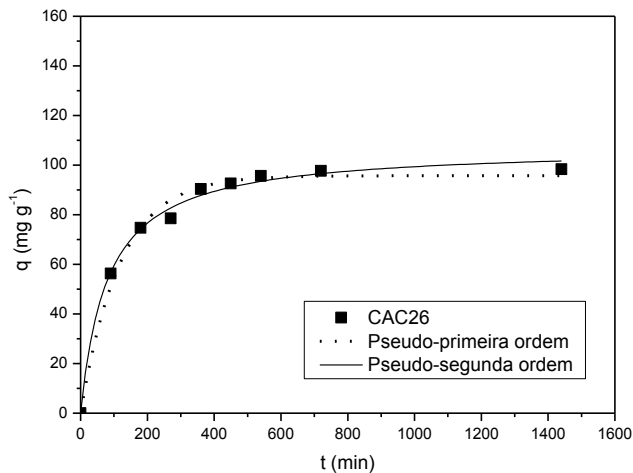
Fonte: a autora.

Figura 73. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC25.
Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



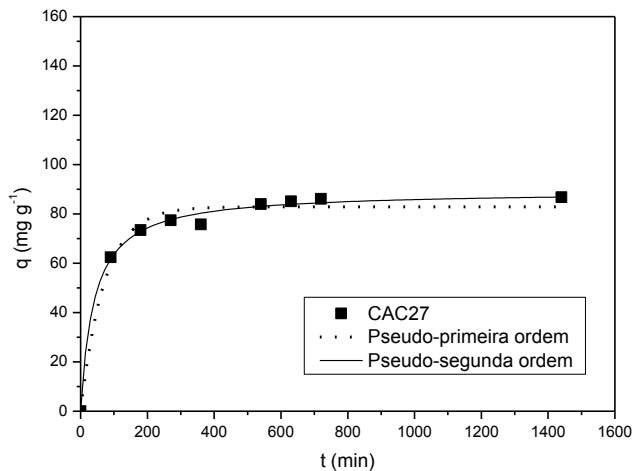
Fonte: a autora.

Figura 74. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC26.
Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.

Figura 75. Ajustes de modelo cinético obtido para a amostra CAC27.
Condições experimentais: 24 h, 55 °C; 200 rpm e 0,2 g de adsorvente.



Fonte: a autora.