

Thamayne Valadares de Oliveira

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E
NITROGENADOS PRESENTES EM COMBUSTÍVEL DIESEL
UTILIZANDO PROCESSOS ADSORTIVOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-
graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa Catarina
Orientadora: Profª. Dra. Selene M. A.
Guelli Ulson de Souza
Coorientadores: Prof. Dr. Antônio
Augusto Ulson de Souza e Prof. Dr.
Carlos Itsuo Yamamoto

Florianópolis
2018

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

Oliveira, Thamayne Valadares de
Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes
em combustível diesel utilizando processos adsorptivos /
Thamayne Valadares de Oliveira ; orientadora, Selene
Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, coorientador, Antônio
Augusto Ulson de Souza, coorientador, Carlos Itsuo
Yamamoto, 2018.
168 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Diesel. 4.
Catalisador de equilíbrio remediado. I. Souza, Selene Maria
Arruda Guelli Ulson de . II. Souza, Antônio Augusto Ulson
de . III. Yamamoto, Carlos Itsuo IV. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. V. Título.

Thamayne Valadares de Oliveira

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E
NITROGENADOS PRESENTES EM COMBUSTÍVEL DIESEL
UTILIZANDO PROCESSOS ADSORTIVOS**

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

Florianópolis, 31 de agosto de 2018.

Prof.^a, Dr.^a. Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

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

Prof.^o, Dr. ^o Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador

Prof.^o, Dr. ^o Carlos Itsuo Yamamoto
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof.^o, Dr. ^o Haroldo de Araújo Ponte

Prof.^o, Dr. ^o José Vladimir de Oliveira

Prof.^o, Dr. ^o Erasmo Mancusi

Ao amor da minha vida e
companheiro de todas as horas, meu
marido Rafael, que sempre me
apoiou nas minhas escolhas
e decisões, sem o qual
eu não teria chegado até
aqui.

AGRADECIMENTOS

À UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina e ao PosENQ – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo suporte físico e acadêmico para a realização deste trabalho.

À UFPR – Universidade Federal do Paraná, pelo suporte físico e acadêmico para a realização deste trabalho.

Ao LABSIN/LABMASSA, pela infraestrutura laboratorial disponibilizada.

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

Ao CNPq/CAPES/ANP/PETROBRÁS, pelo apoio financeiro.

Aos professores orientadores Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Antônio Augusto Ulson de Souza, Carlos Itsuo Yamamoto, pela oportunidade, orientação e apoio neste trabalho.

Aos professores Haroldo de Araújo Ponte e Maria José Jerônimo de Santana Ponte, por cederem o material com que trabalhei e me ajudarem no desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos do LACAUT, em especial a Rúbia Martignago Mariath e Elisa França Carneiro, que me auxiliaram nos ensaios e na modelagem.

À Renata Valt, por me ajudar a desenvolver o trabalho.

À Rosângela, querida amiga, por seu apoio e ajuda na revisão do arquivo.

À Michaela, que sempre me auxiliou em várias questões ao longo desses anos.

À Anne, minha psicóloga.

Ao meu esposo, Rafael, que esteve ao meu lado durante todo o processo, me auxiliando a desenvolver este trabalho. Pela sua dedicação e amor dado a mim nos momentos difíceis e também pelo seu apoio à minha carreira.

Aos meus pais, Vanuza e Wesley, por me proporcionarem os meios de chegar até aqui.

Aos meus queridos irmãos Mariana e Antônio César. À Mariana que apesar de pequena é tão amorosa. Ao Antônio César, por sua maturidade ao me ajudar a enfrentar os momentos difíceis.

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

A todos que de alguma forma contribuíram para os resultados obtidos.

“Não haverá borboletas se a vida não passar por longas e silenciosas metamorfoses.”

Rubem Alves.

RESUMO

O aumento do consumo dos combustíveis fósseis como fonte de energia tornou a remoção de contaminantes oriundos destes combustíveis uma importante questão ambiental. Os principais contaminantes do petróleo são compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos. Estes compostos são tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente, e do ponto de vista do processo, são venenos de catalisadores. No Brasil, o óleo diesel é o derivado do petróleo mais utilizado, devido à matriz de transportes do país. O principal processo utilizado hoje para remoção dos compostos contaminantes do óleo diesel é o hidrotreamento. Como tratamento complementar ao hidrotreamento, a adsorção tem sido bastante estudada. Neste trabalho foi estudada a adsorção de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos utilizando como adsorvente um catalisador de equilíbrio (ecat) submetido à remediação eletrocinética em ácido sulfúrico 1 M, denominado catalisador de equilíbrio remediado (ecat-R). O ecat é proveniente das unidades de craqueamento catalítico fluidizado e deve ser extraído do meio devido à diminuição de sua atividade catalítica. O grupo de eletroquímica aplicada (GEA) realizou um estudo de remediação eletrocinética neste ecat, possibilitando a reativação parcial de sua capacidade catalítica e seu reaproveitamento, prolongando sua vida útil e minimizando impactos ambientais. O ecat-R é um novo adsorvente para compostos nitrogenados, sulfurados e aromáticos de combustível diesel, e por isso, num primeiro momento do trabalho, seu desempenho foi comparado ao de um carvão ativado subproduto da casca de coco de babaçu (CA), pois carvões ativados tem seu comportamento já amplamente discutido pela literatura. Para caracterizar o ecat-R, foram realizadas as análises de difração de raios X, fluorescência de raios X, adsorção-dessorção de N₂, análise térmica termogravimétrica e diferencial, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho e granulometria. O CA foi caracterizado por adsorção-dessorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios em batelada para ambos adsorventes foram realizados a 40 °C e 150 rpm. O diesel modelo estudado nos ensaios em batelada foi formulado com dibenzotiofeno (DBT - 1039 mg S/L), quinolina (QUI - 600 mg N/L), indol (IND - 600 mg N/L) e naftaleno (NAF - 600 mg/L) como representantes dos compostos sulfurados, nitrogenados básicos e neutros, e aromáticos, respectivamente. Todos os compostos foram dissolvidos isoladamente em solvente n-decano. Os resultados dos estudos de isoterma e cinética com ecat-R foram favoráveis. O ecat-R apresentou alta capacidade de adsorção de dibenzotiofeno (2,8 mg S/g), quinolina (6,3

mg N/g) e indol (5,3 mg N/g). A isoterma do naftaleno foi menos favorável (2 mg/g). Os dados das isotermas para quinolina e indol ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir, enquanto que para naftaleno e dibenzotiofeno os melhores modelos foram Freundlich e Langmuir-Freundlich, respectivamente. O processo atingiu rapidamente o equilíbrio em aproximadamente 2 h e os dados cinéticos ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo 2ª ordem. O CA apresentou capacidades de adsorção de dibenzotiofeno (10,05 mg S/g), quinolina (6,4 mg N/g) e indol (6,2 mg N/g). A isoterma do naftaleno foi menos favorável, embora o valor absoluto de remoção tenha sido semelhante (5,75 mg/g). O modelo de Freundlich se mostrou adequado para prever o comportamento do CA na presença dos compostos modelo quinolina e dibenzotiofeno. No caso do indol e naftaleno, o modelo mais favorável foi o de Langmuir-Freundlich. O equilíbrio foi alcançado com 3,5 h e os dados cinéticos ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo 2ª ordem. Foram feitos também testes em batelada utilizando diesel real. A remoção alcançada foi de 26% para o enxofre, e 36% para o nitrogênio, com ecat-R. Com CA, foi de 14% para o enxofre e 25% para o nitrogênio. Diante dos resultados, o ecat-R apresentou para diesel modelo isotermas favoráveis e capacidade de remoção dos nitrogenados semelhante à do CA. Para diesel real, o ecat-R apresentou resultados superiores ao CA. Por isso, as demais etapas visaram desenvolver um projeto completo de adsorção com ecat-R. Para o ecat-R foi estudado o efeito da temperatura nas cinéticas e isotermas de adsorção. Na análise cinética, as energias de ativação para adsorção de DBT, QUI, IND e NAF foram calculadas como 3,4; 2,9; 6,5 e 5,3 kJ/mol, respectivamente. A análise dos parâmetros termodinâmicos do ecat-R permitiu caracterizar as adsorções dos compostos modelo estudados como exotérmicas, favoráveis e espontâneas. Estimou-se também que o processo de adsorção de DBT, QUI, IND e NAF por ecat-R envolva uma adsorção física. O estudo do mecanismo de adsorção mostrou que a afinidade relativa de adsorção diminui na seguinte ordem: QUI > NAF > IND > DBT. A adsorção do DBT, em coluna de leito fixo empregando diesel modelo, mostrou-se parcialmente reversível. Houve competição pelos sítios ativos entre os compostos. Nos ensaios de regeneração com ecat-R foram testados quatro solventes: acetona, benzeno, tolueno e etanol. O etanol apresentou melhor resultado e estes mostraram que a taxa de recuperação ao longo de vários ciclos é superior para os compostos de enxofre. Após quatro ciclos de regeneração, o ecat-R exibiu redução de 5,09% na recuperação de enxofre e redução de 24,58% na recuperação de nitrogênio. A modelagem matemática utilizando volumes finitos permitiu prever o tempo de

saturação para os compostos nitrogenados e as soluções analíticas de Thomas e Yoon & Nelson ofereceram boas aproximações de parâmetros de operação que são muito úteis no projeto das colunas de adsorção em leito fixo.

Palavras-chave: Adsorção. Enxofre. Nitrogênio. Aromáticos. Diesel. Catalisador de equilíbrio remediado.

ABSTRACT

Increasing consumption of fossil fuels as a source of energy has made the removal of contaminants from these fuels an important environmental issue. The main contaminants of petroleum are sulfur, nitrogenous and aromatic compounds. These compounds are toxic to human health and the environment, and from the point of view of the process, are poisons of catalysts. In Brazil, diesel oil is the most widely used petroleum derivative, due to the country's transportation matrix. The main process used today for the removal of contaminating compounds from diesel oil is hydrotreatment. As a complementary treatment to the hydrotreatment, the adsorption has been well studied. In this work the adsorption of sulfur, nitrogen and aromatic compounds was studied using as adsorbent an equilibrium catalyst (ecat) submitted to electrokinetic remediation in 1M sulfuric acid, called remediated equilibrium catalyst (ecat-R). The ecat comes from the fluidized catalytic cracking units and must be extracted from the medium due to the decrease of its catalytic activity. The applied electrochemistry group (GEA) carried out an electrokinetic remediation study in this site, allowing the partial reactivation of its catalytic capacity and its reuse, extending its useful life and minimizing environmental impacts. The ecat-R is a new adsorbent for nitrogenous, sulfuric and aromatic compounds of diesel fuel, and therefore, in the first moment of the work, its performance was compared to an activated by-product of coconut shell bark of babassu (CA), because activated charcoal has its behavior already widely discussed in the literature. In order to characterize the ecat-R, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, adsorption-desorption of N₂, thermogravimetric and differential thermal analysis, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and granulometry were performed. The CA was characterized by adsorption-desorption of N₂ and scanning electron microscopy. The batch tests for both adsorbents were performed at 40 °C and 150 rpm. The diesel model studied in the batch tests was formulated with dibenzothiophene (DBT - 1039 mg S/L), quinoline (QUI - 600 mg N/L), indole (IND - 600 mg N/L) and naphthalene/L) as representatives of sulfur compounds, basic nitrogenous and neutral, and aromatic compounds, respectively. All compounds were dissolved alone in n-decane solvent. The results of the isotherm and kinetic studies with ecat-R were favorable. The ecat-R showed high adsorption capacity of dibenzothiophene (2.8 mg S/g), quinoline (6.3 mg N/g) and indole (5.3 mg N/g). The naphthalene isotherm was less favorable (2 mg/ g). The quinoline and indole isotherms

data were better fitted to the Langmuir model, whereas for naphthalene and dibenzothiophene the best models were Freundlich and Langmuir-Freundlich, respectively. The process rapidly reached equilibrium in approximately 2 h and the kinetic data adjusted better to the pseudo 2nd order model. The CA showed adsorption capacities of dibenzothiophene (10.05 mg S / g), quinoline (6.4 mg N/g) and indole (6.2 mg N/g). The naphthalene isotherm was less favorable, although the absolute value of removal was similar (5.75 mg/g). The Freundlich model proved to be adequate to predict the behavior of CA in the presence of the quinoline and dibenzothiophene compounds. In the case of indole and naphthalene, the most favorable model was Langmuir-Freundlich. The equilibrium was reached with 3.5 h and the kinetic data adjusted better to the pseudo 2nd order model. Batch tests were also performed using real diesel. The removal achieved was 26% for sulfur, and 36% for nitrogen, with ecat-R. For CA, it was 14% for sulfur and 25% for nitrogen. In view of the results, the ecat-R presented for diesel model isotherms favorable and nitrogen removal capacity similar to that of the CA. For real diesel, the ecat-R presented better results than the CA. Therefore, the other steps aimed at developing a complete adsorption project with ecat-R. For the ecat-R, the effect of temperature on adsorption kinetics and isotherms was studied. In the kinetic analysis, the activation energies for DBT, QUI, IND and NAF adsorption were calculated as 3.4; 2.9; 6.5 and 5.3 kJ/mol, respectively. The analysis of the thermodynamic parameters of the ecat-R allowed to characterize the adsorption of the model compounds studied as exothermic, favorable and spontaneous. It was also estimated that the adsorption process of DBT, QUI, IND and NAF by ecat-R involves a physical adsorption. The study of the adsorption mechanism showed that the relative affinity of adsorption decreases in the following order: QUI> NAF> IND> DBT. The adsorption of DBT, in fixed bed column using diesel model, was partially reversible. There was competition for the active sites between the compounds. In the regeneration trials with ecat-R were tested four solvents: acetone, benzene, toluene and ethanol. The ethanol showed better result and the recovery rate over several cycles was higher for the sulfur compounds. After four cycles of regeneration, ecat-R showed a reduction of 5.09% in sulfur recovery and a reduction of 24.58% in nitrogen recovery. Mathematical modeling using finite volumes allowed to predict the saturation time for the nitrogen compounds and the analytical solutions of Thomas and Yoon & Nelson offered good approximations of operating parameters that are very useful in the design of fixed bed adsorption columns.

Keywords: Adsorption. Sulfur. Nitrogen. Aromatics. Diesel. Remediated Equilibrium catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular de alguns compostos sulfurados presentes no petróleo.	41
Figura 2-Estrutura molecular de alguns compostos nitrogenados presentes no petróleo.	42
Figura 3-Estrutura molecular de alguns compostos aromáticos presentes no petróleo.	43
Figura 4 – Estrutura esquemática de uma partícula de catalisador.....	49
Figura 5 - Estrutura porosa da zeólita Y	50
Figura 6 - Fluxograma do processo.....	52
Figura 7 - Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer et al. (1938).	59
Figura 8 – Representação gráfica do processo de adsorção em leito fixo com fluxo descendente.	66
Figura 9 - Adsorventes estudados.	82
Figura 10 - Colunas de adsorção.....	87
Figura 11 - Detalhes das partes superior e inferior da coluna.	87
Figura 12 - Termopares da coluna.	88
Figura 13 - Fluxograma da unidade de adsorção em leito fixo.	88
Figura 14 - Análises de caracterização dos adsorventes estudados.....	93
Figura 15 - Fluxograma das etapas desenvolvidas no estudo.....	98
Figura 16 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para o ecat-R.....	99
Figura 17 – Micrografias de MEV das partículas de ecat-R a) secagem em camada grossa e b) secagem em camada fina.	100
Figura 18- Distribuição granulométrica ecat-R.....	101
Figura 19 - Análise de TGA/DTA ecat-R.	102
Figura 20 - Espectro DRX do ecat-R.	104
Figura 21- Isotermas de adsorção-dessorção CA.....	105
Figura 22 - Imagens de MEV do adsorvente CA a) 500x b) 2000x.....	106
Figura 23 - Efeito do tempo de contato na remoção de DBT, QUI, IND e NAF para (a) ecat-R e (b) CA.....	106
Figura 24 – Curvas para os modelos cinéticos e pontos experimentais para a adsorção de DBT, QUI, IND e NAF sobre ecat-R.....	110
Figura 25 – Curvas para os modelos cinéticos e pontos experimentais para a adsorção de DBT, QUI, IND e NAF sobre CA.....	112
Figura 26 - Modelo de difusão intrapartícula para a adsorção de DBT, QUI, IND e NAF sobre (a) ecat-R e (b) CA.	113
Figura 27 - Isotermas de adsorção para DBT, QUI, IND e NAF sobre ecat-R a 40 °C.	119
Figura 28 - Isotermas de adsorção para DBT, QUI, IND e NAF sobre CA a 40 °C.	121
Figura 29 - Cinéticas de adsorção para DBT, QUI, IND e NAF sobre ecat-R a 25, 40 e 55 °C.....	125
Figura 30 - Isotermas de adsorção para DBT, QUI, IND e NAF sobre ecat-R a 25, 40 e 55 °C.....	127

Figura 31 – Valores do parâmetro ($K_L \cdot q_{m\acute{a}x}$) da isoterma de Langmuir para (a) ecat-R e (b) CA.....	130
Figura 32 - Efeito da concentração inicial nas isotermas de adsorção.	131
Figura 33 - Curvas de ruptura para diesel modelo contendo DBT, QUI, IND e NAF.....	132
Figura 34 – Capacidade adsortiva e remoção de enxofre e nitrogênio utilizando DR.....	136
Figura 35 - Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio utilizando DR (T = 40 °C, Q = 1 mL/min, L = 10 cm, Di = 1,6 cm).	139
Figura 36 - Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio utilizando DR (T= 40 °C, Q= 0,5 mL/min, L= 11 cm, Di = 1,6 cm).	140
Figura 37 – Espectros de infravermelho antes e depois do processo de adsorção de DBT, QUI, IND e NAF.....	142
Figura 38 - Espectros de infravermelho antes e depois do processo de adsorção com DR e para os ciclos de regeneração 1 e 4.....	143
Figura 39 - Resultado do ajuste da curva de ruptura para enxofre (a) e nitrogênio total (b).	145
Figura 40 – Curvas para Modelo de Thomas e Yoon & Nelson e pontos experimentais para curva de ruptura do enxofre em DR.....	146
Figura 41 – Curvas para Modelo de Thomas e Yoon & Nelson e pontos experimentais para curva de ruptura do nitrogênio em DR.	147

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Evolução do teor de enxofre no óleo diesel - legislação brasileira ..	39
Quadro 2 - Classificação do fator de separação R_L	61
Quadro 3- Equipamentos utilizados nos ensaios em batelada.....	85
Quadro 4 - Equipamentos da coluna de adsorção em leito fixo.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição DM.....	83
Tabela 2 - Composição DR.....	84
Tabela 3 - Ensaio de adsorção em coluna de leito fixo.	97
Tabela 4 - Propriedades Texturais do ecat-R.	100
Tabela 5 - Composição química ecat-R.	102
Tabela 6 - Propriedades Texturais CA.....	105
Tabela 7 - Resultados dos ajustes dos modelos de cinéticas de adsorção sobre ecat-R para DBT, QUI, IND e NAF.	108
Tabela 8 - Resultados dos ajustes dos modelos de cinéticas de adsorção do CA para DBT, QUI, IND e NAF.....	109
Tabela 9 - Constantes de ajuste do modelo de difusão intrapartícula para as 3 etapas de adsorção sobre ecat-R.....	114
Tabela 10 - Constantes de ajuste do modelo de difusão intrapartícula para as 3 etapas de adsorção sobre CA.	115
Tabela 11 - Valores das constantes de Langmuir e Freundlich para ecat-R (T= 40 °C)......	118
Tabela 12 - Valores das constantes de Langmuir e Freundlich para CA (T= 40 °C)......	120
Tabela 13 - Valores das constantes de Langmuir - Freundlich para ecat-R(T= 40 °C)......	122
Tabela 14 - Valores das constantes de Langmuir-Freundlich para o CA (T = 40 °C).....	122
Tabela 15 - Resultados dos ajustes do modelo de pseudo 2ª ordem sobre ecat-R para DBT, QUI, IND e NAF (T = 25 e 55 °C).....	124
Tabela 16 - Valores ajustados de ΔG_o e K_c para DBT, QUI, IND e NAP para ecat-R.....	128
Tabela 17 - Valores ajustados de ΔH_o e ΔS_o para DBT, QUI, IND e NAP para ecat-R.....	129
Tabela 18 - Parâmetros operacionais da coluna utilizando diesel modelo.	133
Tabela 19 - Recuperação da capacidade de adsorção após 1º ciclo de regeneração.....	137
Tabela 20 - Recuperação da capacidade de adsorção ao longo dos ciclos.	137
Tabela 21 - Parâmetros operacionais da coluna, teste 1.....	139
Tabela 22 - Parâmetros operacionais da coluna, teste 2.....	141
Tabela 23 - Parâmetros ajustados dos modelos de Thomas e de Yoon-Nelson para curvas de ruptura de enxofre e nitrogênio em DR.....	148

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_b	Abertura média da peneira (mm)
C_0	Concentração inicial da solução (mg/L)
C_e	Concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L)
C_{ej}	Concentração do componente j na fase fluida externa a partícula (mg/L)
C_i	Qualquer concentração de equilíbrio da fase fluida (mg/L)
C_{ij}	Concentração do componente j na fase fluida interna à partícula. (mg/L)
C_j	Concentração da espécie j na fase fluida
C_{sat}	Concentração de adsorbato na saída coluna e no ponto de saturação. (mg/L)
D_L	Coefficiente de dispersão axial no leito (m^2/s)
D_{ef}	Coefficiente de difusão efetivo (m^2/s)
D_m	Difusividade molecular (m^2/s)
d_p	Diâmetro médio da partícula (mm)
E_a	Energia de ativação (J/mol)
K_L	Coefficiente global de transferência de massa (m/s)
K_c	Constante de equilíbrio termodinâmico (adim.)
K_c	Constante de equilíbrio (adim.)
N_j	Fluxo mássico da espécie j ($Kg/m^2.s$)
Q	Vazão volumétrica (L/min)
R_L	Fator de separação (adim.)
V	Volume da solução (L)
V_L	Volume ocupado pelo Leito (mL)
V_b	Volume de Le Bas (cm^3/mol)
a_v	Área específica superficial do adsorbente (m^2/m^3)
d_p	Diâmetro da partícula (m)
f_{eq}	Isoterma de adsorção multicomponente
k	Velocidade de reação (g/mg.h)
k_1	Constante da velocidade de adsorção Pseudo 1ª ordem (L/h)
k_2	Constante da velocidade de adsorção Pseudo 2ª ordem (g/mg h)
k_F	Constante de Freundlich (adim.)
k_L	Constante de equilíbrio de Langmuir (L/g)

k_{LF}	Constante de Langmuir-Freundlich (adim.)
k_{TH}	Constante de Thomas (ml/ min mg)
k_{YN}	Constante de velocidade de Yoon e Nelson (min^{-1})
k_e	Coefficiente de transferência de massa no filme líquido
	externo (m/s)
k_i	Coefficiente de transferência de massa na fase sólida
	(m/s)
k_{in}	Velocidade de adsorção intrapartícula ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{(1/2)}$)
m_{LF}	Constante do modelo Langmuir-Freundlich (adim.)
$m_{adsv.}$	Massa de adsorvente (g)
m_r	Massa retida em cada malha (g)
m_{total}	Massa total de adsorbato enviada para a coluna (mg)
n_F	Constante de Freundlich (adim.)
q_1	Quantidade adsorvida no equilíbrio para cinética de Pseudo 1ª ordem (mg/g)
q_2	Quantidade adsorvida no equilíbrio para cinética de Pseudo 2ª ordem (mg/g)
q_I	Capacidade de adsorção inicial (mg/g)
q_{II}	Capacidade de adsorção após a regeneração (mg/g)
q_{TH}	Capacidade de adsorção até a saturação da coluna
	(mg/g)
q_e	Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)
q_j	Concentração da espécie j na fase sólida (mg/g)
$q_{m\acute{a}x}$	Quantidade máxima de cobertura da monocamada
	(mg/g)
q_o	Máxima concentração do soluto na fase sólida no modelo de Thomas (mg/g)
q_s	Capacidade máxima de adsorção de Langmuir-Freundlich (mg/g)
q_{sat}	Capacidade de adsorção até a saturação da coluna no modelo de Thomas (mg/g)
q_t	Concentração da espécie química adsorvida no tempo
	t (mg/g)
t_{sat}	Tempo de saturação da coluna (min)
v_Z	Velocidade física do fluido dentro do leito (m/s)
v_s	Velocidade superficial do fluido (m/s)
ε_L	Porosidade do leito (adim.)
ε_P	Porosidade da partícula (adim.)
ρ_s	Densidade do sólido adsorvente (g/cm^3) ou (g/mL)

τ_{YN}	Tempo necessário para se completar 50% da adsorção no modelo de Yoon & Nelson (min)
ΔH^o	Calor de adsorção ou variação de entalpia (J/mol)
ΔS^o	Variação de entropia (J/mol.K)
ΔG^o	Energia livre de Gibbs (J/mol)
μ_m	Viscosidade da mistura (mm ² /s)
CA	Carvão ativado
C_j^*	Concentração de equilíbrio da espécie "j" na fase fluida
	(mg/g)
DBT	Dibenzotiofeno
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
ecat	Catalisador de Equilíbrio
ecat-R	Catalisador de Equilíbrio Remediado com Ácido Sulfúrico
FCC	Craqueamento catalítico fluidizado
FRX	Fluorescência de Raios-X
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
h	Velocidade de adsorção inicial (mg/g.min)
HDN	Hidrodessulfurização
HDS	Hidrodessulfurização
IND	Indol
M	Massa de adsorvente presente em cada sistema (g)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NAF	Naftaleno
q_j^*	Concentração de equilíbrio da espécie "j" na fase sólida adsorvida (mg/g)
QUI	Quinolina
Sc	Número de Schmidt (adim.)
Sh	Número de Scherwood (adim.)
T	Temperatura (K ou °C)
TGA	Análise Termogravimétrica
TR	Terra rara
ZTM	Zona de transferência de massa
ρ_l	Densidade do fluido (g/mL)
ρ_L	Densidade do leito (g/mL)
A	Fator pré exponencial ou fator de frequência
Pe	Número de Peclet (adim.)
R	Constante dos gases ideais (J/mol.K);
R (%)	Recuperação ao longo dos ciclos de regeneração

Re	Número de Reynolds (adim.)
τ	Tortuosidade (adim.)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	33
1.1	OBJETIVOS	35
1.1.1	Objetivo Geral.....	35
1.1.2	Objetivos Específicos.....	36
2	DESENVOLVIMENTO.....	37
2.1	QUADRO SÓCIO-AMBIENTAL	37
2.2	PETRÓLEO E SEUS PRINCIPAIS CONTAMINATES	40
2.2.1	Compostos Sulfurados	40
2.2.2	Compostos Nitrogenados	42
2.2.3	Outros Contaminantes	42
2.3	PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS: O ÓLEO DIESEL	44
2.4	REMOÇÃO DE CONTAMINANTES	45
2.4.1	Hidrotratamento para Remoção de Compostos Sulfurados e Nitrogenados.....	45
2.4.2	Outros Processos de Acabamento para Remoção de Compostos Sulfurados e Nitrogenados	47
2.5	catalisadores NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO.....	48
2.6	CARVÃO ATIVADO.....	53
2.7	TEORIA E MODELOS DE ADSORÇÃO	55
2.7.1	Cinética de Adsorção	56
2.7.1.1	Cinética de Pseudo 1ª Ordem.....	57
2.7.1.2	Cinética de Pseudo 2ª Ordem	57
2.7.1.3	Difusão Intrapartícula.....	58
2.7.2	Isotermas de Adsorção	58
2.7.2.1	Isoterma de Langmuir	59
2.7.2.2	Isoterma de Freundlich.....	61
2.7.2.3	Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	62
2.8	EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO	62
2.8.1	Energia de Ativação	62
2.8.2	Parâmetros Termodinâmicos.....	63

2.9	DINÂMICA DA COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	64
2.9.1	Modelos de Adsorção para Coluna em Leito Fixo	68
2.9.1.1	Modelagem Matemática da Coluna de Adsorção em Leito Fixo	68
	Modelo de Difusão no Poro	68
	Condições Iniciais e de Contorno da Adsorção	70
	Estimativa de Parâmetros	71
	Solução Numérica	73
	Isoterma para Adsorção multicomponente	74
2.9.1.2	Soluções Analíticas para a Coluna de Adsorção em Leito Fixo	75
	Modelo de Thomas	75
	Modelo de Yoon & Nelson	75
2.10	REGENERAÇÃO	76
2.11	CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA	78
3	MATERIAL E MÉTODOS	81
3.1	MATERIAIS	81
3.1.1	Adsorventes	81
3.1.2	Óleo Diesel	82
3.1.2.1	Diesel Modelo	82
3.1.2.2	Diesel Real	84
3.2	EQUIPAMENTOS PARA ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	85
3.3	EQUIPAMENTOS UNIDADE DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	85
3.3.1	Caracterização dos Adsorventes	89
3.3.1.1	Isotermas de Adsorção de N ₂	89
3.3.1.2	Granulometria	89
3.3.1.3	Massa Específica Real dos Adsorventes	90
3.3.1.4	Porosidade do Leito	91
3.3.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	91
3.3.1.6	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial	91
3.3.1.7	Fluorescência de Raios-X	92

3.3.1.8	Difração de Raios-X.....	92
3.3.1.9	Espectroscopia no Infravermelho.....	92
3.3.2	Quantificação dos Adsorbatos em Diesel Modelo e Real	93
3.3.2.1	Determinação do Teor de Enxofre e Nitrogênio ...	93
3.3.2.2	Determinação do Teor de Aromáticos	94
3.3.3	Ensaio de Adsorção	94
3.3.3.1	Ensaio de Adsorção em Batelada	94
	Cinéticas de Adsorção	94
	Isotermas de Adsorção.....	94
	Efeito da Temperatura na Adsorção	95
	Ensaio com Diesel Real	95
	Regeneração do Diesel Real	95
3.3.3.2	Dinâmica de Coluna de Adsorção em Leito Fixo .	96
	Curvas de Ruptura com Diesel Real	97
	Curvas de Ruptura com Diesel modelo	97
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99
4.1	CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS ADSORVENTES	99
4.1.1	ecat-R	99
4.1.1.1	Isotermas de Adsorção de N ₂	99
4.1.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	100
4.1.1.3	Granulometria	101
4.1.1.4	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica	Diferencial 101
4.1.1.5	Fluorescência de Raios-X	102
4.1.1.6	Difração de Raios-X.....	103
4.1.2	Carvão ativado	104
4.1.2.1	Isotermas de adsorção de N ₂	104
4.1.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	105
4.2	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	106
4.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	116
4.4	EFEITO DA TEMPERATURA na adsorção.....	123
4.4.1	ENERGIA DE ATIVAÇÃO	124

4.4.2	Parâmetros Termodinâmicos	126
4.5	MECANISMO DE ADSORÇÃO	129
4.6	REGENERAÇÃO	135
4.6.1	1º ciclo de adsorção com Diesel Real	135
4.6.2	1º Ciclo de regeneração	136
4.6.3	Ciclos de Adsorção-Dessorção para Etanol	137
4.7	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	138
4.7.1	Curvas de Ruptura em Leito Fixo para diesel real	138
4.8	ftir	141
4.9	Modelos de Adsorção para Coluna em Leito Fixo	144
4.9.1	Modelagem Matemática da Curva de Ruptura utilizando Diesel Modelo	144
4.9.2	Modelagem Matemática da Curva de Ruptura utilizando Diesel Real	146
5	CONCLUSÕES	151
5.1	CONCLUSÕES PARCIAIS	151
5.1.1	ecat-R	151
5.1.2	Carvão Ativado	152
5.2	CONCLUSÃO GERAL	153
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	155
7	REFERÊNCIAS	157

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o aumento do uso dos combustíveis fósseis como fonte de energia tornou-se uma situação alarmante, e por isso, a remoção de contaminantes converteu-se em uma das maiores preocupações ambientais das últimas décadas (COLVILLE et al., 2001).

Diante deste quadro ambiental as refinarias de petróleo atendem regulamentações ambientais bastante rigorosas com relação à quantidade do heteroátomo de enxofre presente nos combustíveis comerciais vendidos (WEN et al., 2010). Essas especificações técnicas, com o passar dos anos, tornaram-se mais rígidas como consequência do aumento da demanda por combustíveis fósseis e dos estudos que os associam a problemas de saúde pública, como poluição.

Foi determinada uma redução no nível de enxofre no combustível diesel do máximo de 500 para 15 ppm até 2006 nos Estados Unidos da América e de 10 ppm até 2010 na União Europeia. No Brasil, desde janeiro de 2013 iniciou-se a comercialização do diesel metropolitano S10 (com até 10 ppm de S) para as novas frotas da fase P7 do PROGRAMA DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DO AR POR VEÍCULOS. AUTOMOTORES (PROCONVE). Essa evolução nas leis tem levado ao aperfeiçoamento das tecnologias utilizadas pelas refinarias (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 1998).

Os combustíveis fósseis contêm quantidades elevadas de contaminantes, em particular compostos sulfurados e nitrogenados. Dentro deste panorama de aumento dos níveis de poluição os gases monóxido e dióxido de carbono (CO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2) e derivados de hidrocarbonetos (HC) são os principais contaminantes presentes no ar atmosférico das grandes cidades devido à queima do óleo diesel e da gasolina pelos motores dos automóveis (CERUTTI, 2007; KIM et al., 2006; WEN et al., 2010). A chuva ácida é produzida a partir destes compostos oriundos do nitrogênio e do enxofre configurando se como um sério problema ambiental a ser enfrentado pela sociedade (AHMED; JHUNG, 2014).

O heteroátomo de enxofre dos compostos sulfurados é tipicamente removido pelo processo de hidrodessulfurização (HDS) (AHMED; JHUNG, 2014). O processo de HDS ocorre a altas temperaturas (320-380 °C) e alta pressão (3-7 MPa) com catalisadores de CoMo ou NiMo. Este processo é largamente utilizado em refinarias de petróleo para reduzir o teor de enxofre nos combustíveis. Das espécies restantes após o tratamento convencional de HDS as principais são dibenzotiofeno (DBT) e os seus derivados alquilados nas posições 4 e 6. Esses compostos são

considerados refratários devido ao impedimento estérico da substituição dos grupos na posição 4,6 de moléculas DBT, tornando a conversão no hidrotratamento quase impossível (LIU; NG, 2010) ou muito onerosa para reduzir o enxofre nos combustíveis para um teor menor do que 10 ppm em peso (BREYSSE et al., 2003; KIM et al., 2006; LIU; NG, 2010; WEN et al., 2010).

Por outro lado, também seria benéfico remover compostos nitrogenados heterocíclicos de várias frações da refinaria porque em vários processos, tais como isomerização, reforma, craqueamento catalítico e hidrocrackeamento, os catalisadores são muito sensíveis a compostos nitrogenados. Em especial na carga pré HDS caso os compostos nitrogenados sejam removidos o desempenho do processo pode melhorar significativamente (AHMED; JHUNG, 2014), pois os compostos nitrogenados acabam competindo pelos sítios ativos dos catalisadores e dessa forma gasta-se mais hidrogênio na hidrodessulfurização do que se a carga fosse somente sulfurada (CARNEIRO, 2014; CERÁVOLO, 2012; MARIATH, 2013).

Os hidrocarbonetos líquidos contêm, além de compostos sulfurados e compostos nitrogenados, uma grande quantidade de compostos aromáticos estruturalmente semelhantes (KIM et al., 2006). Não há, atualmente, nas especificações do óleo diesel, um limite do teor máximo de hidrocarbonetos aromáticos determinando-se, apenas, um limite máximo para o teor de poliaromáticos (2% vol.) (FARAH, 2015). Logo, essas três classes de compostos no óleo diesel acabam competindo pelos mesmos sítios ativos na superfície dos catalisadores mais utilizados pelas indústrias.

Vários estudos têm sido realizados nesta área e o processo de adsorção tem sido aplicado extensivamente e em razão disto uma gama de adsorventes foi estudada, até hoje, incluindo carvão ativado (HAN; LIN; ZHENG, 2015; KIM et al., 2006; PEREIRA, 2011; TIMKO et al., 2016; WEN et al., 2010), zeólitas trocadas com Cu, Ni, Zn (CERUTTI, 2007; HERNANDEZ-MALDONADO et al., 2005; KIM et al., 2006), aluminas ativadas (KIM et al., 2006), estruturas metal-orgânicas (MOFs) (AHMED; JHUNG, 2014, 2016; PEREIRA, 2015) e líquidos iônicos (ABRO et al., 2014; LAREDO et al., 2015).

Aliado ao desenvolvimento de novas tecnologias tem-se também o aperfeiçoamento das existentes. E nessa perspectiva, uma das novas dinâmicas mundiais é a reutilização de resíduos que antes seriam descartados como rejeitos. Após tratamento específico, os resíduos podem ser reinseridos no mesmo processo ou em outro dependendo da

sua aplicabilidade, e dessa forma, economiza-se matéria-prima para outro segmento da indústria que a necessita (OLIVEIRA et al., 2018).

Diante deste desafio, um novo tipo de adsorvente foi estudado: o ecat-R. O ecat é um catalisador de equilíbrio (zeólita Y) utilizado nas unidades de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) (OLIVEIRA et al., 2018). Após os ciclos de uso e regeneração no processo FCC, o ecat perde sua atividade catalítica, e por isso, pode ser disposto em aterro classe I, tornando-se assim um grave problema ambiental (VALT et al., 2015). Este resíduo (ecat) tem a sua atividade catalítica 6 % recuperada após tratamento com remediação eletrocinética em ácido sulfúrico, sendo denominado a partir de então como ecat-R (OLIVEIRA et al., 2018; VALT, 2012). O ecat-R foi testado neste estudo com o intuito de adsorver os compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos presentes no óleo diesel e os seus resultados foram comparados, num primeiro momento, aos do carvão ativado (CA), adsorvente amplamente estudado pela literatura.

Na primeira etapa do trabalho foram levantadas as cinéticas e isotermas de adsorção utilizando diesel modelo, contendo compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos, assim como foram feitos testes preliminares com diesel real. Todos os resultados desta etapa para ecat-R foram comparados aos do CA. Diante do desempenho do ecat-R, na primeira parte do trabalho, aprofundou-se o conhecimento do processo para este novo adsorvente. Na segunda parte do trabalho, avaliou-se a dependência da temperatura na adsorção, a fim de caracterizar o processo de adsorção completamente. Na terceira parte, analisou-se o comportamento das curvas de ruptura, com diesel modelo e real, bem como a regeneração. E por fim, na última parte do trabalho, estudou-se a modelagem matemática e simulação numérica das curvas de ruptura. Concluindo dessa forma, um projeto completo de adsorção utilizando ecat-R.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a aplicação da adsorção (em processo batelada e contínuo) na remoção de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos presentes nos óleos diesel modelo e real, utilizando como adsorvente o catalisador de equilíbrio remediado.

1.1.2 Objetivos Específicos

A fim de cumprir o objetivo geral do trabalho, vários objetivos específicos foram desenvolvidos:

- a) desenvolver e analisar a caracterização textural;
- b) avaliar a capacidade adsortiva, em batelada, para compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos presentes no óleo diesel modelo;
- c) estudar o efeito do tempo de contato no equilíbrio utilizando cinéticas de adsorção;
- d) estudar o efeito da concentração inicial de adsorbato no equilíbrio utilizando isotermas de adsorção;
- e) comparar todos os resultados obtidos pelo catalisador de equilíbrio remediado nas etapas anteriores com um carvão ativado.
- f) estudar o efeito da temperatura na capacidade de adsorção do ecat-R.
- g) realizar testes utilizando diesel real com o ecat-R e CA;
- h) avaliar a regeneração do ecat-R por extração com solvente;
- i) avaliar a dessulfurização e desnitração com ecat-R em leito fixo; e
- j) realizar a modelagem matemática e simulação numérica do processo contínuo.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 QUADRO SÓCIO-AMBIENTAL

Novos limites entre 30-50 ppm para a gasolina e óleo diesel comercializado na Comunidade Europeia e nos EUA foram introduzidos em 1º de janeiro de 2005. A Alemanha aprovou legislação limitando o teor de enxofre no óleo diesel e gasolina para 10 ppm a partir de novembro de 2001 (BABICH; MOULIJN, 2003).

No Brasil, os problemas decorrentes da expansão da frota e das emissões atmosféricas, sobretudo nas grandes cidades, tem demandado a contínua melhoria da qualidade dos combustíveis e da tecnologia dos veículos, além de soluções de mobilidade urbana, que constituem um conjunto de medidas necessárias ao alcance e manutenção de padrões de qualidade do ar compatíveis com a proteção da saúde das populações expostas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 1998).

De acordo com Ministério do Meio Ambiente, (1998), “em 06 de maio de 1986, a Resolução nº 18 do CONAMA criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE, coordenado pelo IBAMA, e que veio definir os primeiros limites de emissão para veículos leves, e contribuir para o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar instituídos pelo PROGRAMA NACIONAL DE CONTROLE DE QUALIDADE DO AR (PRONAR)”.

Ainda de acordo com Ministério do Meio Ambiente, (1998), “o PRONAR foi criado pelo CONAMA, por meio da Resolução nº 05 de 15 de junho de 1989, com o intuito de permitir o desenvolvimento econômico e social do país de forma ambientalmente segura, pela limitação dos níveis de emissão de poluentes por fontes de poluição atmosférica, com vistas à melhora da qualidade do ar, ao atendimento dos padrões estabelecidos e o não comprometimento da qualidade do ar nas áreas consideradas não degradadas e em 28 de outubro de 1993 a lei nº 8.723 endossou a obrigatoriedade de reduzir os níveis de emissão dos poluentes de origem veicular, contribuindo para induzir o desenvolvimento tecnológico dos fabricantes de combustíveis, motores e autopeças, permitindo que veículos nacionais e importados passassem a atender aos limites estabelecidos.”

O Quadro 1 apresenta o cronograma com as fases determinadas pelo PROCONVE para veículos pesados.

Com o avanço das fases o teor máximo de enxofre permitido no óleo diesel (ppm-mg/Kg) foi reduzido. A Fase VI do PROCONVE não foi cumprida no prazo estipulado devido à defasagem tecnológica das refinarias nacionais e das indústrias automobilísticas. Por esses motivos, a PETROBRAS se responsabilizou por um Termo de Ajustamento de Conduta instituído pelo Ministério Público Federal, por meio do qual novos prazos foram estabelecidos. De janeiro a agosto de 2009 o diesel metropolitano S50 deveria ser fornecido para os ônibus de transporte público urbano das cidades de São Paulo, Rio de Janeiro, Belém, Fortaleza, Recife e Curitiba. Em janeiro de 2010 o diesel metropolitano S50 deveria ser fornecido para os ônibus de transporte público urbano das cidades de Porto Alegre, Belo Horizonte, Salvador e Região Metropolitana de São Paulo. Em janeiro de 2011 o diesel metropolitano S50 deveria ser fornecido para os ônibus de transporte público urbano das regiões metropolitanas da Baixada Santista, Campinas, São José dos Campos e Rio de Janeiro (PEREIRA, 2015).

Em janeiro de 2013, iniciou-se a comercialização do diesel metropolitano S10 para as novas frotas da fase P7 do PROCONVE. Essa evolução nas leis tem levado ao aperfeiçoamento das tecnologias de remoção de contaminantes utilizadas pelas refinarias (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 1998). Além disso, do ponto de vista do processo, é interessante reduzir a concentração de contaminantes, porque eles são capazes de envenenar os principais catalisadores utilizados pela indústria de refino do petróleo (FARAH, 2015)

Quadro 1 - Evolução do teor de enxofre no óleo diesel - legislação brasileira.

Data	Legislação	Enxofre máximo, ppm			
29.11.1955	Resolução CNP nº 5	10.000			
12.03.1963	Resolução CNP nº 3	10.000			
09.03.1976	Resolução CNP nº 4	13.000			
22.01.1980	Resolução CNP nº 7	13.000			
20.12.1993	Portaria DNC nº 28	A	B	D	
		10.000	5.000	10.000	
23.03.1996	Portaria DNC nº 9	A	B	C	D
		10.000	5.000	3.000	10.000
04.08.1997	Portaria DNC nº 32	A	B	C	D
		10.000	5.000	3.000	2.000
27.12.2001	Portaria ANP nº 310	Metropolitano 2.000	Interior 3.500		
22.03.2005	Portaria ANP nº 310 (Resolução ANP nº12)	S500 500	Metropolitano 2.000	Interior 3.500	
17.07.2006	Resolução ANP nº15	Metropolitano	Interior		
		500	2.000		
16.10.2007	Resolução ANP nº 32	50 (Fase P6 – S50)			
24.12.2008	Resolução ANP nº 15 (Resolução ANP nº 41)	Metropolitano	Interior		
		500	1800		
14.10.2009	Resolução ANP nº 31	10 (Fase P7-S10)			
16.12.2009	Resolução ANP nº 42	Óleo diesel A/B S50	Óleo diesel A/B S50	Óleo diesel A/B S1800	
		50	500	1800	
23.12.2013	Resolução ANP nº 50	A S10	B S10	A S500	B S500
		10	10	500	500

Fonte: Adaptado de CETESB (2009).

2.2 PETRÓLEO E SEUS PRINCIPAIS CONTAMINANTES

Os hidrocarbonetos são os principais constituintes do petróleo devido à elevada proporção de carbono e hidrogênio em relação aos outros constituintes, o que alcança mais de 90% em sua composição. Os outros elementos presentes aparecem sob a forma de compostos orgânicos e, em alguns casos, compostos organometálicos. O enxofre pode estar presente também na forma inorgânica como gás sulfídrico (H_2S) e enxofre elementar (S^0). Os metais também podem estar presentes na composição do petróleo como sais de ácidos orgânicos. Os constituintes do petróleo podem ser divididos nas seguintes classes (FARAH, 2015):

- alcanos ou parafínicos;
- cicloalcanos ou naftênicos;
- aromáticos;
- asfaltenos e resinas; e
- contaminantes: compostos sulfurados, compostos oxigenados, compostos nitrogenados e compostos organometálicos

Os resíduos provenientes de indústrias envolvidas principalmente no refino do óleo bruto e na fabricação de combustíveis, lubrificantes e produtos intermediários da indústria petroquímica são definidos como efluentes petroquímicos. Esses efluentes abrangem uma vasta gama de contaminantes em concentrações variadas que geralmente são prejudiciais à saúde (DIYA'UDDEEN; DAUD; ABDUL AZIZ, 2011). A seguir é feita uma breve descrição dos principais contaminantes de petróleo, porém com foco nos compostos de interesse para este estudo: compostos sulfurados e nitrogenados.

2.2.1 Compostos Sulfurados

O enxofre é o terceiro átomo mais abundante encontrado no petróleo e ocorre nas seguintes formas: mercaptanos; sulfetos; polissulfetos; enxofre em anéis – benzotiofenos e derivados; moléculas policíclicas contendo ainda nitrogênio e oxigênio; gás sulfídrico e enxofre elementar, o qual ocorre raramente (FARAH, 2015). Nas águas, os compostos sulfurados se apresentam sob a forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S). Na forma aquosa, H_2S existe em equilíbrio com bissulfeto (HS^-) e sulfeto (S^{2-}), sendo que este último é a sua forma mais reduzida (ALTAS; BÜYÜKGÜNGÖR, 2008). Vários problemas estão relacionados ao

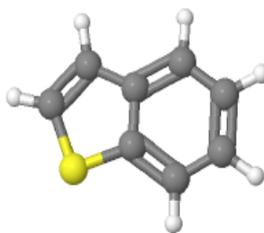
acúmulo de sulfeto, o que inclui a corrosão de canos de esgoto, de concreto, liberação de odores desagradáveis na atmosfera urbana, riscos de segurança para trabalhadores de esgoto devido à toxicidade do gás sulfuroso e impactos negativos no tratamento posterior de efluentes (ALTAŞ; BÜYÜKGÜNGÖR, 2008). O ânion sulfeto tem uma alta demanda de oxigênio 2 mols $O_2/L \cdot molS^{2-}$ e por isso contribui significativamente para a redução de oxigênio nos corpos d'água (POULTON et al., 2002). Isto resulta na mortalidade em massa dos peixes (ALTAŞ; BÜYÜKGÜNGÖR, 2008). O H_2S e o enxofre elementar são os responsáveis pela corrosividade dos produtos de petróleo. Os compostos sulfurados são em muitos casos, venenos de catalisadores de processos de transformação. São compostos tóxicos e, por combustão, produzem SO_2 e SO_3 (SO_x), gases poluentes da atmosfera, os quais em meio aquoso formam H_2SO_3 e H_2SO_4 , respectivamente, compostos corrosivos, e que acarretam a formação de chuva ácida (AHMED; JHUNG, 2014; FARAH, 2015). A Figura 1 ilustra alguns dos principais compostos contaminantes de enxofre presentes no petróleo.

Figura 1 - Estrutura molecular de alguns compostos sulfurados presentes no petróleo.

COMPOSTOS SULFURADOS



4,6-Dimetil-Dibenzotiofeno



Benzotiofeno



Dibenzotiofeno



4-Metil-Dibenzotiofeno

Fonte: Adaptado de Cerávolo (2012).

2.2.2 Compostos Nitrogenados

Os compostos nitrogenados se apresentam no petróleo, quase que em sua totalidade na forma orgânica, podem se transformar em pequena escala, por hidrocraqueamento, em NH_3 (FARAH, 2015; HO, 2004; LAREDO et al., 2015). Os compostos nitrogenados presentes no petróleo podem ser divididos em:

- básicos: piridinas, quinolinas; e
- não básicos ou Neutros: pirróis, indóis, carbazóis.

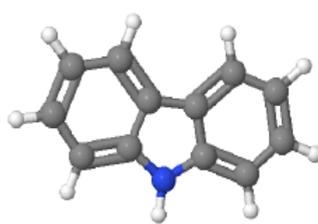
Compostos nitrogenados e suas formas se aquecidos em condições oxidantes ainda tendem a se degradar, dando coloração aos derivados do petróleo e formando depósitos (FARAH, 2015). Nas águas os compostos nitrogenados se apresentam sob a forma de amoníaco e no ar atmosférico apresentam-se sob a forma de óxidos de nitrogênio (NO_x) contribuindo para formação de chuva ácida também (AHMED; JHUNG, 2014). A Figura 2 ilustra alguns dos principais compostos contaminantes de nitrogênio presentes no petróleo.

Figura 2-Estrutura molecular de alguns compostos nitrogenados presentes no petróleo.

COMPOSTOS NITROGENADOS



Quinolina (básico)



Carbazol (neutro)

Fonte: Adaptado de Cerávolo (2012).

2.2.3 Outros Contaminantes

Compostos oxigenados apresentam-se em formas complexas, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos. São uns dos principais causadores de acidez, corrosividade, coloração, odor e formação de depósitos das frações de petróleo (FARAH, 2015). Os compostos fenólicos, por exemplo,

representam uma ameaça significativa para o ambiente devido à sua extrema toxicidade, à estabilidade, à bioacumulação e à capacidade de permanecer no ambiente por longos períodos. Eles geralmente são cancerígenos, causando danos consideráveis e ameaças ao ecossistema e à saúde humana (ABDELWAHAB; AMIN; EL-ASHTOUKHY, 2009; DIYA'UDDEEN; DAUD; ABDUL AZIZ, 2011).

A carga de compostos aromáticos e policíclicos por sua vez também merece atenção especial do ponto de vista ambiental, porque são tóxicos e tendem a ser persistentes no meio ambiente (AHMED; JHUNG, 2014; DIYA'UDDEEN; DAUD; ABDUL AZIZ, 2011; WEN et al., 2010).

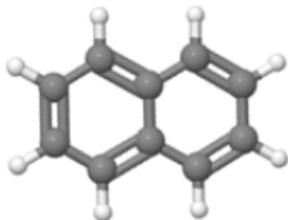
Compostos organometálicos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo, e entre outros metais os mais comuns são: Fe, Zn, Cu, Pb, As, Co, Mo, Mn, Cr, Na, Ni e V sendo que esses dois últimos se concentram com maior incidência. Assim como os nitrogenados e sulfurados, os compostos organometálicos são responsáveis pelo envenenamento de catalisadores (FARAH, 2015).

Com relação à emissão de poluentes ainda se têm os gases de combustão como o monóxido e dióxido de carbono (CO_x) e derivados de hidrocarbonetos (HC). Os óxidos de carbono (CO_x) por sua vez contribuem de forma decisiva para o aquecimento global como consequência do efeito estufa (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 1998).

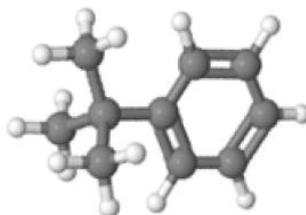
A Figura 3 ilustra alguns dos compostos aromáticos presentes no petróleo.

Figura 3-Estrutura molecular de alguns compostos aromáticos presentes no petróleo.

COMPOSTOS AROMÁTICOS



Naftaleno



Tert-butilbenzeno

Fonte: Adaptado de Cerávolo (2012).

2.3 PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS: O ÓLEO DIESEL

O petróleo passa por um processo de refino para produzir os seus derivados. Os principais derivados obtidos são: gás liquefeito de petróleo, gasolina automotiva, querosene de aviação, óleo diesel, óleo bunker, óleo combustível industrial e produtos especiais: nafta petroquímica, solventes, normais parafinas, parafinas, asfaltos, óleos básicos lubrificantes, resíduo aromático e coque verde de petróleo (FARAH, 2015).

O óleo diesel, objeto de estudo deste trabalho, é definido como o derivado do petróleo constituído por hidrocarbonetos de 10 a 25 átomos. Esse derivado destaca-se como o mais usado no país, principalmente no setor rodoviário, em função da matriz de transporte brasileira (FARAH, 2015).

Os hidrocarbonetos parafínicos são os constituintes do óleo diesel que apresentam as melhores características de combustão, e, inversamente, os aromáticos são os hidrocarbonetos menos desejáveis, por apresentarem baixa qualidade de ignição (FARAH, 2015). Isto ocorre porque a baixas temperaturas a estabilidade termodinâmica de várias classes de hidrocarbonetos com o mesmo número de átomos de carbono na molécula decresce na seguinte ordem: parafinas > naftênicos > olefinas > aromáticos. No entanto, com o aumento da temperatura, devido às diferentes dependências entre energia livre de Gibbs e esta variável, a ordem é invertida: aromáticos > olefinas > naftênicos > parafinas (LEBEDEV, 1984). A característica principal no funcionamento do motor diesel é que a temperatura ao final da compressão seja suficientemente alta de modo que a combustão inicie espontaneamente (SMITH, J. M.; VAN NESS, M.; ABBOTT, 2007). Logo, não seria interessante uma alta concentração de aromáticos pois prejudicar-se-ia a autoignição devido à estabilidade destes compostos em altas temperaturas. Não há, atualmente, nas especificações do óleo diesel, um limite do teor máximo de hidrocarbonetos aromáticos determinando-se apenas um limite máximo para o teor de poliaromáticos (2% vol.). Os hidrocarbonetos naftênicos estão presentes no óleo diesel em quantidades importantes, entretanto não trazem impactos positivos ou negativos com relação à qualidade. Já os olefínicos, se estiverem presentes, mesmo em pequenas quantidades, oriundos de frações de craqueamento catalítico e coqueamento retardado, podem acarretar problemas de estabilidade. As frações desses processos, para fazerem parte do óleo diesel, devem ser hidrotratadas para melhorar suas características de estabilidade à

oxidação e de ignição, bem como reduzir os teores de contaminantes que apresentam (FARAH, 2015).

Ocorrem ainda no óleo diesel compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. Os compostos sulfurados causam corrosão e contribuem para o aumento da emissão de particulados. Os compostos nitrogenados provocam instabilidade no combustível, por reações de degradação, e os compostos oxigenados conferem acidez e corrosividade ao produto, contribuindo para a instabilidade termo-oxidativa (FARAH, 2015)

2.4 REMOÇÃO DE CONTAMINANTES

Diversos tipos de processos de refino físicos ou químicos podem ser empregados na obtenção dos produtos de uma refinaria de petróleo, os quais podem ser divididos em três grandes classes: (a) processo de separação (ex.: destilação e desaromatização); (b) processos de conversão (craqueamento catalítico fluidizado e reforma catalítica); e (c) processos de tratamento (hidrotratamento) (FARAH, 2015)

No que diz respeito ao objetivo de remover ou transformar contaminantes da carga empregando-se processos químicos ou físicos utiliza-se, para tal, os processos de tratamento. Não é objetivo desses processos a alteração física ou química de hidrocarbonetos, embora isto ocorra em pequena escala no processo de hidrotratamento, por exemplo. Podem ser chamados também de processos de acabamento por serem utilizados após os processos de separação e conversão de forma geral (FARAH, 2015)

2.4.1 Hidrotratamento para Remoção de Compostos Sulfurados e Nitrogenados

O processo de hidrotratamento é baseado nas reações entre o hidrogênio e os contaminantes presentes nas frações de petróleo. De acordo com as condições operacionais e o tipo de catalisador utilizado, ocorrem reações de remoção dos heteroátomos dos compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, saturação de olefinas e em menor escala a saturação de aromáticos. Respectivamente, nesses casos, o processo toma o nome de hidrodessulfurização, hidrodensnitrogenação, hidrodessoxigenação, saturação de olefinas ou hidrodessaromatização, ou simplesmente HDT, quando ocorrem múltiplas reações (FARAH, 2015). Os compostos sulfurados são tipicamente removidos pelo processo de hidrodessulfurização (HDS). Este processo é largamente utilizado em refinarias de petróleo para reduzir o teor de enxofre nos combustíveis

(AHMED; JHUNG, 2014; BABICH; MOULIJN, 2003; KIM et al., 2006). Avanços substanciais têm sido alcançados com o desenvolvimento de novos catalisadores e diferentes tecnologias de reatores, juntamente com a melhoria dos processos separação e conversão (KIM et al., 2006).

O processo de Hidrodessulfurização (HDS) ocorre a altas temperaturas (320-380 °C) e alta pressão (3-7 MPa) com catalisadores à base de CoMo, NiMo ou CoMoW (OBESO-ESTRELLA et al., 2018; OLIVAS et al., 2009). Após o HDS ainda restam algumas espécies de compostos sulfurados e as principais são dibenzotiofeno (DBT) e os seus derivados alquilados nas posições 4 e 6. Esses compostos são considerados refratários devido ao impedimento estérico da substituição dos grupos na posição 4,6 de moléculas DBT o que torna a conversão no hidrotratamento quase impossível (LIU; NG, 2010) ou muito onerosa para reduzir o enxofre nos combustíveis para um teor menor do que 10 ppm em peso (BREYSSE et al., 2003; KIM et al., 2006; LIU; NG, 2010; WEN et al., 2010).

Assim como os compostos sulfurados, os compostos nitrogenados também podem ser transformados na unidade de HDT recebendo o nome específico HDN. Entretanto, para o tratamento de compostos nitrogenados é necessário operar a pressões e temperaturas mais elevadas se comparadas à hidrodessulfurização e com catalisadores de NiMo. Essas condições mais severas e o elevado consumo de hidrogênio se devem ao fato de a clivagem N-C somente ser realizada após o seu anel heteroaromático estar totalmente saturado, assim, HDN é um processo que consome muita energia e por isso seu custo é alto. Em comparação com o HDS, é um processo ineficiente e lento cineticamente devido à quantidade elevada de hidrogênio consumida (EIJSBOUTS; DE BEER; PRINS, 1991; LAREDO et al., 2013).

Seria muito benéfico remover de várias frações da refinaria de processamento de petróleo, principalmente em estágios iniciais, compostos nitrogenados heterocíclicos porque em muitos processos, tais como isomerização, reforma, craqueamento catalítico e hidrocraqueamento, os catalisadores são muito sensíveis a compostos nitrogenados. Em especial, na carga pré HDS, caso os compostos nitrogenados sejam removidos o desempenho do processo poderia melhorar significativamente (AHMED; JHUNG, 2014), pois a presença de compostos nitrogenados em destilados médios do petróleo é o maior problema para se obter combustíveis com teores de enxofre baixos.

A presença de compostos nitrogenados no reator da HDS, mesmo como traços, afeta severamente a hidrodessulfurização de compostos de enxofre blindados estericamente, como o 4,6-DMDBT. É reconhecido

que compostos nitrogenados e compostos sulfurados refratários competem pelo mesmo tipo de sítios catalíticos ativos, por isso, a remoção de compostos nitrogenados antes do processo HDS pode melhorar não somente a hidrodessnitrogenação (HDN) como também a hidrodessulfurização (HDS) de destilados médios do petróleo, produzindo combustíveis com concentração ultrabaixa de enxofre (LAREDO et al., 2013; PEREIRA, 2015).

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

Da mesma maneira que compostos sulfurados e nitrogenados, os aromáticos também podem ser removidos na unidade de HDT recebendo o nome específico de hidrodessaromatização. Logo, devido à estrutura semelhante das moléculas, esses compostos competem pelo mesmo tipo de sítios catalíticos ativos, por isso, a remoção de compostos aromáticos antes do processo HDS pode melhorar também a hidrodessulfurização (HDS). Esta estratégia também melhoraria as características de ignição do óleo diesel no motor diesel (FALLAH et al., 2014).

De forma geral, caso sejam adicionados processos de acabamento em pontos específicos ao longo da cadeia produtiva as condições operacionais poderiam ser mais brandas e prevenir-se-ia o envenenamento de catalisadores (AHMED; JHUNG, 2014; LAREDO et al., 2013). Assim como, diminuir-se-ia o custo de produção.

2.4.2 Outros Processos de Acabamento para Remoção de Compostos Sulfurados e Nitrogenados

Os compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos podem ser removidos por vários processos como alquilação, extração, precipitação, oxidação seletiva, adsorção em sólidos entre outros processos. Cada um desses processos apresenta suas vantagens e desvantagens (BABICH; MOULIJN, 2003).

Na adsorção, processo de interesse neste trabalho, as três classes de compostos (sulfurados, nitrogenados e aromáticos) que se deseja remover acabam competindo pelos mesmos sítios ativos na superfície dos catalisadores mais utilizados pelas indústrias. Isto ocorre pelo fato explicado anteriormente de que todos são estruturalmente semelhantes. Dessa forma o grande desafio é identificar um adsorvente que possa

adsorver seletivamente algumas das classes destes compostos e que de forma complementar ao hidrotreatamento ofereça um meio eficaz de se obter óleo diesel com baixo teor de enxofre.

Vários estudos foram realizados nesta área, e os processos de adsorção foram amplamente aplicados para complementar o processo de hidrotreatamento. Como resultado, uma variedade de adsorventes foram estudados, incluindo carvão ativado (CARNEIRO, 2014; CERÁVOLO, 2012; HAN; LIN; ZHENG, 2015; KIM et al., 2006; LOPES, 2014; MARIATH, 2013; PEREIRA, 2015, 2011; SCHMITT, 2013; TIMKO et al., 2016; WEN et al., 2010), alumina ativada (KIM et al., 2006), estruturas metal-orgânicas (MOFs) (AHMED; JHUNG, 2014, 2016; PEREIRA, 2015), líquidos iônicos (ABRO et al., 2014; LAREDO et al., 2015), zeólitas sintéticas (DEHGHAN; ANBIA, 2017; HERNÁNDEZ-MALDONADO et al., 2005; HERNÁNDEZ; YANG, 2003; SHI et al., 2013; SONG et al., 2014; ZHENG et al., 2011) e zeólita naturais (ALLEN; IVANOVA; KOUMANOVA, 2009; KHULBE et al., 1994; MAHMOUDI; FALAMAKI, 2016; MARETTO et al., 2014; MORADI; KARIMZADEH; MOOSAVI, 2018).

A seguir são discutidas as características dos dois adsorventes estudados neste trabalho.

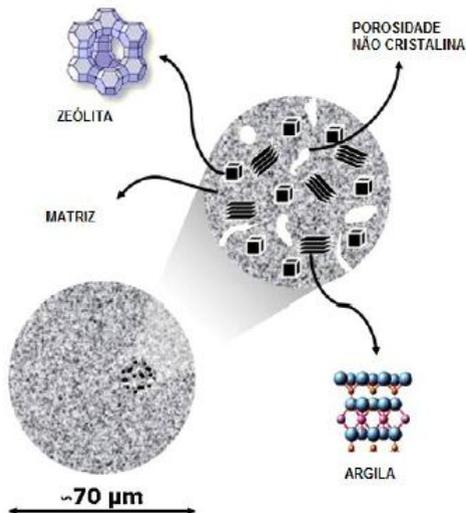
2.5 CATALISADORES NO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO

A maioria dos catalisadores utilizados no processo de FCC é composta de um aluminossilicato cristalino (uma zeólita), uma alumina, uma argila (usualmente caulim) e um ligante (geralmente um sol de sílica), apresentando-se sob a forma de microesferas com um tamanho médio de partícula da ordem dos 70 μm . A Figura 4 mostra a representação esquemática de uma partícula de catalisador.

A estrutura das zeólitas empregadas no processo é constituída por átomos de Si e Al ligados entre si por ligações de oxigênio, sendo comumente chamados de aluminossilicatos. Cada átomo de Si e Al está contido num tetraedro, com quatro átomos de oxigênio nos vértices. Sua fórmula química é do tipo $M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]m \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde n é valência do cátion M, m é o número de moléculas de água por célula unitária, x e y são o número total de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 por célula unitária, respectivamente. Considerando a carga trivalente do alumínio em especial, são os tetraedros AlO_4 que induzem as cargas negativas na

estrutura das zeólitas, que são compensadas pela presença de cátions como Na^+ , H^+ e etc. (MAIDEL, 2016; RIBEIRO, 1989).

Figura 4 – Estrutura esquemática de uma partícula de catalisador.



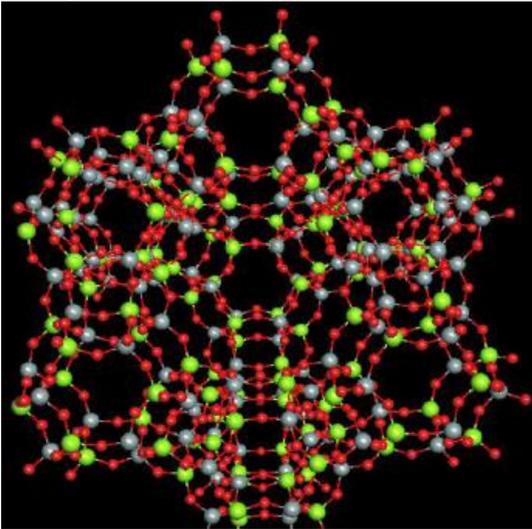
FONTE: adaptado de Busca et al., (2014); Maidel (2016).

As formas como os tetraedros se ligam entre si originam uma multiplicidade de arranjos. A zeólita Y apresenta uma estrutura tridimensional do tipo faujasita, na qual é possível identificar duas unidades estruturais básicas, a cavidade sodalita e os duplos prismas hexagonais. A combinação destas estruturas resulta na formação da célula unitária que, por repetição, gera a rede cristalina da zeólita Y. A Figura 5 apresenta a estrutura porosa da faujasita, com destaque para a supercavidade central formada pelas unidades estruturais básicas. A cor verde representa os átomos de silício, a cinza representa os átomos de alumínio e a vermelha representa os átomos de oxigênio (VALT, 2012).

Durante seu ciclo de vida, um catalisador sólido pode ser desativado ou exaurido por diversas causas. Um fenômeno típico que causa essa desativação é a deposição de produtos orgânicos, que torna os sítios ativos progressivamente inacessíveis. Nestes casos, a funcionalidade é restaurada por calcinação do catalisador exaurido através de condições apropriadas. Em outros casos, a desativação ocorre por envenenamento dos sítios ativos por elementos de V e Ni presentes em traços na corrente de alimentação ou pela modificação da estrutura

local dos sítios em si, induzida pelas condições de reação e/ou regeneração (BUSCA et al., 2014; MAIDEL, 2016). Ni e V atuam na desativação do catalisador da seguinte forma: o vanádio, além de causar a promoção de reações indesejadas, pode ter efeitos importantes na estabilidade dos componentes da zeólita devido à volatilidade do H_3VO_4 formado ao longo do processo. Ni metálico é um catalisador de desidrogenação efetivo, promovendo a formação de H_2 e coque quando presente no catalisador de FCC, reduzindo a produção de gasolina (BUSCA et al., 2014). Além disso, os choques entre grãos e contra as paredes dos equipamentos levam à degradação mecânica do catalisador, produzindo-se finos que são arrastados com os produtos ou com os gases de combustão.

Figura 5 - Estrutura porosa da zeólita Y



FONTE: BORGES, (2011).

Várias modificações foram feitas ao longo dos anos visando aumentar a estabilidade e a atividade da zeólita. Uma dessas mudanças foi a introdução de elementos de terras raras (TR). A introdução de TR no catalisador reduz a desaluminização da estrutura da zeólita sob condições hidrotérmicas e, conseqüentemente, aumenta sua atividade e taxa de transferência de hidrogênio. Podem atuar como armadilha para os compostos contendo vanádio formando compostos tipo $TR(VO_4)$, que passiva os efeitos contaminantes deste metal. Estes elementos também reduzem o processo de desaluminização e o colapso da estrutura devido às altas temperaturas existentes no processo de FCC (BUSCA et al., 2014;

MAIDEL, 2016; SOUSA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013). Isso confere maior estabilidade estrutural à zeólita, aumentando seu tempo de vida útil.

Embora as características das zeólitas tenham melhorado, estes fatores ainda exigem retirada frequente de parte do catalisador e adição de catalisador fresco, devido à desativação do mesmo, formando uma mistura de catalisadores com várias idades dentro do processo e mantendo dessa forma uma performance catalítica constante (BUSCA et al., 2014; MAIDEL, 2016).

Em qualquer caso, quando o desempenho do catalisador cai abaixo do limite de aceitabilidade, ele é totalmente substituído por um lote de catalisador fresco. O destino do catalisador, por sua vez, depende de suas características e composição. Se tecnicamente viável e economicamente favorável, o catalisador exaurido é enviado para a recuperação de seus componentes mais valiosos ou às indústrias (por exemplo, fábricas de cimento, aço). Em casos menos favoráveis, o catalisador exaurido é tratado como resíduo classe I e eliminado de acordo com as regulamentações existentes, com óbvias implicações econômicas e ambientais substancialmente relacionadas à classificação dos próprios resíduos (BUSCA et al., 2014).

De fato, após serem usados nas unidades petroquímicas, tais catalisadores tornam-se poluentes em potencial (um dos piores contaminantes oriundos de refinaria de petróleo) devido a três fatores básicos: o teor normalmente considerável de metais pesados; a presença de compostos altamente cancerígenos nos depósitos carbonáceos (coque); e a elevada acidez desses materiais, muito superior à dos solos. No ano de 2002, a Agência Norte Americana de Proteção ao Meio Ambiente (EPA) caracterizou os catalisadores usados das unidades de hidrotreatamento, hidrorrefino, hidroprocessamento e craqueamento como resíduos perigosos (AFONSO et al., 2004).

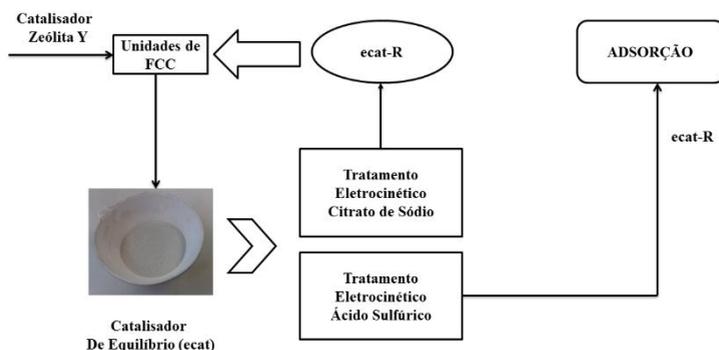
Atualmente os catalisadores exauridos ou de equilíbrio (ecat) são destinados a aterros classificados, co-processamento ou incorporação a cerâmicas/concreto. A remediação eletrocinética surge neste caso como uma técnica que visa a recuperação do material para aplicações posteriores e tem como objetivo remover os metais Ni e V, e também os elementos de terras raras, bem como recuperar parcialmente a atividade catalítica do catalisador (MAIDEL, 2016). Em resumo, aplica-se ao ecat uma corrente direta de baixa intensidade ou uma diferença de potencial elétrico na ordem de poucos volts mediante a introdução de placas de eletrodos. Os contaminantes são então mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas. A remediação eletrocinética tem sido objeto de

estudo do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da UFPR desde 2004, inicialmente em solos contaminados e posteriormente em ecat's (LEONEL, 2016; VALT, 2012; VALT et al., 2015). A este catalisador remediado com eletrocinética é atribuído o nome de catalisador de equilíbrio remediado (ecat-R), o qual também poderia ser descartado ou utilizado em outras áreas de pesquisa (COSTA, 2009).

A regeneração do ecat feita por eletrorremediação utiliza para isso soluções de citrato de sódio ou ácido sulfúrico. O que difere os dois tratamentos é que no caso da solução de citrato de sódio o catalisador é reativado e pode ser reutilizado na unidade de FCC. No entanto, após os ciclos de uso e regeneração, a regeneração eletrocinética final do catalisador é feita com ácido sulfúrico, com o intuito de remover os elementos de terras raras, níquel e vanádio que já estão em concentrações críticas para reuso no próprio FCC. Desta forma, o objetivo deste trabalho é propor a utilização deste ecat-R remediado com ácido sulfúrico, o qual não é mais passível de reutilização no próprio processo de FCC, em uma outra área de processo: a adsorção com o intuito de adsorver os compostos de interesse do óleo diesel.

A Figura 6 apresenta um fluxograma que mostra o caminho percorrido pelos catalisadores de FCC na indústria do petróleo, bem como estes poderiam ser reinseridos no processo de adsorção.

Figura 6 - Fluxograma do processo



Fonte: Autora, 2018.

2.6 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado (CA) é o material mais utilizado para o tratamento de remoção de substâncias indesejadas por adsorção (CHANDRA SRIVASTAVA, 2012). A sua estrutura é composta de camadas de grafite, onde os espaços entre os planos de carbono formam uma rede de poros. A matéria-prima para os carvões ativados são materiais carbonáceos como madeira, coque de petróleo, ossos, casca de coco e de frutas em geral. Sua produção envolve a preparação de material bruto, carbonização a baixas temperaturas e ativação. Os métodos utilizados para a ativação do carvão são: físico e químico. Após o tratamento inicial, a ativação por gás (física) envolve primeiramente carbonização entre 400-500 °C para eliminar o volume de materiais voláteis, e então, uma gaseificação parcial na faixa de 800-1000 °C para desenvolver a porosidade e área superficial. Um leve oxidante como CO₂ e vapor d'água, ou gás de combustão, é utilizado na etapa da gaseificação porque a taxa de reação superficial é muito menor do que a taxa de difusão nos poros, assim, assegura-se o desenvolvimento uniforme de poros através do carvão (YANG, 2003). A ativação é geralmente processada em leitos fixos, porém recentemente leitos fluidizados também têm sido utilizados. O outro processo de ativação também utilizado comercialmente depende da ação de aditivos inorgânicos para desintegrar e desidratar os materiais celulósicos e, simultaneamente, prevenir a contração durante a carbonização. Este processo é chamado de ativação química e nele não se faz necessária a pré-carbonização (YANG, 2003).

A escolha do adsorvente é uma etapa muito importante, pois cada carvão ativado granular disponível comercialmente apresenta propriedades que o tornam mais adequado para aplicações específicas. Além da capacidade de adsorção e a seletividade, a capacidade de regeneração, pequena queda de pressão e resistência mecânica para suportar o transporte e o manuseio também são consideradas. Em contraste com outros adsorventes, o carvão ativado apresenta superfície não polar ou apenas ligeiramente polar como um resultado dos grupos óxidos e das impurezas inorgânicas presentes na superfície (YANG, 2003). Essa propriedade única confere ao carvão ativado as seguintes vantagens:

- devido a sua grande e acessível superfície interna (e grande volume de poros), o carvão adsorve mais moléculas orgânicas apolares e fracamente polares que outros adsorventes;

- o calor de adsorção é geralmente menor em carvão ativado do que em outros adsorventes. Isto é porque forças de *Van der Waals* estão disponíveis como as principais forças de adsorção. Consequentemente a remoção das moléculas adsorvidas é relativamente fácil, resultando em níveis de energia mais baixos para a regeneração do adsorvente; e
- é o único adsorvente comercial utilizado para processos de separação e purificação sem necessitar de uma remoção rigorosa de umidade.

Dentre os adsorventes aliados ao hidrotreamento o mais comumente utilizado é o carvão ativado (LORENC-GRABOWSKA; GRYGLEWICZ; DIEZ, 2013; TRIANTAFYLLIDIS; DELIYANNI, 2014; WEN et al., 2010; ZHOU; MA; SONG, 2009).

Wen et al., (2010) estudaram a adsorção de compostos heterocíclicos de nitrogênio e enxofre empregando diesel modelo e real e utilizaram como adsorvente o carvão ativado. Como compostos modelos de nitrogênio utilizaram quinolina, indol e carbazol e como compostos modelo de enxofre utilizaram dibenzotiofeno e 4,6 – dimetildibenzotiofeno. Foram estudados também 3 tipos de diesel real, dois deles com relação S/N altas.

Han; Lin; Zheng, (2015) pesquisaram um carvão ativado à base de madeira que foi oxidado usando diferentes oxidantes (TBHP, NaClO, $(NH_4)_2S_2O_8$, HNO_3 e H_2SO_4/HNO_3). Os adsorventes resultantes foram aplicados para adsorver compostos nitrogenados que aparecem no óleo diesel. Os pesquisadores observaram que os grupos funcionais de oxigênio desempenham um papel importante na adsorção seletiva de compostos nitrogenados.

A dessulfurização adsorviva do óleo diesel em carvão ativado subproduto da casca de coco de babaçu vem desenvolvendo-se desde 2011 no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – LACAUTets. Foram realizados ensaios com vários lotes de carvão ativado, com e sem impregnação com $CuCl_2$. Nos primeiros estágios de pesquisa estudou-se diesel modelo para um processo em batelada e posteriormente empregou-se diesel real e os processos com coluna de leito fixo e regeneração. Todo o trabalho desenvolvido pelo LACAUTets foi dividido em sete etapas de pesquisa: Carneiro, (2014); Cerávol, (2012); Lopes, (2014); Mariath, (2013); Pereira, (2015, 2011); Schmitt, (2013).

2.7 TEORIA E MODELOS DE ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente (MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, 1957).

De acordo com Ruthven, (1984) é usual distinguir adsorção física (fisissorção), a qual envolve forças intermoleculares fracas, e adsorção química (quimissorção) que envolve, essencialmente, a formação de uma ligação química entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente. Embora a distinção seja conceitualmente usual existem vários casos intermediários e não é possível categorizar um sistema em particular de forma clara (RUTHVEN, 1984). As características gerais que diferenciam a adsorção física e química são (adaptado de Ruthven, (1984)):

- **Adsorção Física:** Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de evaporação), baixa especificidade adsorbato e adsorvente, cobertura em mono ou multicamadas, não dissociação das espécies adsorvidas, significante apenas em temperaturas relativamente baixas, rápida, não ativada, reversível e não ocorre transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorbato.
- **Adsorção Química:** Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de evaporação), alta especificidade adsorbato e adsorvente, cobertura somente em monocamada, pode haver dissociação das espécies adsorvidas, pode ocorrer em uma grande faixa de temperatura, pode ser lenta, ativada e irreversível e ocorre transferência de elétrons levando à formação de ligação entre adsorbato e a superfície do adsorvente.

Usualmente, as pequenas partículas de um adsorvente são mantidas em um leito fixo e o fluido passa continuamente através do leito até que o sólido fique próximo da saturação e a separação não mais acontece. O fluxo é, então, transferido para um segundo leito até que o adsorvente saturado possa ser substituído ou remediado (MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, 1957).

Vários fatores relacionados ao adsorvente influenciam diretamente em um processo adsorativo, alguns destes estão listados a seguir (RUTHVEN, 1984; VIGNOLA, 2011).

- **Temperatura:** Geralmente as reações de adsorção são exotérmicas e, portanto, o aumento da temperatura normalmente diminui o grau de adsorção.
- **Área superficial do adsorvente:** Quanto maior a área superficial do adsorvente, maior será sua quantidade de sítios ativos e, desta forma, maior será a sua capacidade de adsorção.
- **Seletividade:** O ideal é que o adsorvente seja seletivo apenas ao componente que se quer separar da mistura. Caso tenha a capacidade de adsorver mais de um dos componentes da mistura igualmente sua capacidade de adsorção e, conseqüentemente, de separação da mistura serão diminuídos.
- **Velocidade de agitação:** Melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas, porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.
- **Granulometria do adsorvente:** interfere na transferência de massa global, devido à superfície de contato.

2.7.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção para um sistema líquido-sólido é um fator importante a ser considerado em processos de adsorção, uma vez que a mesma determina a viabilidade da utilização do material como adsorvente (PAVAN et al., 2004). De acordo com (FOGLER, 2009), o processo global pelo qual as reações catalíticas heterogêneas são conduzidas pode ser dividido na sequência de etapas individuais mostrada a seguir:

- transferência de massa (difusão) dos reagentes do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula;
- difusão do reagente da entrada do poro, através dos poros, até as proximidades da superfície interna;
- adsorção sobre a superfície;
- reação na superfície;
- dessorção da superfície;
- difusão do interior da partícula até a entrada do poro na superfície externa; e
- transferência de massa da superfície externa da partícula até o interior da fase fluida.

Existem muitas variações da situação descritas nessas etapas (FOGLER, 2009). No caso da quimissorção todas estas etapas ocorrem. Na fisissorção as etapas de reação não ocorrem. A velocidade global da reação é igual à velocidade da etapa mais lenta do mecanismo (FOGLER, 2009).

Para investigar o mecanismo de adsorção, as constantes de taxa foram determinadas usando as equações de um sistema de pseudo-primeira ordem descrito por Lagergren (1898), um mecanismo de pseudo-segunda ordem descrito por Smith, (1998) e um processo de difusão intrapartícula descrito por Weber e Morris (1963) (CHOY; PORTER; MCKAY, 2004; HO; MCKAY, 1998; HO; NG; MCKAY, 2000).

2.7.1.1 Cinética de Pseudo 1ª Ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é representado pela Equação 1 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde k_1 : é a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem (min^{-1}); t : o tempo de adsorção (min); e q_e : a quantidade adsorvida de compostos no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, dados em (mg/g). Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0, t = 0$ e $q_t = q_t, t = t$, tem-se a Equação 2.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

2.7.1.2 Cinética de Pseudo 2ª Ordem

O modelo de pseudo 2ª ordem pode ser expresso pela Equação 3 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Onde k_2 : é a constante da velocidade de adsorção pseudo 2ª ordem (g/mg min); t : o tempo de adsorção (min); e q_e : a quantidade adsorvida

de compostos no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, dados em (mg/g).

Integrando, nos mesmos limites utilizados na Equação 1, a equação pode ser apresentada na forma da Equação 4.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (4)$$

A Equação 4 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} = \frac{1}{q_e} t$$

2.7.1.3 Difusão Intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula para a adsorção é representado pela Equação 6 (HO; MCKAY, 1998; LORENC-GRABOWSKA; GRYGLEWICZ; DIEZ, 2013).

$$q_t = k_{in} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (6)$$

Onde k_{in} : é a velocidade da difusão dentro da partícula.

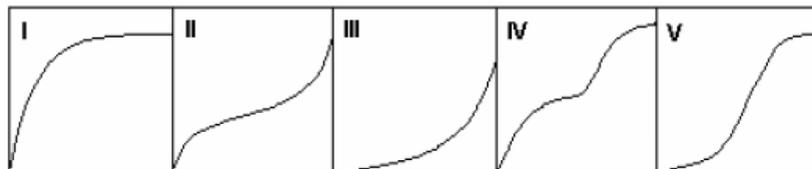
Supõe-se que a adsorção é controlada por três estágios: o primeiro estágio linear e mais agudo é uma rápida difusão externa e adsorção de superfície; o segundo estágio linear é um estágio de adsorção gradual, em que a difusão intrapartícula é limitada; e o estágio final é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a diminuir devido à baixa concentração do soluto na solução, bem como a menor disponibilidade de sítios ativos (CHEN; WU; CHONG, 2003).

2.7.2 Isotermas de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido, este chamado de adsorvente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto, este chamado adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Quando o adsorbato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou

íons tendem a fluir do meio líquido para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase fluida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (NASCIMENTO et al., 2014). De acordo com Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, (1938) as isotermas para a adsorção física foram divididas em cinco classes conforme a Figura 7.

Figura 7 - Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, (1938).



Fonte: Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, (1938).

As isotermas para adsorventes microporosos, nos quais o diâmetro do poro não é muito maior que o diâmetro da partícula da molécula de adsorbato, são normalmente do tipo I. Isto ocorre porque cada adsorvente tem um limite de saturação correspondente ao preenchimento dos microporos. Ocasionalmente se os efeitos das atrações intermoleculares são amplos uma isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, sendo este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato. Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Estes sistemas são caracterizados pela formação de múltiplas camadas de moléculas do adsorbato na superfície do sólido (RUTHVEN, 1984).

2.7.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo teórico mais simples para adsorção em monocamada é o de Langmuir. As principais propostas nas quais os modelos se baseiam são (RUTHVEN, 1984):

- existe um número definido de sítios;
- os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- a adsorção ocorre em uma monocamada; e
- cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A Equação 7, representa a isoterma de Langmuir (WEN et al., 2010):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

Onde q_e : é a quantidade de soluto adsorvido na fase s33lida (mg/g); $q_{m\acute{a}x}$: a quantidade m\acute{a}xima de soluto adsorvido, relacionada \u00e0 cobertura de uma monocamada (mg/g); K_L : a constante de equil\u00bfrbio de adsor\u00e7\u00e3o (L/mg) ou constante Langmuir; e C_e : a concentra\u00e7\u00e3o de equil\u00bfrbio do soluto na fase fluida (mg/L).

As constantes $q_{m\acute{a}x}$ e K_L s\u00e3o estimadas atrav\u00e9s da lineariza\u00e7\u00e3o da equa\u00e7\u00e3o de Langmuir apresentada na Equa\u00e7\u00e3o 8:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} k_L C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (8)$$

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsor\u00e7\u00e3o, \u00e9 o valor de R_L (fator de separa\u00e7\u00e3o), o qual \u00e9 calculado utilizando-se os resultados obtidos de $q_{m\acute{a}x}$ e K_L . O valor de R_L \u00e9 obtido baseado na Equa\u00e7\u00e3o 9 (VIGNOLA, 2011).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_i} \quad (9)$$

Onde C_i : \u00e9 a concentra\u00e7\u00e3o de equil\u00bfrbio na fase fluida.

O valor do par\u00e2metro R_L indica a forma da isoterma de adsor\u00e7\u00e3o, conforme apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 - Classificação do fator de separação R_L .

<i>Fator de Separação, R_L</i>	<i>Tipo de Isoterma</i>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: VIGNOLA, (2011).

2.7.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica. Essa equação é uma entre as isotermas mais amplamente utilizadas para a descrição do equilíbrio de adsorção. A isoterma de Freundlich é capaz de descrever a adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em uma ampla variedade de adsorventes (FEBRIANTO et al., 2009).

A isoterma de Freundlich é apresentada na Equação 10 (FEBRIANTO et al., 2009; WEN et al., 2010):

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (10)$$

a Equação 10 pode ser expressa na forma linearizada, tornando-se a Equação 11:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (11)$$

Onde q_e : é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g); C_e : a concentração de equilíbrio em solução (mg/L); $\frac{1}{n_F}$: a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; e k_F : a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

A grandeza do expoente representa adsorção favorável quando $1/n_F$ está na faixa de 0 a 1; este valor é um indicativo da capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato. Uma adsorção favorável tende a ter a constante de Freundlich (n_F) entre 1 e 10. Um valor maior de n_F (menor valor de $1/n_F$) implica em uma interação mais forte entre adsorvente e adsorbato enquanto $1/n_F$ igual a 1 indica adsorção linear

levando a energias de adsorção idêntica para todos os sítios (FEBRIANTO et al., 2009).

2.7.2.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

Este modelo une a equação de Langmuir (teórica) com o modelo de potência de Freundlich (experimental) para representar melhor os dados. O modelo tem a expressão matemática mostrada na Equação 12 (CERUTTI, 2007).

$$q_e = \frac{q_S k_{LF} C_e^{m_{LF}}}{1 + k_{LF} C_e^{m_{LF}}} \quad (12)$$

Em todos os modelos citados as formas linearizadas foram utilizadas para obter uma estimativa inicial dos parâmetros. A estimativa inicial dos parâmetros possibilita um ajuste mais adequado dos valores posteriormente utilizando regressão não-linear.

Para todos os modelos de adsorção, a quantidade de contaminante adsorvido no equilíbrio, q_e , em cada sistema, é calculada pela Equação 13 através de um balanço de massa, considerando que o contaminante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida (AHMED; JHUNG, 2014).

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{M} \quad (13)$$

Onde V : é o volume da solução inicial (L), C_o : a concentração inicial da solução (mg/L), C_e : a concentração da solução obtida no equilíbrio (g/L) e M : a massa de adsorvente presente em cada sistema (g).

2.8 EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO

2.8.1 Energia de Ativação

A constante da velocidade de reação (k) é quase sempre fortemente dependente da temperatura. Arrhenius sugeriu que a dependência da temperatura na taxa de reação específica, k , poderia ser correlacionada pela Equação 14 (FOGLER, 2009).

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad (14)$$

Onde A : é o fator pré exponencial ou fator de frequência, E_a : a energia de ativação (J / mol); R : a constante dos gases ideais (8,314 J/mol.K); T : a temperatura absoluta (K). A energia de ativação é determinada experimentalmente pela realização da reação em várias temperaturas diferentes. Linearizando-se a Equação 14, a Equação 15 permite o cálculo dos parâmetros do modelo (FOGLER, 2009):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (15)$$

Um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ deve ser uma linha reta cuja inclinação é proporcional à energia de ativação (SONG et al., 2014). A constante de velocidade pode ser determinada através do estudo da cinética de adsorção utilizando os modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem.

2.8.2 Parâmetros Termodinâmicos

A determinação dos parâmetros termodinâmicos da adsorção é um passo importante, pois define a espontaneidade do processo e se a adsorção é exotérmica ou endotérmica (AGUIAR et al., 2016). A mudança de energia livre de Gibbs (ΔG°) é o critério fundamental para a espontaneidade de um processo e pode ser determinada usando a constante de equilíbrio (Equação 16):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (16)$$

Onde K_c : é a constante de equilíbrio termodinâmico definida como a razão entre a concentração do adsorbato no adsorvente e a concentração do adsorbato na solução de acordo com a Equação 17 (AGUIAR et al., 2016; WEN et al., 2010).

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (17)$$

K_c foi calculada pela determinação da mesma em diferentes concentrações iniciais de adsorbato e extrapolando para zero (AGUIAR et al., 2016; WEN et al., 2010). O K_c pode ser determinado utilizando a mesma metodologia experimental descrita no estudo das isotermas de adsorção.

O efeito da temperatura sobre a mudança de entalpia ou calor de adsorção (ΔH^o) e a mudança de entropia (ΔS^o) pode ser calculado usando a equação de Van 't Hoff (Equação 18) (AGUIAR et al., 2016; DURSUN, 2006; SONG et al., 2014).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (18)$$

2.9 DINÂMICA DA COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A escolha do sistema de operação de adsorção depende principalmente do volume de fluido a ser tratado e de sua continuidade e composição, assim como das condições de regeneração do adsorvente. As isotermas de adsorção têm sido utilizadas na triagem preliminar de um adsorvente, pois dão uma indicação da eficácia de adsorção para remoção de impurezas específicas, bem como a quantidade máxima que pode ser adsorvida por uma unidade particular. No entanto, esses experimentos realizados em batelada, são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente, além de não fornecer dados para dimensão exata dos sistemas contínuos de tratamento. No funcionamento prático dos processos de adsorção em larga escala, colunas de leito fixo de fluxo contínuo são frequentemente mais utilizadas. Esse tipo de sistema é uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção-dessorção, permitindo um uso mais eficiente do adsorvente (GUPTA et al., 1998; NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção em leito fixo é baseada no movimento de zonas de transferência de massa (ZTM) durante a operação de adsorção, sendo a ZTM considerada como a porção do leito na qual o adsorbato presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida (o adsorvente) (GEANKOPLIS, 1993).

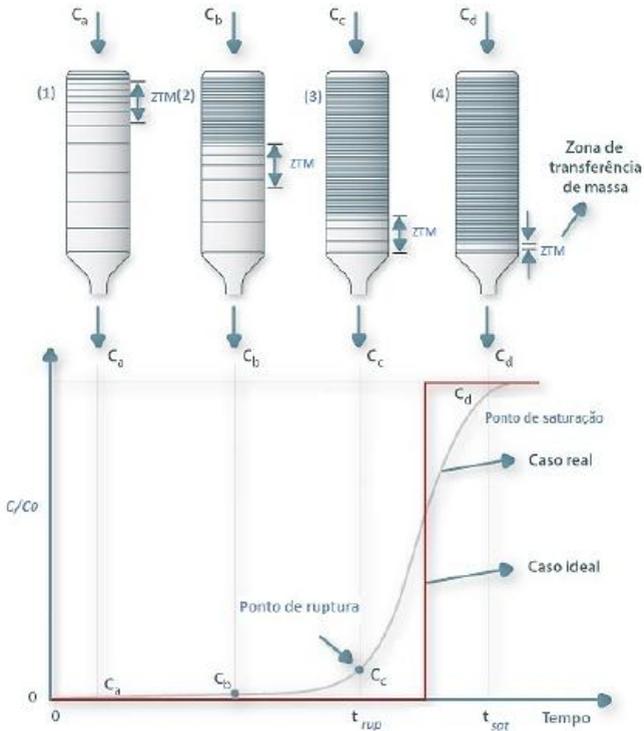
Segundo Geankoplis (1993), através deste processo obtém-se um método completo de projeto que engloba equilíbrio e taxas, sendo aplicável ao sistema quando há uma rápida formação de uma zona estável de transferência de massa. Deste modo, tem-se que o processo de adsorção é restrito, preferivelmente, a uma região limitada do leito que flui progressivamente a uma velocidade constante dentro de um curto período de tempo após o início do processo. Variáveis como vazão de operação, concentração de adsorbato e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente determinam este deslocamento.

O monitoramento da concentração do adsorbato na saída da coluna de leito fixo ao longo do tempo permite o acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa. A chamada curva de ruptura representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito (GEANKOPLIS, 1993). A Figura 8 ilustra a representação gráfica da adsorção em leito fixo através das curvas de ruptura.

No início do processo assume-se que o sólido não apresenta nenhum soluto. Conforme o fluido entra em contato com o leito na entrada da coluna, ocorre a maior parte da transferência de massa e adsorção (Coluna-1, Figura 8). Quando o fluido passa pelo leito, a concentração de adsorbato diminui muito rapidamente antes do fim do leito. Depois de algum tempo, o sólido que está localizado perto da entrada da coluna está praticamente saturado, e a maior parte da transferência de massa e adsorção ocorrem a um ponto agora ligeiramente mais longe da entrada e a concentração de adsorbato do efluente continua baixa na saída da coluna (Coluna-2, Figura 8) (MATEUS, 2009; SCHMITT, 2013).

Num tempo posterior, o perfil da zona de transferência de massa, onde ocorre a maioria das alterações de concentração foi movido mais para o interior do leito (Coluna-3, Figura 8), ocorrendo um aumento gradativo na concentração de adsorbato na saída da coluna. Tem-se então o tempo de ruptura. Admite-se que a ruptura ocorre quando a relação de concentração C/C_0 é igual a 0,05 ou 0,10. A partir do ponto de ruptura, a concentração de adsorbato na saída do leito aumenta rapidamente até o ponto no qual o leito perde sua eficiência, sendo neste ponto C/C_0 igual ou superior 0,95 (Coluna-4, Figura 8). Tem-se então a saturação do leito. Na entrada, o sólido está próximo da saturação, e a concentração do fluido permanece quase constante até a Zona de Transferência de Massa, onde decresce rapidamente para quase zero (GEANKOPLIS,1998; MATEUS, 2009; SCHMITT, 2013). A diferença de concentrações é a força motriz para a transferência de massa (GEANKOPLIS,1998).

Figura 8 – Representação gráfica do processo de adsorção em leito fixo com fluxo descendente.



Fonte: Adaptado de LABVIRTUAL (2011).

A análise das curvas de ruptura é realizada através do cálculo da capacidade de adsorção até a saturação e de outros parâmetros relativos ao leito (GEANKOPLIS, 1998; AKSU; GÖNEN, 2004; FERRAZ, 2011; ROCHA, 2010; SCHMITT, 2013). A capacidade de adsorção até a saturação (mg/g), pode ser calculada pela Equação 19:

$$q_{sat} = \frac{C_o Q}{M} \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C_{sat}}{C_o}\right) dt \quad (19)$$

Onde C_o : é a concentração de adsorbato na entrada da coluna (mg/L), Q : é a vazão volumétrica do fluido (L/min), M : é a massa de adsorvente seco (g), C_{sat} : é a concentração de adsorbato na saída da coluna no ponto de saturação (mg/L).

Volume total do fluido efluente: O volume total de efluente que passou através do leito pode ser calculado pelo produto da vazão (L/min) pelo tempo total do ensaio (min) até a saturação, conforme Equação 20:

$$V_L = Q \cdot t_{sat} \quad (20)$$

Onde V_L : é o volume do leito (L).

A quantidade de adsorbato enviada para a coluna pode ser obtida a partir da Equação 21:

$$m_{total} = C_o \cdot Q \cdot t_{sat} \quad (21)$$

Onde m_{total} : é a massa total de adsorbato enviada para a coluna (mg).

- O tempo de ruptura é obtido quando a concentração de saída atinge 10% do valor da entrada, ou seja, $C/C_o = 0,10$.
- O tempo de saturação é o tempo correspondente à quantidade adsorvida até a saturação do leito, ou seja, $C/C_o = 0,95$.
- A densidade de empacotamento do leito é obtida a partir da Equação 22:

$$\rho_L = \frac{M}{V_L} \quad (22)$$

Onde ρ_L : a densidade de empacotamento do leito (g/mL) e M: a massa de adsorvente (g).

Porosidade do leito: É a relação do volume de vazios pelo volume do leito. É obtida a partir da Equação 23:

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{M}{V_L \cdot \rho_S} \quad (23)$$

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

2.9.1 Modelos de Adsorção para Coluna em Leito Fixo

O projeto bem-sucedido de um processo de adsorção de coluna requer a previsão do perfil concentração-tempo ou da curva de ruptura para o efluente. Desenvolver um modelo para descrever com precisão o comportamento dinâmico de adsorção em um sistema de leito fixo é inerentemente difícil, uma vez que o processo não opera no estado estacionário (AKSU; GÖNEN, 2004).

Para a modelagem matemática e simulação numérica, do processo de adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes em óleo diesel, foram utilizados os estudos realizados por Carneiro, (2014). A modificação foi realizada em termos das isotermas, e também para o coeficiente de transferência de massa (K_L), o qual, assim como no estudo de Carneiro, (2014) foi obtido por diversas correlações que consideravam as difusividades moleculares dos solutos, entretanto as devidas alterações foram feitas para os solutos deste estudo.

Todas as equações derivadas para modelar o sistema com rigor teórico são de natureza diferencial e requerem os métodos numéricos para serem resolvidas. Entretanto, vários modelos matemáticos simples e com soluções analíticas também foram desenvolvidos pela literatura a fim de prever o comportamento dinâmico da coluna (AKSU; GÖNEN, 2004; RUTHVEN, 1984). Por isso, a seguir são apresentadas as duas abordagens.

2.9.1.1 Modelagem Matemática da Coluna de Adsorção em Leito Fixo

Modelo de Difusão no Poro

Santacesaria et al. (1982) apresentaram o modelo de poro-difusão como um modelo agrupado de difusão nos poros para prever com boa precisão o comportamento da adsorção em colunas de leito fixo. Nesse modelo as seguintes considerações são adotadas: resistência difusional à transferência de massa externa e intraparticular, difusão axial no fluido, coeficientes de difusão independentes da composição da mistura, partículas esféricas com tamanho e porosidade iguais, velocidade de fluxo e temperatura constantes (CARNEIRO, 2014; CERUTTI, 2007; SCHEER, 2002). Além dessas considerações, as seguintes hipóteses foram adotadas:

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

As Equações que representam esse modelo são (Santacesaria et al.,1982):

Equação da fase fluida no leito (Equação 24):

$$\frac{\partial C_{ej}}{\partial t} = D_L \cdot \frac{\partial^2 C_{ej}}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} - \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) K_L \cdot a_v (C_{ej} - C_{ij}) \quad (24)$$

Onde C_{ej} : é a concentração do componente j na fase fluida externa a partícula e C_{ij} : a concentração do componente j na fase fluida interna à partícula.

Equação da fase fluida interna do sólido (Equação 25):

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} = K_L \cdot a_v (C_{ej} - C_{ij}) - \rho_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_j}{\partial t} \quad (25)$$

Equação para o sólido (Equação 26):

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{\partial f_{eq}(C_{ij})}{\partial C_{ij}} \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} \quad (26)$$

Onde f_{eq} representa a função que descreve o equilíbrio de adsorção (isoterma). O coeficiente global de transferência de massa K_L é dado pela Equação 27:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_i} \quad (27)$$

Onde k_e : é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo a partícula e k_i : o coeficiente de transferência de massa na fase sólida.

Condições Iniciais e de Contorno da Adsorção

As condições iniciais do leito são de concentração zero tanto para fase sólida como para a fase fluida estão representadas a seguir (Equação 28 e Equação 29).

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

$$C_j = 0 \quad (28)$$

$$q_j = 0 \quad (29)$$

Para as condições de contorno (Equação 30 e Equação 31) são utilizadas as condições de Danckwerts, onde as concentrações no início e final do leito são obtidas através de balanço de massa, considerando dentro do leito, convecção e difusão; e fora, apenas convecção. Para $z=0$ ($t>0$): o fluxo mássico total da espécie j (N_{jz}) imediatamente antes da entrada é igual ao fluxo mássico total da espécie j após a sua entrada no leito.

$$N_{jz}|_{z=0^-} = N_{jz}|_{z=0^+} \quad (30)$$

$$C_{j0}v_z = -D_L \frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_{z=0^-} + v_z C_j \Big|_{z=0} \quad (31)$$

Onde é C_j^0 : é a concentração da alimentação da coluna.

Para $z=L$ ($t>0$) é feita a mesma consideração da condição de entrada, o fluxo total da espécie j imediatamente antes da saída do leito é igual ao fluxo mássico total da espécie j após a saída (Equação 32 e Equação 33).

$$N_{jz}|_{z=L^-} = N_{jz}|_{z=L^+} \quad (32)$$

$$C_{jsaída}v_z = -D_L \frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_{z=L^-} + v_z C_j \Big|_{z=L} \quad (33)$$

Como não há gradiente de concentração da espécie j na saída do leito, ou seja, $C_{j\text{saída}} = C_j|_{z=L}$. Assim, a condição de contorno de saída se resume a Equação 34:

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (34)$$

Estimativa de Parâmetros

Observando os modelos apresentados na modelagem, alguns parâmetros são necessários para simulação dos processos de adsorção. Há uma variedade de modelos na literatura que permitem o cálculo destes parâmetros. Considerando as características do problema estudado (tipo e composição do fluido, polaridade, escoamento, leito fixo) foram utilizadas as equações descritas a seguir (CARNEIRO, 2014).

Coefficiente de Transferência de Massa no Filme Líquido Externo

O coeficiente de transferência no filme externo (k_e) pode ser calculado com base no número de Sherwood (Sh) apresentado na Equação 35 (RUTHVEN, 1984; SANTACESARIA et al., 1982).

$$Sh = \frac{k_e d_p}{D_m} \quad (35)$$

Onde d_p : é o diâmetro da partícula e D_m : a difusividade molecular do soluto.

O número de Sherwood pode ser calculado através da correlação de Wakao e Funazukuri (1978) na Equação 36 aplicável tanto para gases como para líquidos em leitos empacotados, válida para $3 < Re < 10^4$ (CREMASCO, 2015).

$$Sh = 2,0 + 1,1Re^{0,6}Sc^{1/3} \quad (36)$$

Onde Sc : é o número de Schmidt (Equação 37) calculado em função da viscosidade da mistura (μ_m), da densidade do fluido (ρ_l) e da difusividade molecular (D_m).

$$Sc = \frac{\mu_m}{\rho_l D_m} \quad (37)$$

O número de Reynolds (Re) é calculado através da Equação 38:

$$Re = \frac{\rho_l d_p v_s}{\mu_m} \quad (38)$$

Onde v_s : é a velocidade superficial do fluido.

Coefficiente de Transferência de Massa da Fase Sólida

O cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase sólida (k_i) pode ser feito através da correlação de Gleuckauf (1955) demonstrada na Equação 39:

$$k_i = \frac{10D_{ef}}{d_p} \quad (39)$$

Onde D_{ef} : é a difusividade efetiva do soluto que é função da tortuosidade da partícula do adsorvente (τ) e da difusividade molecular do soluto (D_m) (Equação 40) (CREMASCO, 2015).

$$D_{ef} = D_m \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (40)$$

A tortuosidade pode ser calculada como uma função da porosidade da partícula (SIAHPOOSH, M.; FATEMI, S.; VATANI, 2009) (Equação 41).

$$\tau = \varepsilon_p + 1,5(1 - \varepsilon_p) \quad (41)$$

Coefficiente de Dispersão Axial

O coeficiente de dispersão axial D_L pode ser estimado utilizando a correlação de Butt (1980) que é válida para líquidos em leitos empacotados. Esse coeficiente apresentado na Equação 42 é dado em função do número de Peclet (Pe - Equação 43) e do número de Reynolds (Re - Equação 44) (CREMASCO, 2015).

$$\varepsilon_b Pe_p = 0,2 + 0,011 Re_p^{0,48} \quad (42)$$

$$Pe = \frac{d_p v_z}{D_L} \quad (43)$$

$$Re = \frac{\rho_l d_p v_z}{\mu_m} \quad (44)$$

Difusividade Molecular

O cálculo da difusividade molecular, D_m , para líquidos pode ser feito com a Equação 45 proposta por Lusi e Ratcliff (1968) que é indicada para solventes orgânicos (CREMASCO, 2015).

$$\frac{D_m \mu_m}{T} = \frac{8,52 \cdot 10^{-8}}{V_{bB}^{1/3}} \left[1,40 \left(\frac{V_{bB}}{V_{bA}} \right)^{1/3} + \left(\frac{V_{bB}}{V_{bA}} \right) \right] \quad (45)$$

Onde V_{bB} e V_{bA} : são os volumes molares do solvente e do soluto, respectivamente, estimados a partir do cálculo do volume de *Le Bas*. Para o composto sulfurado (dibenzotiofeno), o valor do volume de *Le Bas* calculado foi de 191,3 cm³/mol, para os compostos nitrogenados (quinolina e indol) foi de 144,7 cm³/mol e 133,4 cm³/mol, respectivamente. Para o *n*-decano foi de 229,4 cm³/mol.

Solução Numérica

As equações diferenciais do modelo utilizado foram discretizadas pelo método dos volumes finitos com malhas uniformes para o tempo e espaço. Com relação à integração no tempo, foi utilizada a abordagem explícita pelo fato da implementação do código computacional ser mais simples quando comparada à abordagem implícita. Na abordagem explícita, um novo valor da variável da equação é calculado a partir das outras variáveis no instante de tempo imediatamente anterior. Já na abordagem implícita, além do valor da variável no tempo anterior, são utilizados os valores das outras variáveis no tempo atual (MALISKA, 1995).

Como função de interpolação no espaço foi adotado o esquema WUDS (*Weighted Upstream Differencing Scheme*) que estabelece pesos

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

O sistema de equações algébricas resultante da discretização das equações diferenciais do modelo de difusão no poro foi resolvido utilizando o método TDMA (*TriDiagonal Matrix Algorithm*) que resolve o sistema diretamente linha por linha não sendo iterativo (MALISKA, 1995). As equações obtidas com a discretização dos modelos foram resolvidas usando um algoritmo computacional desenvolvido em FORTRAN por Carneiro (2014). Foram realizados testes de estabilidade da malha, obtendo-se os melhores valores com 100 volumes e um passo de tempo de 0,1 segundo.

Isoterma para Adsorção multicomponente

Para sistemas multissolutos, os dados de equilíbrio monocomponentes podem ser utilizados para prever o comportamento do equilíbrio da adsorção multicomponente através da correlação para isoterma de Langmuir competitiva apresentadas a seguir na Equação 46 (FEBRIANTO et al., 2009):

$$q_j^* = \frac{q_{m\acute{a}x j} K_j C_j^*}{1 + \sum_{n=1}^{NC} K_n C_n^*} \quad (46)$$

Onde K_j e $q_{m\acute{a}x j}$ são obtidas dos dados de monocomponentes e NC é o número de componentes adsorvidos. A isoterma de Langmuir competitiva é baseada nas mesmas hipóteses do modelo de Langmuir para a adsorção de um único componente.

2.9.1.2 Soluções Analíticas para a Coluna de Adsorção em Leito Fixo

Modelo de Thomas

Uma solução analítica geral utilizando a isoterma de Langmuir para descrever os dados de equilíbrio e o modelo de pseudo 2ª ordem para descrever os dados cinéticos foi descrito por Thomas (RUTHVEN, 1984). O modelo de Thomas pode ser expresso pelas Equação 47 e Equação 48 (AKSU; GÖNEN, 2004; BARAL et al., 2009; RAO; VIRARAGHAVAN, 2002; THOMAS, 1994) .

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{k_{TH} \cdot q_{TH} \cdot m}{Q} - k_{TH} \cdot C_o \cdot t\right)}} \quad (47)$$

E após a linearização assume a seguinte forma:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = \frac{k_{TH} \cdot q_{TH} \cdot m}{Q} - k_{TH} \cdot C_o \cdot t \quad (48)$$

Onde k_{TH} : a constante de Thomas (ml/ min mg) e q_o : a máxima concentração do soluto na fase sólida, ou seja, a capacidade máxima de adsorção na coluna (mg/g).

O modelo de Thomas é um dos modelos mais gerais e amplos na teoria de desempenho de colunas. É baseado na suposição de que o processo segue a isoterma de adsorção de Langmuir sem dispersão axial. Além disso, é derivado com a suposição de que a cinética de reação é de 2ª ordem. O modelo de Thomas também assume um fator de separação constante, mas é aplicável a isotermas favoráveis ou desfavoráveis (BARAL et al., 2009).

Modelo de Yoon & Nelson

Yoon e Nelson (1984) desenvolveram um modelo relativamente simples que aborda a adsorção de vapores ou gases em carvão ativado. O modelo de Yoon e Nelson não só é menos complicado do que outros modelos, mas também não requer dados detalhados sobre as características do adsorbato, o tipo de adsorvente e as propriedades físicas do leito de adsorção. A Equação 49 apresenta a forma não linear para este

modelo (AKSU; GÖNEN, 2004; BARAL et al., 2009; YOON; NELSON, 1984):

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau_{YN}-t)}} \quad (49)$$

A Equação 50 apresenta a forma linearizada:

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_o - C_e}\right) = k_{YN} \cdot t - \tau_{YN} \cdot k_{YN} \quad (50)$$

Onde k_{YN} : a constante de velocidade de Yoon e Nelson (min^{-1}); τ : o tempo necessário para se completar 50% da adsorção (min) e t : o tempo de adsorção (min).

2.10 REGENERAÇÃO

Uma questão crucial em um processo de adsorção bem-sucedido é identificar e desenvolver um adsorvente que tenha uma boa capacidade de adsorção, seletividade e regenerabilidade (ZHOU; MA; SONG, 2009). O processo de adsorção bem caracterizado também inclui, além das etapas de adsorção, a regeneração. (SCHMITT et al., 2017). A dessorção é afetada pelo processo de adsorção, isto é, a força de ligação entre os compostos e os adsorventes. A compreensão profunda do comportamento de adsorção e dessorção para remoção de enxofre e nitrogênio pode fornecer informações úteis para melhorar ou otimizar o desempenho do adsorvente (LIN et al., 2011).

Existem dois métodos comuns: a regeneração térmica (regeneração destrutiva), que é realizada por gases (Ar, Hélio, N_2 ou vácuo) a altas temperaturas (MORADI; KARIMZADEH; MOOSAVI, 2018; SALEH; DANMALIKI, 2016; TIAN et al., 2014; ZHANG et al., 2008) e a regeneração com solventes (regeneração não destrutiva) (DEGHAN; ANBIA, 2017; HAN; LIN; ZHENG, 2014a; SHAN et al., 2008).

Mahmoudi; Falamaki, (2016) estudaram a adsorção de DBT usando uma zeólita natural clinoptilolita como adsorvente. Os experimentos de regeneração foram realizados da seguinte forma: primeiramente uma amostra fresca (0,7 g) foi colocada em contato com 10 cm^3 de uma solução contendo 166 mg de S/L de DBT a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1,5 horas. Posteriormente, a amostra sólida foi isolada e aquecida a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em um forno elétrico. Este processo foi repetido até 5 vezes.

Sun et al., (2015) estudaram a adsorção de benzotiofeno a partir de um modelo de gasóleo utilizando as zeólitas NaY que haviam sido modificadas com uma solução aquosa de NaOH 0,09 M. No ensaio de regeneração o adsorvente NaY-0,09 usado foi posto em banho finito em tolueno e temperatura ambiente por 24 h. O adsorvente NaY-0,09 foi seco a 393 K durante a noite e calcinado a 723 K durante 4 h.

Zhang; Song, (2012) estudaram as curvas de ruptura para o diesel comercial sobre o Ti- HMS fresco e regenerado a 15 °C. O adsorvente foi regenerado por lavagem com etanol à temperatura ambiente e secagem a 100 °C. A capacidade de adsorção sobre o Ti-HMS regenerado foi de 12,56 g diesel/g adsorvente e para o fresco 21,87 g diesel/g adsorvente.

Schmitt et al., (2017) estudaram a regeneração de carvão ativado com tolueno em sua forma original (CA) e impregnaram com cobre (Cu^{II}/CA). Após quatro ciclos, CA apresentou redução de 12% na recuperação de enxofre e redução de 6,5% na recuperação para adsorção de compostos nitrogenados. No caso do Cu^{II}/CA, a redução total foi de 29,6% para o enxofre e de 11,4% para a recuperação dos compostos nitrogenados. Este resultado foi atribuído à deposição de substâncias nos adsorventes, bem como à lixiviação do cobre ao longo de vários ciclos, afetando o desempenho subsequente (GUO et al., 2011; SCHMITT et al., 2017).

Han; Lin; Zheng, (2014) utilizaram três métodos de regeneração para recuperar a capacidade adsorptiva de um carvão ativado utilizado na dessulfurização e desnitração de óleo diesel modelo contendo 23,8 µmol/g de dibenzotiofeno, indol, carbazol e naftaleno em dodecano como solvente. Os métodos utilizados foram: regeneração térmica, ultrassom em DMF e extração por solvente usando DMF e tolueno. Dentre os métodos avaliados a extração por solvente foi a que se mostrou mais eficiente para remover os compostos de enxofre e nitrogênio residuais no adsorvente após o processo adsorptivo.

Guo et al., (2011) avaliaram os solventes n-pentano, dicloro metileno, éter etílico e ácido dodecilbenzenosulfônico de sódio para regenerar carvão ativado exaurido após processo de tratamento de efluentes de coque. A eficiência, capacidade de adsorção e condições ótimas dos diferentes solventes foram investigadas. Os resultados indicaram que o n-pentano pode efetivamente remover compostos orgânicos refratários dos efluentes de coque que foram adsorvidos na superfície do carvão ativado e regenerar repetidamente o carvão ativado exaurido para recuperar sua capacidade de adsorção. Nas condições de tempo de regeneração de 20 min, temperatura de regeneração de 25 °C, tempo de secagem do carvão ativado de 300 min e temperatura de

secagem do carvão ativado de 150 °C, o n-pentano teve a melhor eficiência de regeneração (98,27%).

2.11 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de um processo adsorptivo para remoção de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos do óleo diesel, que seja complementar ao hidrotreatamento, utilizando como adsorvente o ecat-R. O ecat-R é um catalisador de equilíbrio (zeólita Y) resíduo das unidades de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) tratado com remediação eletrocinética.

Vários estudos foram realizados na última década, no caso especial das zeólitas, e relataram melhorias nas suas características de adsorção. Entre as modificações relatadas, o uso de zeólitas X e Y trocadas com metais de transição como candidatos potenciais para dessulfurização adsorptiva foi proposta por diversos grupos de pesquisa (HERNÁNDEZ-MALDONADO et al., 2005; HERNÁNDEZ; YANG, 2003; MAHMOUDI; FALAMAKI, 2016). Outro método para aumentar a adsorção de enxofre em zeólitas Y é gerar mesoporos ou macroporos dentro de suas estruturas. Esta técnica pode envolver lixiviação ácida, lixiviação alcalina ou pulverização (ZHENG et al., 2011).

Geralmente, os zeólitas X e Y são sintéticas, aumentando o custo total dos adsorventes. Assim, outra área de pesquisa se concentra em zeólitas naturais, como clinoptilolita, como adsorventes efetivos dos compostos sulfurados (ALLEN; IVANOVA; KOUMANOVA, 2009; KHULBE et al., 1994).

Kim et al., (2006) investigaram a dessulfurização e desnitração adsorptiva utilizando um combustível diesel modelo, que continha compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos. Três adsorventes típicos foram utilizados (carvão ativado, alumina ativada e zeólita trocada com níquel) em um sistema de adsorção de leito fixo. O carvão ativado apresentou maior capacidade de adsorção e seletividade para compostos sulfurados e compostos nitrogenados, especialmente para os compostos sulfurados com grupos metil, como o 4,6-metildibenzotiofeno.

Mahmoudi; Falamaki, (2016) estudaram a adsorção de DBT usando uma zeólita natural clinoptilolita trocado com Ni^{2+} como adsorvente; para uma concentração de 74 mg S/L, aproximadamente 43% da concentração inicial de S foi removida sob as condições experimentais otimizadas. Em seus estudos de equilíbrio, os pesquisadores determinaram uma capacidade máxima de adsorção de 2,70 mg S/g. Nas

condições experimentais do estudo, 0,7 g da amostra foram adicionados a 10 cm³ da solução.

Sun et al., (2015) analisaram a adsorção de benzotiofeno a partir de um modelo de gasóleo utilizando as zeólitas NaY que haviam sido modificadas com uma solução aquosa de NaOH 0,09 M. Eles alcançaram 99,9% de remoção de S; a capacidade de adsorção do adsorvente modificado foi de 1,65 mg S/g. O combustível diesel modelo utilizado foi preparado com um teor de S de 275 mg/L.

Thomas et al., (2010) avaliaram a remoção adsorptiva de dibenzotiofeno, quinolina e naftaleno em hexadecano com zeólitas, NaY, NiY e CsY a 30 °C. A capacidade de adsorção no equilíbrio da zeólita NaY foi a mais alta entre as três zeólitas estudadas.

Miao; Ju; Xue, (2012) pesquisaram a adsorção e seletividade de tiofeno e seus derivados alquilados sobre zeólitas Cu⁺-13X e La³⁺-Cu⁺-13X. A gasolina modelo utilizada era composta por tiofeno, 3-metil-tiofeno, 2,5-dimetil-tiofeno e benzotiofeno dissolvidos em n-hexano. A capacidade de adsorção da zeólita La³⁺-Cu⁺-13X foi maior que a da zeólita Cu⁺-13X.

Jiang; Ng, (2010) estudaram a adsorção de dibenzotiofeno em hexadecano sobre zeólita NaY. A influência de diversas variáveis, como tempo de contato, concentração inicial e temperatura na adsorção foram investigadas. Os resultados mostram que o equilíbrio pode ser representado pela equação de Langmuir. Além disso, a adsorção competitiva entre dibenzotiofeno, naftaleno e quinolina em NaY também foi avaliada.

Shi et al., (2013) analisaram os adsorventes NaY e LaNaY para remover o tiofeno da gasolina modelo com e sem ciclohexeno por experimentos de adsorção à temperatura ambiente. Demonstrou-se que o desempenho de dessulfurização com NaY diminuiu com o aumento da concentração de ciclohexeno em gasolina modelo, enquanto que o de LaNaY aumenta num primeiro momento, mas depois diminuiu.

Lin et al., (2011) modificaram as zeólitas Y com íons (AgY e CeY) e as utilizaram para remoção de enxofre.

O comportamento de adsorção e dessorção de moléculas típicas de enxofre e hidrocarbonetos em várias zeólitas Y também foi investigado por experimentos de adsorção. A capacidade de adsorção de enxofre oriundo do tiofeno aumentou para os adsorventes estudados da seguinte forma: CeY > AgY > NaY.

Diante do exposto na revisão bibliográfica, observa-se que vários trabalhos foram publicados utilizando adsorventes representados por matérias-primas novas, ainda que a escassez destas seja cada vez mais

presente. Não há trabalhos na literatura reportando reutilização de resíduos no processo de adsorção.

Por isso, o objetivo deste trabalho é propor a reutilização do ecat-R remediado com ácido sulfúrico, um resíduo da indústria do FCC, em uma outra área do processo: a adsorção. É dada ênfase na possibilidade de utilização da mesma tecnologia do processo de adsorção que a indústria química já possui, mas usando como adsorvente um material reutilizado por essa mesma indústria e que tem remoção e capacidade de regeneração semelhante à de um novo material.

Isto possibilitaria economizar uma enorme quantidade de matéria-prima no processo de adsorção e usá-la em outro segmento da indústria que a necessite, diminuindo também o custo de produção, caso sejam adicionadas etapas de adsorção em pontos específicos de acordo com as características adsorptivas do ecat-R.

3 MATERIAL E MÉTODOS

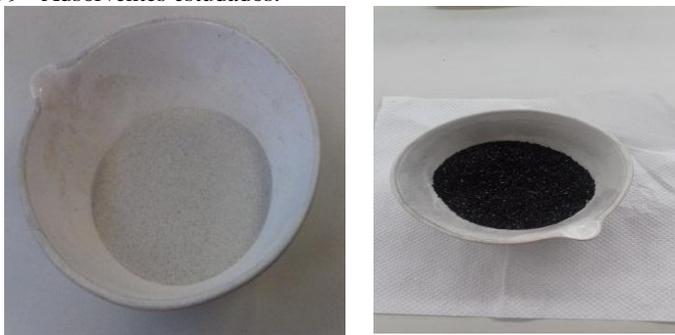
Neste capítulo são descritos os equipamentos e materiais utilizados, bem como os procedimentos experimentais adotados para a obtenção dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio em batelada e na coluna de leito fixo. Apresentam-se, também, os métodos adotados para a análise das amostras e a caracterização dos adsorventes utilizados.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Adsorventes

Dois adsorventes foram testados neste estudo. O primeiro foi um catalisador zeólita Y. A matriz do catalisador é composta por uma suspensão de argila, que pode conter caulim, bem como outros minerais de argila que consistem essencialmente em óxidos de alumina e sílica. Possui uma estrutura tridimensional saturada de vários metais pesados, principalmente níquel e vanádio. Sua fórmula estrutural pode ser escrita como $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot mH_2O$, onde M é um cátion de valência, n é a soma de x e y e corresponde ao número total de tetraedros por unidade de célula e m é o número de moléculas de água. Este material foi obtido de uma unidade de FCC e submetido a tratamento eletrocinético em ácido sulfúrico 1 M, pelo grupo de pesquisa GEA (Grupo de Eletroquímica Aplicada), e após sua remediação foi utilizado nos estudos de adsorção. Após esse processo de remediação o material foi denominado como catalisador de equilíbrio remediado (ecat-R). O segundo adsorvente testado foi um carvão ativado (CA) granulado fornecido pela Fábrica Brasileira de Catalisadores (FBC). O carvão estudado tem como precursor a casca de coco de babaçu. A Figura 9 mostra os dois adsorventes estudados: (a) ecat-R e (b) CA.

Figura 9 - Adsorventes estudados.



a) ecat-R

b) CA

Fonte: Autora, 2018.

3.1.2 Óleo Diesel

3.1.2.1 Diesel Modelo

Os estudos iniciais de adsorção foram feitos em batelada e realizados utilizando um combustível diesel modelo. O diesel modelo era composto por dibenzotiofeno (DBT), representante dos compostos sulfurados, quinolina (QUI), representante dos compostos nitrogenados básicos, indol (IND), representantes dos compostos nitrogenados neutros e ainda o naftaleno (NAF) representando os aromáticos. Todos os compostos modelos foram dissolvidos isoladamente em n-decano representante da matriz parafínica do óleo diesel. Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich Co. e tinham 99% de pureza. A Tabela 1 mostra a composição do diesel modelo.

Tabela 1 - Composição diesel modelo.

Composto modelo	Concentração (mg/L)	Propriedades Físico-Químicas
Dibenzotiofeno (C ₁₂ H ₈ S)	1039	Massa Molar: 184,26 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 332 a 333 °C Ponto de Fusão: 97 a 100 °C Densidade relativa (água=1): 1,350 Solubilidade em água (25 °C): 0,0015 g L ⁻¹ °C ⁻¹
Quinolina (C ₉ H ₇ N)	600	Massa Molar: 129,16 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 237 °C Ponto de Fusão: -17 A -13 °C Densidade relativa (água=1): 1,093 Solubilidade em água (20 °C): 6 g L ⁻¹ °C ⁻¹
Indol (C ₈ H ₇ N)	600	Massa Molar: 117,15 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 254 °C Ponto de Fusão: 52 A 54 °C Densidade relativa (água=1): 1,220 Solubilidade em água (20 °C): 1,52 g L ⁻¹ °C ⁻¹
Naftaleno (C ₁₀ H ₈)	600	Massa Molar: 128,17 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 218 °C Ponto de Fusão: 78 A 82 °C Densidade relativa (água=1): 1,15 Solubilidade em água (25 °C): 0,03 g L ⁻¹ °C ⁻¹
n-Decano (C ₁₀ H ₂₂)	Balanço	Massa molar: 142,28 g/mol Ponto de ebulição: 174,2 °C Ponto de Fusão: -27,9 °C Densidade relativa (água=1): 0,7 Solubilidade em água: 0,00005 g L ⁻¹

Fonte: Adaptado de MERCK CHEMICALS, 2011; SIGMA ALDRICH, 2011; CHEMICAL COMPOUNDS DATABASE, 2011; CERÁVOLO, 2012; PEREIRA, 2011 .

3.1.2.2 Diesel Real

Experimentos de adsorção em batelada e ensaios na coluna leito fixo foram realizados com óleo diesel comercial (Diesel Real), produto da Hidrodessulfurização (HDS). Este óleo diesel é isento de aditivos e de biodiesel. Foi fornecido pela Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR). Sua composição é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição diesel real.

Composição	Diesel Real	Metodologia
Enxofre Total (mg/L)	658	ASTM D5453
Nitrogênio Total (mg/L)	184	ASTM D 4629
Massa Específica a 20 °C (g/mL)	0,8403	ASTM D4052
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² /s)	2,6909	ASTM D445
Viscosidade Cinemática a 70 °C (mm ² /s)	1,6817	ASTM D445
Aspecto	LII – Límpido e Isento de Impurezas	NBR 14954
Água e Sedimentos	-	ASTM D1796
Cor ASTM	2,5	ASTM D1500
Ponto de Fulgor (°C)	46,5	ASTM D93
Destilação		
Ponto Inicial de Ebulição (°C)	147,4	ASTM D86
10% vol.recuperado (°C)	191,0	
50% vol.recuperado (°C)	271,1	
85% vol.recuperado (°C)	334,7	
90% vol.recuperado (°C)	348,8	
95% vol.recuperado (°C)	377,0	
Ponto Final de Ebulição (°C)	386,4	

Fonte: Autora, 2018.

3.2 EQUIPAMENTOS PARA ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Os equipamentos utilizados na 1ª etapa experimental de ensaios de adsorção em batelada estão descritos no Quadro 3.

Quadro 3 - Equipamentos utilizados nos ensaios em batelada.

<i>Equipamento</i>	<i>Descrição</i>	<i>Aplicação</i>
Incubadora tipo Shaker	Marca: Marconi Modelo: MA 410 Faixa Operação: 7 °C até 70 °C	Adsorção em batelada, regeneração, e adequação da temperatura do óleo diesel antes das amostragens.
Estufa Aquecimento	Marca: Marconi Modelo: MA035/01 Faixa Operação: 7 °C até 200 °C	Secagem dos adsorventes estudados para adsorção em batelada e em leito fixo.
Balança Analítica	Marca: Precisa Modelo: XB220A Faixa Operação: 0,01g a 200 g	Determinação da massa das amostras De adsorvente, e também no preparo de soluções padrão.

Fonte: Autora, 2018.

3.3 EQUIPAMENTOS UNIDADE DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A unidade de adsorção de leito fixo em escala de bancada consiste em um banho de pré-aquecimento do óleo diesel com controle de temperatura, bomba peristáltica, coluna de adsorção com indicadores de temperatura localizados na entrada, base, centro e topo da coluna, banho termostático com controle de temperatura, válvulas e sistema de amostragem. Os equipamentos e acessórios que compõem a unidade de adsorção em leito fixo estão descritos no Quadro 4.

As colunas de adsorção utilizadas foram confeccionadas a partir do conhecimento do diâmetro médio dos adsorventes, bem como a partir dos estudos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa. Foi considerado que o diâmetro da partícula não deve ser maior que 1/8 do diâmetro da coluna, pois ultrapassando este valor a coluna apresenta condições para a de formação de caminhos preferenciais devido a não uniformidade do

leito e a grande quantidade de espaços (CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I.; PASCHOAL, 2007).

Quadro 4 - Equipamentos da coluna de adsorção em leito fixo.

Equipamento	Descrição	Aplicação
Banho de pré-aquecimento	Capacidade: 10 L	Aquecimento do óleo diesel alimentado na coluna.
Bomba peristáltica Marca	Marca: Gilson Modelo: Minipuls 3 Faixa Operação: 0,01 a 48 rpm Bombeamento do óleo diesel	Bombeamento do óleo diesel através da coluna, com vazão constante.
Banho termostático lauda	Marca: Lauda Modelo: RE212	Manter a temperatura da camisa da coluna na temperatura de operação do sistema.
Coluna de adsorção	Material: borossilicato Diâmetro interno: 1,1 cm e 1,6 cm Comprimento: 65 cm e 14 cm	Alojar o adsorvente de maneira compacta durante os ensaios de adsorção.
Controlador digital de Temperatura	Marca: Autonics Modelo: TK4S-14RN	Controlar a temperatura do óleo diesel no reservatório de alimentação.
Coifa em PP e sistema de Exaustão	Marca: Amazonlab Modelo: EA-200	Controlar a temperatura do óleo diesel no reservatório de alimentação.
Termômetro digital	Marca: Full Galge Modelo: TI-07Ri Faixa Operação: -50 °C a 105 °C	Indicar as temperaturas na entrada, centro e saída do leito fixo.
Válvulas manuais	-	Instaladas na alimentação da coluna e na saída, para amostragem.
Mangueiras de silicone	-	Escoamento da água da camisa da coluna e também para a movimentação do diesel do reservatório para a coluna de adsorção.

Fonte: Autora, 2018.

A coluna de adsorção testada possui um comprimento de 14 cm, considerando os encaixes no suporte. Possui 16 mm de diâmetro interno e 20 mm de diâmetro externo, considerando a parede de vidro. A Figura 10 ilustra a coluna.

Figura 10 - Coluna de adsorção.



Fonte: Autora, 2018.

A Figura 11 ilustra os suportes utilizados para a alimentação da coluna e para a amostragem final do diesel que foram confeccionados em aço inox. A parte superior possui duas válvulas de amostragem (Figura 11-a) e a parte inferior possui um dreno para a remoção do excesso de diesel no final do experimento (Figura 11-b).

Figura 11 - Detalhes das partes superior e inferior da coluna.



a) Parte Superior



b) Parte Inferior

Fonte: Autora, 2018.

As partes superior e inferior da coluna possuem entrada para os termopares e estes estão demonstrados na Figura 12:

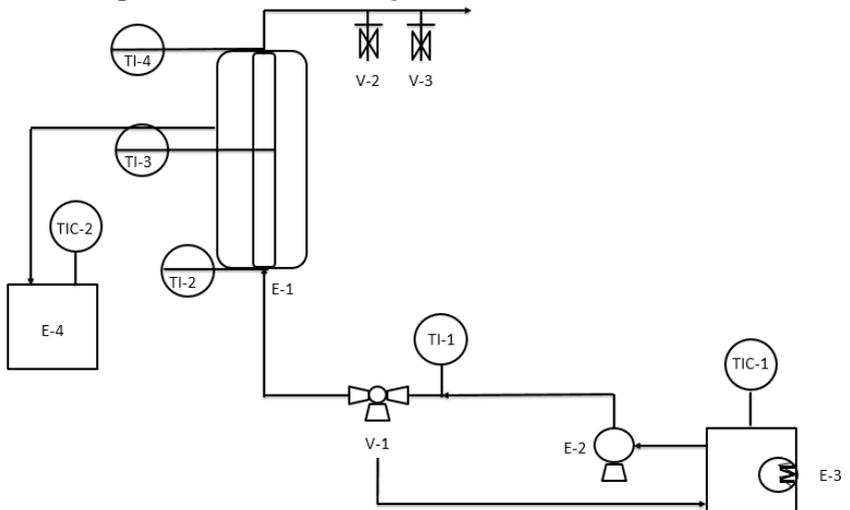
Figura 12 - Termopares da coluna.



Fonte: Autora, 2018.

O fluxograma da unidade de adsorção está representado na Figura 13:

Figura 13 - Fluxograma da unidade de adsorção em leito fixo.



Fonte: Adaptado de SCHMITT, (2013).

Onde E-1: é a Coluna de adsorção em leito fixo; E-2: Bomba peristáltica; E-3: Reservatório de óleo diesel com aquecimento e controle de temperatura; E-4: Banho termostático; TIC-1: Indicador e controlador de temperatura do reservatório de óleo diesel; TIC-2: Indicador e controlador de temperatura do banho termostático; TI-1: Indicador de temperatura na alimentação da coluna de adsorção; TI-2: Indicador de temperatura na entrada da coluna de adsorção; TI-3: Indicador de temperatura no centro da coluna de adsorção; TI-4: Indicador de temperatura na saída da coluna de adsorção; V-1: Válvula de alimentação da coluna; V-2: Válvula do ponto de coleta de amostra; V-3: Válvula do ponto de coleta de amostra.

MÉTODOS

3.3.1 Caracterização dos Adsorventes

3.3.1.1 Isotermas de Adsorção de N₂

O ensaio para obtenção das isotermas de adsorção de N₂ foi realizado pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e também pelo Laboratório de bioinorgânica, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A caracterização textural dos adsorventes foi realizada pelo método de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, temperatura do N₂ líquido. A análise foi realizada no equipamento Quantachrome gas sorption analyzer, NOVA 2000e

Através das isotermas de adsorção B.E.T, método proposto por Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, (1938), foi possível calcular a área interna superficial dos adsorventes, assim como tamanho e volume de poros. O princípio da análise é baseado no método volumétrico, onde a partir do volume de N₂ adsorvido e medido indiretamente pela diferença entre a pressão inicial e a final, o equilíbrio de adsorção entre o gás e o sólido é atingido. A distribuição do tamanho dos poros é obtida a partir do método B.J.H (Barret, Joyner e Halenda, 1951), o qual realiza os cálculos a partir da isoterma de dessorção de N₂.

3.3.1.2 Granulometria

Os ensaios de granulometria para o ecat-R foram realizados em Granulômetro CILAS 1064, com tempo de ultrassom de 30 segundos para a desagregação do material, faixa analítica de 0,04 a 500 microns e

emissores de laser secundários. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da UFPR. O diâmetro médio ponderado das partículas (DMP) também foi calculado pelo Granulômetro CILAS 1064.

A determinação do diâmetro médio do CA foi realizada pela FBC Fábrica Brasileira de Catalisadores, fornecedor do adsorvente estudado. O diâmetro médio do carvão ativado foi obtido a partir da média ponderada dos diâmetros das partículas que compõem a amostra. O método consiste em colocar a amostra de carvão (100 g) na parte superior de um conjunto de peneiras padrão ASTM com diâmetro de oito polegadas. As peneiras são colocadas em vibração pela máquina Ro-Tap durante 10 minutos, sendo que durante a vibração ocorre a separação das partículas por tamanho. O diâmetro médio é então calculado pelo somatório da multiplicação das frações em cada malha, pelas suas respectivas aberturas médias em milímetros, dividido pelo somatório dos pesos das frações retidas nas malhas e fundo, conforme Equação 51:

$$d_p = \frac{m_r \cdot Ab}{M} \quad (51)$$

onde d_p é o diâmetro médio das partículas (mm), m_r é a massa (g) de carvão retido em cada malha, Ab é a abertura média da peneira (mm) obtida pela média aritmética da malha em estudo e da malha anterior e, M é a massa total (g) da amostra de carvão ativado.

3.3.1.3 Massa Específica Real dos Adsorventes

A determinação da massa específica real dos adsorventes foi realizada em triplicata, com base na metodologia descrita por Schmitt, (2013). Aproximadamente dois gramas da amostra previamente seca foram transferidos para um béquer, no qual foi adicionado 20 mL de água destilada. A mistura foi aquecida até a ebulição, com o objetivo de remover o ar presente nos poros do adsorvente. Após o adsorvente decantar, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e transferida para um balão volumétrico de 100 mL previamente pesado. O balão foi então preenchido com água até a marca de 100 mL e posteriormente foi determinada sua massa, para obter a soma das massas da água e do adsorvente. A partir da massa da água e de sua massa específica à temperatura do laboratório, foi possível calcular o volume por ela ocupado. A massa específica real do adsorvente foi então calculada pela Equação 52:

$$\rho_S = \frac{m_{adv.}}{V_L} \quad (52)$$

Onde ρ_S : é a massa específica real (g/mL).

3.3.1.4 Porosidade do Leito

A porosidade do leito foi calculada através da Equação 53:

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{m_{adv.}}{\rho_S \cdot V_L} \quad (53)$$

Onde ε_L : é a porosidade do leito, $m_{adv.}$: a massa de adsorvente, ρ_S : a densidade real do adsorvente e V_L : o volume ocupado pelo leito.

3.3.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná, em microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6010 LA.

3.3.1.6 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial

A análise Termogravimétrica (TGA) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Na análise térmica diferencial (DTA) a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência, eliminando os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que possam mudar a temperatura da amostra.

Ao longo do programa de aquecimento, as temperaturas da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo com uma temperatura maior que a referência. Já se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Deste modo, mudanças na amostra, fusão, solidificação, cristalização e decomposição são registradas sob a forma de picos. Assim, o objetivo desta análise foi verificar a decomposição térmica do ecat-R e

avaliar a perda de resistência do material após o processo de remediação eletrocinética.

As análises de TGA/DTA foram realizadas no equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851 do Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR - UFPR) e pelo GEA.

3.3.1.7 Fluorescência de Raios-X

Os teores de metais níquel, vanádio e terras raras foram determinados por fluorescência de raios-X (FRX) e por digestão de amostra seguida por análise de absorção atômica, conforme necessário. Para os testes de FRX foram preparadas pastilhas de ecat-R. A amostra foi colocada em uma prensa PFAFF com pressão de até 40 tf/cm². A pastilha prensada foi então levada ao equipamento de FRX para realizar a leitura da concentração de todos os elementos presentes na amostra. As análises de FRX foram realizadas em aparelho marca Philips, modelo PW 2400 no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR - UFPR).

3.3.1.8 Difração de Raios-X

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

3.3.1.9 Espectroscopia no Infravermelho

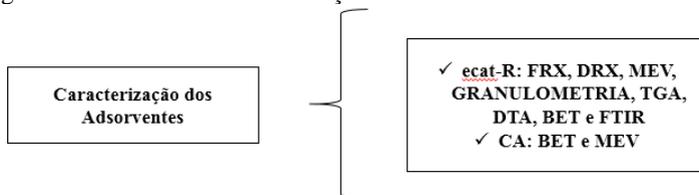
O ensaio de Espectroscopia por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizado no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUTets) da Universidade Federal do Paraná. Para a análise dos adsorventes foi utilizado um Interferômetro Bruker Vertex 70, com resolução de 4 cm⁻¹ com 32 scans. Todas as amostras foram secas em estufa à vácuo a temperatura de 130 °C por 24 h e armazenadas em dessecador até o momento da análise. Realizou-se a leitura do “background”, pois este método auxilia a eliminar ruídos. O

software do espectroscópio foi ajustado para avaliar medidas de transmitância entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} .

Macerou-se cerca de 2 g de KBr juntamente com 0,2 g da amostra (1 % da massa de KBr), colocou-se a mistura macerada no pastilhador e aplicou-se uma pressão de 8 ton/cm^2 em uma prensa hidráulica por cerca de 1 min. O software foi ajustado da mesma maneira citada anteriormente. A pastilha foi colocada no detector e a análise realizada. O espectro do “background” foi subtraído do espectro de todas as amostras.

A Figura 14 ilustra de forma simplificada as análises de caracterização que foram feitas para cada um dos adsorventes estudados. As demais caracterizações para o CA já foram descritas anteriormente nos trabalhos de (CERÁVOLO, 2012; PEREIRA, 2011; SCHMITT, 2013).

Figura 14 - Análises de caracterização dos adsorventes estudados.



Fonte: Autora, 2018.

3.3.2 Quantificação dos Adsorbatos em Diesel Modelo e Real

3.3.2.1 Determinação do Teor de Enxofre e Nitrogênio

A determinação do teor de enxofre e nitrogênio total foi realizada por meio do analisador de enxofre e nitrogênio Elemental Trace SN cube, marca Elemental, de acordo com as normas ASTM D 4629 e ASTM D5453 no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUTets) da Universidade Federal do Paraná. As análises foram efetuadas em amostras líquidas, para as quais o método de análise se resume à injeção em um tubo catalítico de combustão de amostras a $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$, separação de gases não identificados e detecção por meio de Fluorescência UV para análise de enxofre na forma de SO_2 e quimioluminescência (CLD) para análise de nitrogênio na forma de óxido nítrico. O instrumento está em conformidade com os padrões CE (do francês Conformité Européenne) e em acordo com as diretivas EC (European Commission): EMC 89/336/EEC e VVD 73/23/EEC e possui limite de detecção de 3 partes por bilhão para o enxofre. A incerteza

expandida para os sulfurados e nitrogenados foi de 2,5 ppm. Esses valores das incertezas foram determinados e cedidos pela equipe técnica do LACAUTets.

3.3.2.2 Determinação do Teor de Aromáticos

A concentração de aromáticos, representada pelo composto modelo naftaleno, foi medida utilizando cromatógrafo a gás (GC). O detector por ionização de chama (FID) foi mantido a uma temperatura de 300 °C e o injetor foi mantido a uma temperatura de 200 °C. A temperatura inicial do forno GC foi de 100 °C e foi imediatamente aumentada para 230 °C a uma velocidade de 5 °C/min e mantida a 230 °C durante as análises.

3.3.3 Ensaios de Adsorção

3.3.3.1 Ensaios de Adsorção em Batelada

A adsorção em batelada, utilizada nas cinéticas, isotermas e ensaios com diesel real foi realizada em duplicata, com a adição de 20 mL de óleo diesel modelo ou real de acordo com o ensaio, a 2 g do adsorvente previamente seco em estufa a 130 °C por 12 h. A adsorção foi realizada em agitador Marconi MA 410, na temperatura de 40 °C e agitação de 150 rpm. As amostras foram filtradas com filtro Chromafil com tamanho de poros de 5 µm e transferidas para vials de 1,5 mL. Por fim, a concentração de enxofre e nitrogênio foi determinada no equipamento Trace SN cube.

Cinéticas de Adsorção

A cinética de adsorção foi estudada para determinar o tempo de equilíbrio, bem como para analisar os efeitos do tempo de contato no processo com ecat-R e CA. A concentração de cada um dos adsorbatos está descrita na Tabela 1. As amostragens cinéticas foram feitas nos seguintes tempos de contato: 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h e 24 h.

Isotermas de Adsorção

Após os estudos de cinética, as isotermas foram examinadas para verificar a viabilidade do processo e determinar os efeitos da concentração inicial de adsorvente na adsorção com ecat-R e CA. As

concentrações estudadas para DBT foram de 207,8 mg/L, 415,6 mg/L, 623,4 mg/L, 831,2 mg/L e 1039 mg/L, e as de QUI; NAF e IND foram de 600 mg/L, 480 mg/L, 360 mg/L, 240 mg/L e 120 mg/L.

Efeito da Temperatura na Adsorção

Energia de Ativação

A energia de ativação (E_a) para ecat-R foi determinada a partir dos dados de cinética de adsorção em diferentes temperaturas (25 °C, 40 °C e 55 °C). A concentração de cada um dos adsorbatos está descrita na Tabela 1 e as amostragens foram feitas de acordo com a metodologia descrita em Cinéticas de Adsorção.

Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos (Energia Livre de Gibbs ΔG^o , a mudança de entalpia ΔH^o e a mudança de entropia ΔS^o) para ecat-R foram determinados a partir de dados de isotermas de adsorção em diferentes temperaturas (25 °C, 40 °C e 55 °C). As concentrações utilizadas são as mesmas descritas na metodologia de Isotermas de Adsorção.

Ensaio com Diesel Real

Ensaio em batelada com CA e ecat-R foram feitos com diesel hidrogenado sem biodiesel ou aditivos, que foi fornecido gentilmente pela refinaria Presidente Getúlio Vargas, REPAR, Curitiba, BR. O objetivo destes testes é analisar num primeiro momento o comportamento dos adsorventes frente à remoção de enxofre e nitrogênio na refinaria, onde não há adição de biodiesel ou aditivos ao óleo diesel. A composição do diesel real está descrita na Tabela 2.

Regeneração do Diesel Real

A dessorção para ecat-R foi realizada utilizando acetona (propanona), etanol, benzeno e tolueno. Os ensaios foram realizados misturando o adsorvente saturado (2 g) e o solvente testado (20 mL) durante 120 min a 150 rpm e temperatura ambiente (25 °C). Após a regeneração, o adsorvente foi seco e conduzido a uma segunda adsorção. A recuperação, R (%), foi calculada usando a Equação 54, em que q_t é a

capacidade inicial de adsorção e q_{II} é a capacidade de adsorção após a regeneração.

$$R (\%) = \frac{q_{II}}{q_I} \quad (54)$$

O solvente que demonstrou o maior potencial de regeneração foi aplicado em todos os testes subsequentes. Após a definição do solvente, foram realizados quatro ciclos (adsorção - regeneração - nova adsorção). A recuperação $R (\%)$ de cada ciclo foi calculada de acordo com a Equação 54 sempre correlacionado com a capacidade inicial de adsorção q_I .

3.3.3.2 Dinâmica de Coluna de Adsorção em Leito Fixo

O objetivo da obtenção das curvas de ruptura é avaliar a capacidade de adsorção do ecat-R em um sistema dinâmico. Antes de cada ensaio, o ecat-R foi seco em estufa a 130 °C por 12 h. Em seguida, foi mantido em dessecador até temperatura ambiente. Enquanto a temperatura do ecat-R era adequada em dessecador, o sistema de circulação de água, através da camisa, condicionava a coluna à temperatura de operação da corrida. O ecat-R tinha sua massa determinada e transferida cuidadosamente para a coluna. Lã e pérolas de vidro foram colocadas na parte inferior e superior do leito, com o objetivo de favorecer a dispersão do diesel na entrada da coluna e evitar a fluidização do leito na saída. Em seguida, o diesel a ser tratado foi alimentado através de um fluxo ascendente na coluna de adsorção com vazão e temperatura controladas. O fluxo ascendente foi utilizado, pois desta forma há uma redução dos caminhos preferenciais. No momento em que o óleo diesel entrou em contato com o leito do ecat-R iniciou-se a cronometragem do experimento. A alimentação ocorreu até que a concentração do óleo diesel na saída da coluna alcançasse um valor próximo à concentração de alimentação (saturação do leito), quando o sistema se aproxima do equilíbrio. As amostras foram coletadas em intervalos fixos em frascos de vidro, filtradas em filtro Chromafil com tamanho de poro de 5 μm , e as concentrações de enxofre e nitrogênio foram então determinadas no equipamento Trace SN. Apesar das amostras saírem do leito fixo com o aspecto límpido, a etapa da filtragem foi realizada com o intuito de preservar o equipamento Trace, no qual as análises para determinação das concentrações de enxofre e nitrogênio foram realizadas.

Curvas de Ruptura com Diesel Real

As alturas de leito foram definidas a partir de testes preliminares que levaram em conta o tempo necessário para a saturação do leito. As alturas testadas foram de 10 e 11 cm, nas quais foi possível obter a curva de ruptura completa para enxofre e nitrogênio.

As curvas de ruptura foram obtidas na temperatura de 40 °C. As corridas em leito fixo foram realizadas a partir da definição das condições experimentais, que estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Ensaios de adsorção em coluna de leito fixo.

Ensaio	Adsorvente	Vazão (mL/min)	Comprimento do Leito (cm)	Diesel
1	ecat-R	1	10	Real
2	ecat-R	0,5	11	Real

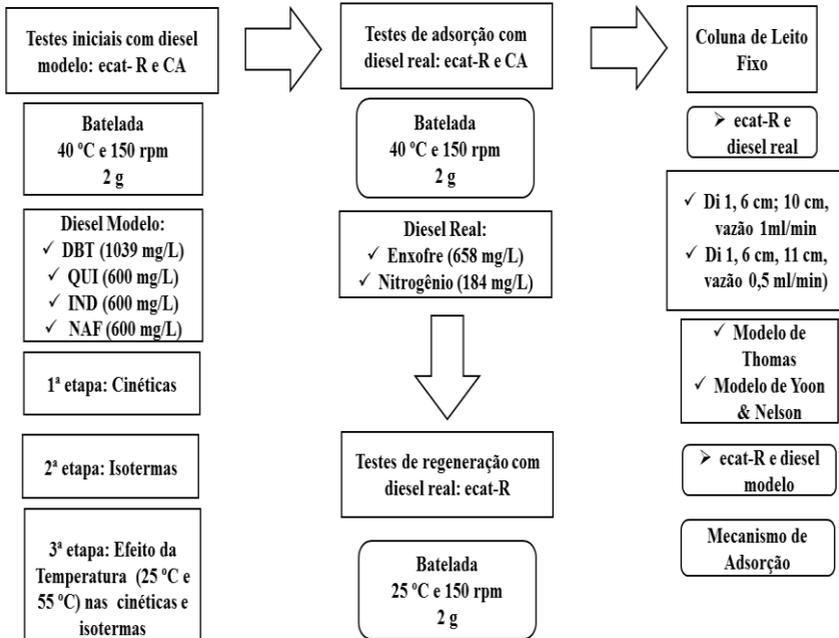
Fonte: Autora, 2018.

Curvas de Ruptura com Diesel modelo

A fim de comparar a seletividade adsortiva prevista pelos resultados de isotermas também foi feito um ensaio de coluna de adsorção em leito fixo utilizando combustível diesel modelo. DBT, QUI, IND e NAF foram dissolvidos em n-decano nas concentrações de 500, 78, 67 e 100 mg/L, respectivamente. As curvas foram obtidas a $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 0,5\text{ mL/min}$, $L = 10\text{ cm}$, $Di = 1,6\text{ cm}$.

A Figura 15 ilustra um Fluxograma que apresenta de forma simplificada as etapas desenvolvidas neste estudo.

Figura 15 - Fluxograma das etapas desenvolvidas no estudo.



Fonte: Autora, 2018.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

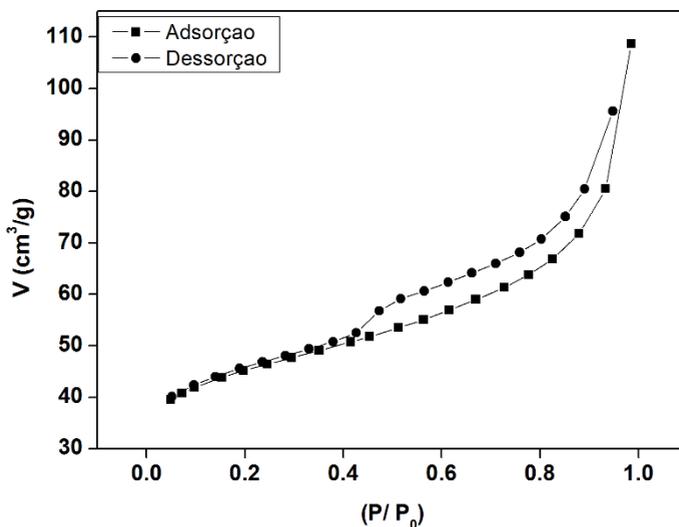
4.1 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS ADSORVENTES

4.1.1 ecat-R

4.1.1.1 Isotermas de Adsorção de N₂

A Figura 16 ilustra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para o ecat-R.

Figura 16 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para o ecat-R.



Fonte: Autora, 2018.

As isotermas obtidas podem ser classificadas como tipo II de acordo com a IUPAC. Isto é, típica de sólidos mesoporosos, que sofrem um aumento rápido na quantidade de gás adsorvido na monocamada a baixas pressões relativas (P/P_0). A histerese é do tipo H3 o que indica a presença de poros com forma de cunhas, cones ou placas paralelas. O ciclo de histerese ocorre em pressões relativas próximas a 0,4, o que é comum em isotermas de N₂, é independente da distribuição do tamanho do adsorvente e dos poros. A adsorção de enxofre por zeólitas Y pode ser

aumentada pela geração de mesoporos ou macroporos em suas estruturas usando lixiviação ácida, lixiviação alcalina ou vaporização (ZHENG et al., 2011). Portanto, o fato do ecat-R apresentar uma isoterma do tipo II e histerese H3 são muito interessantes para este processo (OLIVEIRA et al., 2018). Estas características são resultantes do próprio processo de origem do ecat (FCC), bem como do tratamento com remediação eletrocinética em ácido sulfúrico, ao qual o ecat foi submetido. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de caracterização textural obtidos a partir da análise BET. O Diâmetro médio do poro (\AA) também é favorável, pois moléculas como DBT tem diâmetro de 5,54 \AA , 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (5,97 \AA) e naftaleno (6,2 \AA) (FALLAH et al., 2014).

Tabela 4 - Propriedades Texturais do ecat-R.

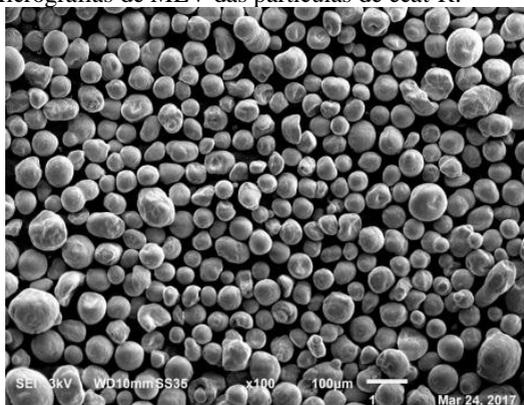
ecat-R.	Área superficial BET (m^2/g)	Volume de poros, (cm^3/g)	Diâmetro médio do poro (\AA)
	144	0,112	18

Fonte: Autora, 2018.

4.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 17 mostra a micrografia das partículas de ecat-R em que é possível observar a morfologia de microesferas das partículas de catalisadores (OLIVEIRA et al., 2018).

Figura 17 – Micrografias de MEV das partículas de ecat-R.

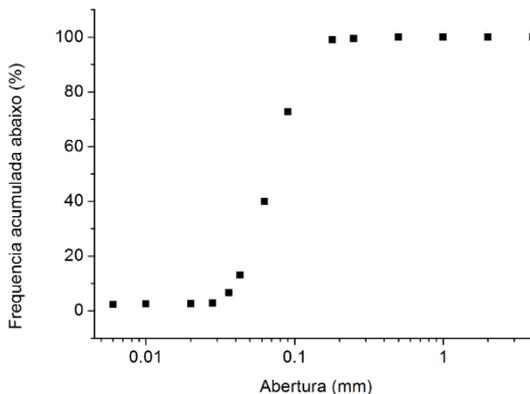


Fonte: Autora, 2018.

4.1.1.3 Granulometria

A Figura 18 mostra a distribuição granulométrica do material. O diâmetro médio da partícula calculado usando a granulometria CILAS para o ecat-R foi de 62,97 μm (OLIVEIRA et al., 2018).

Figura 18- Distribuição granulométrica ecat-R.



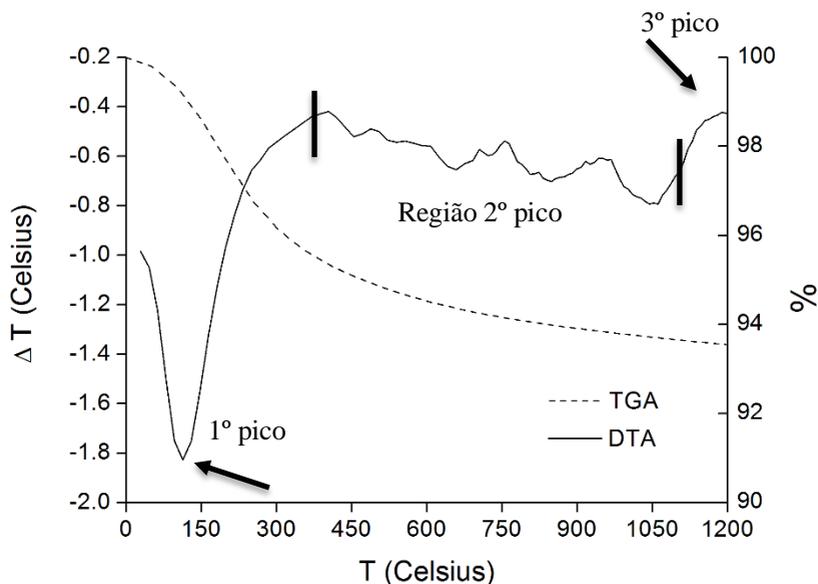
Fonte: Autora, 2018.

4.1.1.4 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial

A Figura 19 apresenta os resultados das análises TGA e DTA, respectivamente. Conforme mostrado na Figura 19, as curvas indicam a ocorrência de dois eventos: um processo endotérmico com dois picos de temperatura e um processo exotérmico com um pico de temperatura. O primeiro pico endotérmico ocorreu a aproximadamente 113 °C. Este pico foi atribuído à perda de moléculas de água ou outras espécies voláteis localizadas nas cavidades do ecat-R (OLIVEIRA et al., 2018). Um segundo pico endotérmico largo e mal definido entre 350 °C e 800 °C foi mencionado na literatura. Este pico está geralmente relacionado com a perda dos grupos hidroxila presentes na estrutura do ecat-R (TRIGUEIRO; SOUSA-AGUIAR, 2002). Considerando os diagramas pode-se considerar que os grupos hidroxila são liberados de forma contínua desde a temperatura de 350 °C até 1150 °C (OLIVEIRA et al., 2018). Por isso não observa-se uma liberação dentro de regiões de temperatura restritas. Um terceiro pico exotérmico localizado entre 1000

°C e 1150 °C é atribuído ao colapso da estrutura do ou à sua reestruturação em uma nova fase e é utilizado como medida da estabilidade térmica (GONÇALVES et al., 2010). Esse pico começa a se formar em 1150 °C para o ecat-R (OLIVEIRA et al., 2018). Assim, observaram-se três picos com valores semelhantes aos da literatura, o que confirma sua estabilidade térmica (GONÇALVES et al., 2010; TRIGUEIRO; SOUSA-AGUIAR, 2002; VALT, 2012; VALT et al., 2015).

Figura 19 - Análise de TGA/DTA ecat-R.



Fonte: Autora, 2018.

4.1.1.5 Fluorescência de Raios-X

As características do ecat-R estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Composição química ecat-R.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	V ₂ O ₅ (%)	NiO (%)	Na ₂ O (%)	La ₂ O ₃ (%)
ecat-R	49,480	37,776	0,793	0,529	0,280	0,339

Fonte: Autora, 2018.

Dos metais que se deseja remover por remediação eletrocínica tem-se: níquel, vanádio e lantânio (cátion de terra rara) (OLIVEIRA et al., 2018). As ligações formadas por complexação π são mais fortes do que as interações de van der Waals, mas também são suficientemente fracas para serem quebradas por técnicas de engenharia tradicionais, como aumento da temperatura e/ou diminuição da pressão (HERNÁNDEZ; YANG, 2003). Complexação π envolve os metais de transição do bloco d, isto é, de Sc para Cu, de Y para Ag e de La para Au na tabela periódica (27 elementos). No mecanismo de complexação, o cátion pode formar ligações σ habituais usando seus orbitais s, e, além disso, seus orbitais d podem retro-doar densidade eletrônica para os orbitais π do anel de enxofre (HERNÁNDEZ-MALDONADO et al., 2005). A remoção por adsorção de compostos nitrogenados, com materiais de complexação π , também já foi estudada (AHMED; JHUNG, 2014; HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2004; LIU; GUI; SUN, 2008). Ni e V podem sofrer complexação π . Assim, a presença destes metais, que se originam de reações que ocorrem durante o processo de FCC, não impediram o processo de adsorção dos compostos modelo estudados (OLIVEIRA et al., 2018). Ainda que estejam localizados em sítios ativos na superfície, esses metais poderiam contribuir para o processo de adsorção dos compostos sulfurados e nitrogenados (HERNÁNDEZ-MALDONADO et al., 2005; HERNÁNDEZ; YANG, 2003; KIM et al., 2006; MAHMOUDI; FALAMAKI, 2016).

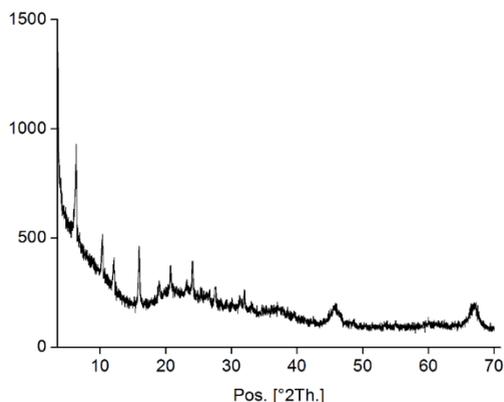
A estabilidade de uma zeólita depende da sua relação Si/Al e da sua estrutura (ALLEN; IVANOVA; KOUMANOVA, 2009; XU et al., 2006). As porcentagens de Si e Al encontradas para o ecat-R foram 49,480 e 37,776, respectivamente, correspondendo a uma relação molar Si/Al de 2,23. A relação Si/Al para uma zeólita NaY nova é de aproximadamente 2,43 (HERNÁNDEZ; YANG, 2003). No processo de adsorção, as zeólitas com baixas razões de Si/Al exibem maiores capacidades de troca iônica, o que lhes confere uma hidrofiliabilidade considerável (ALLEN; IVANOVA; KOUMANOVA, 2009). Portanto, os parâmetros do catalisador estudado são favoráveis a adsorção neste aspecto (OLIVEIRA et al., 2018).

4.1.1.6 Difração de Raios-X

A Figura 20 mostra a análise de DRX do ecat-R. De acordo com Oliveira et al., (2018) o espectro DRX do ecat-R contém pelo menos sete picos de difração na faixa 2θ de 5 a 40° que são característicos de uma

zeólita com uma topologia do tipo faujasita (TREACY; HIGGINS, 2001). Quatro picos de difração pronunciados nos ângulos de 2θ de 10, 12, 16 e 18° são característicos de uma zeólita padrão do tipo NaY e também foram observados neste espectro (THOMAS et al., 2010; XU et al., 2006).

Figura 20 - Espectro DRX do ecat-R.



Fonte: Autora, 2018.

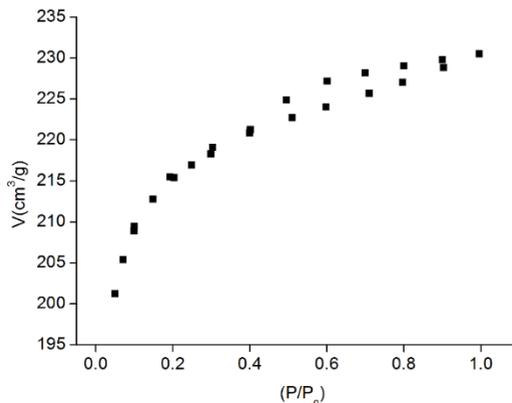
4.1.2 Carvão ativado

4.1.2.1 Isotermas de adsorção de N_2

A Figura 21 ilustra as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para o CA.

As isotermas obtidas podem ser classificadas como tipo I de acordo com a IUPAC. Isto é típico de sólidos microporosos. A histerese é do tipo H3 o que indica a presença de poros com forma de cunhas, cones ou placas paralelas. O ciclo de histerese ocorre em pressões relativas próximas a 0,4, o que é comum em isotermas de N_2 e é independente da distribuição do tamanho do adsorvente e dos poros. O caminho distinto entre a curva de adsorção e dessorção indica a presença de mesoporos, o que foi confirmado pela distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH (ZHOU; MA; SONG, 2009).

Figura 21- Isotermas de adsorção-dessorção CA.



Fonte: Autora, 2018.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros de caracterização textural obtidos a partir da análise BET.

Tabela 6 - Propriedades Texturais CA.

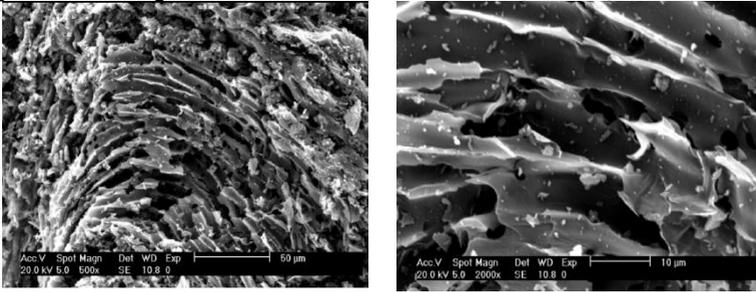
CA	Área superficial BET (m ² /g)	Volume de poros, (cm ³ /g)	Diâmetro médio do poro (Å)
	697	0,357	20

Fonte: Autora, 2018.

4.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 22 mostra as micrografias das partículas de CA. Observa-se poros superficiais e grande variação em seus tamanhos, e a forma compacta (alta densidade) da estrutura da casca do coco. Apesar de carvões porosos serem feitos de muitos materiais lignocelulósicos possuem maior dureza e alta densidade, e por isso maior aplicação como carvão ativado, devido à sua resistência mecânica (PEREIRA, 2015).

Figura 22 - Micrografias de MEV do adsorvente CA a) 500x b) 2000x.



a)

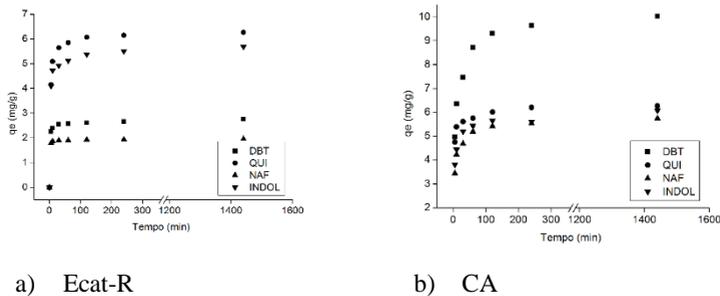
b)

Fonte: Autora, 2018.

4.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os testes cinéticos em batelada são realizados com o objetivo de determinar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente, conhecido como equilíbrio de adsorção. A Figura 23 mostra o efeito do tempo de contato na adsorção em batelada dos compostos modelo de enxofre (DBT), nitrogênio básico (QUI), nitrogênio neutro (IND) e aromáticos (NAF) a 40 °C e pressão atmosférica para os dois adsorventes estudados (a) ecat-R e (b) CA. O diesel modelo (concentrações descritas na Tabela 1 permaneceu em contato com o adsorvente durante 24 h.

Figura 23 - Efeito do tempo de contato na remoção de DBT, QUI, IND e NAF para (a) ecat-R e (b) CA.



a) Ecat-R

b) CA

Fonte: Autora, 2018.

Os resultados revelam que a adsorção das espécies modelo foi rápida, durante os estágios iniciais do período de contato. A rápida adsorção inicial é provocada pela difusão na camada limite. Com o passar do tempo, a velocidade vai diminuindo e passa-se a ter a influência da difusão interna, onde a difusão dos solutos ocorre dentro dos poros e capilares da estrutura do adsorvente (AL-DURI e McKAY, 1992).

Para o ecat-R, aproximadamente 27% (enxofre total - DBT), 98% (nitrogênio básico - QUI), 96% (nitrogênio neutro - IND) e 32% (aromáticos - NAF) foram removidos nas primeiras 2 h de tempo de contato. Após 2 h, atingiu-se aproximadamente um estado estacionário e por isso, não se mostrou necessário retirar mais pontos experimentais entre 400 e 1450 min pois o equilíbrio já havia sido alcançado. Observa-se neste estudo que a adsorção destes compostos modelo acontece na seguinte ordem: QUI > IND > NAF > DBT (OLIVEIRA et al., 2018).

Os resultados do CA revelam que aproximadamente 97% (enxofre total), 98% (nitrogênio básico - QUI), 98% (nitrogênio neutro - IND) e 98% (aromáticos - NAF) foram removidos nas primeiras 3,5 h de tempo de contato. A adsorção ocorre na ordem: DBT > QUI > IND > NAF.

Os modelos cinéticos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula foram testados para todas as cinéticas obtidas. Os parâmetros cinéticos foram obtidos através das Equações 1, 3 e 6. Os resultados dos ajustes dos dados experimentais aos modelos de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem para a adsorção de DBT, QUI, IND e NAF estão apresentados na Tabela 7 e 8 para ecat-R e CA, respectivamente.

Tabela 7 - Resultados dos ajustes dos modelos de cinéticas de adsorção sobre ecat-R para DBT, QUI, IND e NAF.

	IND	DBT	QUI	NAF	Adsorbatos	Pseudo 1 ^a ordem
	5,7	2,8	6,3	2,0	$q_2^{exp} \left(\frac{mg}{g}\right)$	
	0,2694	0,0046	0,2117	0,5334	$k_1 \left(\frac{1}{min}\right)$	
	5,3522	2,6202	6,0207	1,9206	$q_1^a \left(\frac{mg}{g}\right)$	
	0,9762	0,8300	0,9873	0,9985	R^2	
	0,1012	0,0757	0,0668	1,3003	$k_2 \left(\frac{g}{mg/min}\right)$	
	3,0604	0,5764	2,5709	4,8751	$h \left(\frac{mg}{g \ min}\right)$	Pseudo 2 ^a ordem
	5,4992	2,7594	6,2038	1,9363	$q_e^b \left(\frac{mg}{g}\right)$	
	0,9914	0,9900	0,9986	0,9997	R^2	

^a Calculado pelo modelo de pseudo 1^a ordem.

^b Calculado pelo modelo de pseudo 2^a ordem.

Fonte: Autora, 2018.

Tabela 8 - Resultados dos ajustes dos modelos de cinéticas de adsorção do CA para DBT, QUI, IND e NAF.

	DBT	QUI	NAF	Adsorbatos	Pseudo 1 ^a ordem
IND	10,05	6,4	5,75	$q_2^{exp} \left(\frac{mg}{g} \right)$	
	6,20	0,2954	0,1809	$k_1 \left(\frac{1}{min} \right)$	
	0,1276	5,9876	5,3589	$q_1^c \left(\frac{mg}{g} \right)$	
	9,2025	0,9829	0,9644	R^2	
	0,9740	0,1082	0,0534	$k_2 (g/mg/min)$	Pseudo 2 ^a ordem
	0,0618	4,0668	1,6622	$h \left(\frac{mg}{gmin} \right)$	
	2,0679	6,1308	5,5793	$q_2^b \left(\frac{mg}{g} \right)$	
	9,7234	0,9944	0,9926	R^2	
	0,9882				

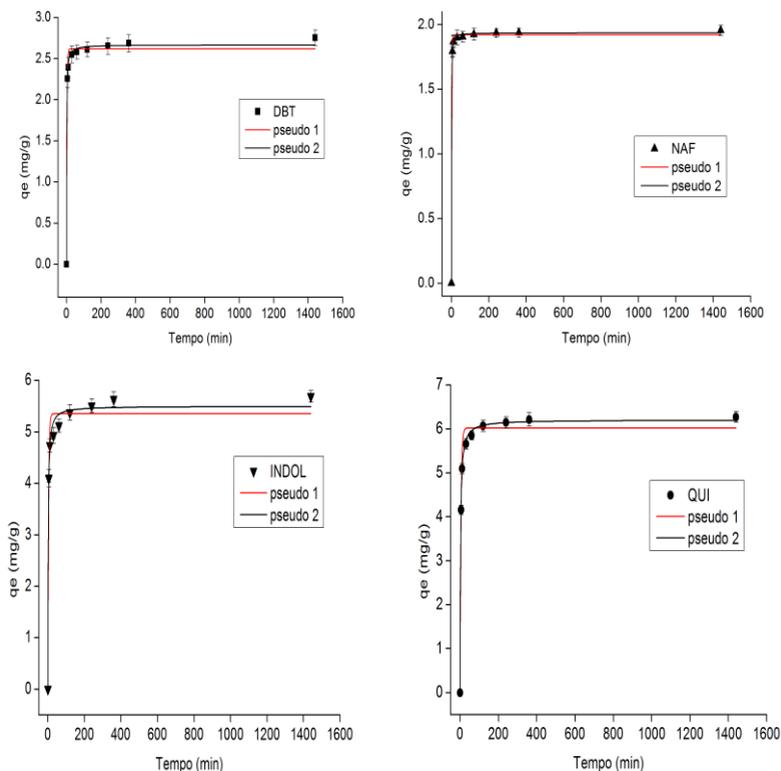
^a Calculado pelo modelo de pseudo 1^a ordem.

^b Calculado pelo modelo de pseudo 2^a ordem.

Fonte: Autora, 2018.

As Figuras 24 e 25 apresentam, respectivamente, para ecat-R e CA a curva obtida pela análise dos modelos juntamente com os valores experimentais para cada um dos compostos modelo estudados.

Figura 24 – Curvas para os modelos cinéticos e pontos experimentais para a adsorção de DBT, QUI, IND e NAF sobre ecat-R.



Fonte: Autora, 2018.

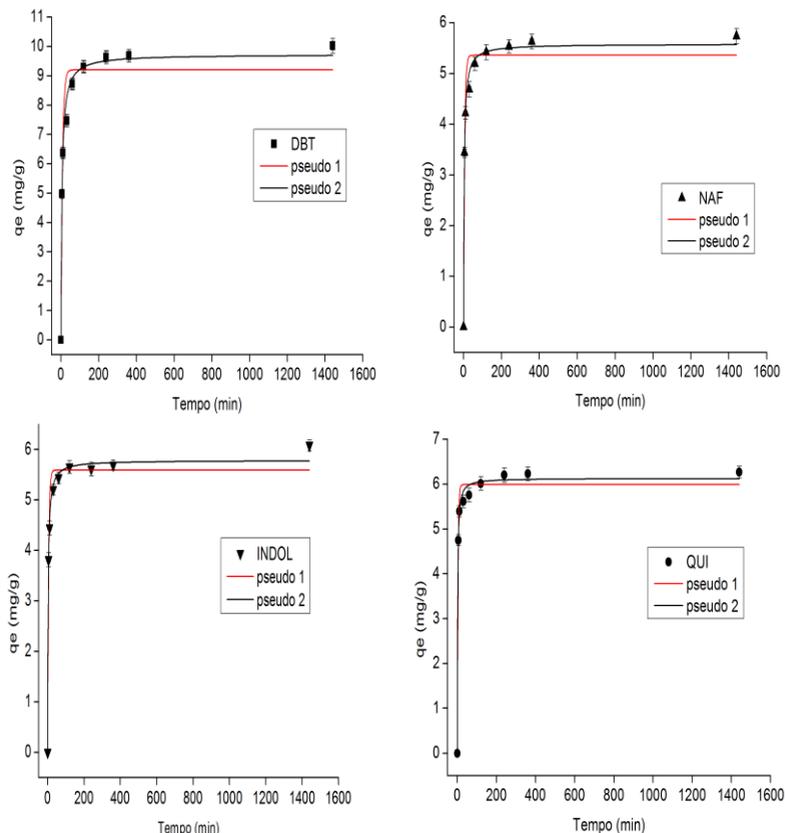
Analisando os resultados do ecat-R apresentados na Tabela 7 e Figura 24 e de acordo com Oliveira et al., (2018), os coeficientes de correlação (R^2) são ligeiramente maiores para o modelo de pseudo 2ª ordem e as curvas do modelo também descreveram melhor os pontos experimentais. As cinéticas para os compostos modelo estudados não possuem o comportamento linear, resultando em coeficientes de correlação inferiores para o modelo de pseudo 1ª ordem. Portanto, o modelo cinético de pseudo 2ª ordem se ajustou melhor aos dados obtidos neste trabalho, apresentando coeficientes de correlação linear consistentes para as concentrações estudadas. O modelo cinético de pseudo 2ª ordem é empírico, e não apresenta um significado físico, mas é

muito citado na literatura por diversos autores, e se aplicou bem aos dados cinéticos obtidos. O naftaleno exibiu uma constante k_2 maior e uma taxa de adsorção inicial mais alta do que os demais compostos modelo. Embora, esta taxa de adsorção inicial seja alta, o valor absoluto adsorvido é de 32%. A QUI (98% de remoção) e o IND (96% de remoção) embora tenham uma taxa de adsorção inicial menor do que o naftaleno, acabaram sendo removidos em valores absolutos com maior eficiência. A QUI apresenta um alto valor de h porque contém nitrogênio básico que possui um par de elétrons livres, o que introduz um momento de dipolo significativo que resulta em força atrativa (WEN et al., 2010). Os compostos básicos de nitrogênio, que funcionam como base de Lewis, podem ser adsorvidos fortemente sobre os sítios ácidos, que têm características de ácido de Brønsted, dos catalisadores (DONG; JEONG; MASSOTH, 1997; FURIMSKY, 1999; LAREDO et al., 2015; LIU; NG, 2010).

Analisando os resultados da Tabela 8 e a Figura 25, que apresentam os resultados do CA, os coeficientes de correlação (R^2) são ligeiramente maiores para o modelo de pseudo 2ª ordem e as curvas do modelo de pseudo 2ª ordem ajustaram-se melhor aos pontos experimentais assim como para ecat-R. A QUI exibiu uma constante k_2 maior e uma taxa de adsorção inicial mais alta do que os demais compostos modelo. Embora, as taxas de adsorção inicial tenham valores diferentes o valor absoluto adsorvido final é bem próximo para todos os compostos. A QUI apresenta um alto valor de h porque contém nitrogênio básico que possui um par de elétrons livres, o que introduz um momento dipolo significativo que resulta em uma força atrativa (WEN et al., 2010). WEN et al., (2010) também obtiveram a seguinte ordem na taxa de adsorção inicial h para carvão ativado: QUI > IND > DBT.

Os dados se ajustam bem ao modelo de pseudo 2ª ordem; no entanto, se a difusão intrapartícula for determinante na velocidade, é necessária uma análise mais detalhada. A possibilidade de difusão intrapartícula na adsorção foi explorada por Weber e Morris (WEN et al., 2010).

Figura 25 – Curvas para os modelos cinéticos e pontos experimentais para a adsorção de DBT, QUI, IND e NAF sobre CA.



Fonte: Autora, 2018.

A Figura 26 mostra para (a) ecat-R e (b) CA os gráficos de Weber-Morris de $t^{1/2}$ vs. $q(t)$ para DBT, QUI, IND e NAF.

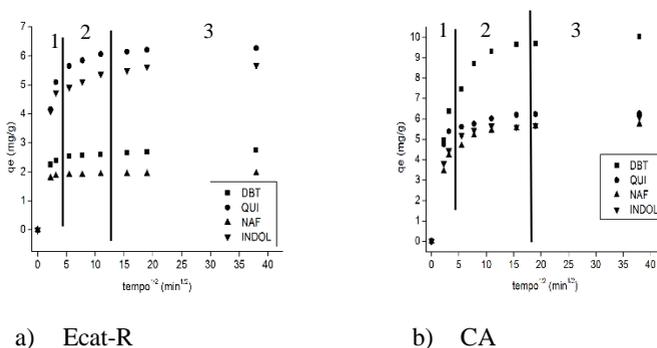
Foram observadas três zonas (Zona 1, Zona 2 e Zona 3) para o processo de adsorção. Tais gráficos podem apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção de enxofre, nitrogênio e aromáticos (LORENC-GRABOWSKA; GRYGLEWICZ; DIEZ, 2013).

Analisando a Figura 26 (a) e de acordo com Oliveira et al., (2018), para o ecat-R, a primeira etapa é a adsorção na superfície externa. Esta etapa desenvolveu-se até aproximadamente $t^{1/2} = 5 \text{ min}^{1/2}$ para DBT e NAF. Para NAF e DBT estas etapas são mais curtas do que no processo

de adsorção da QUI e IND, que ocorreu até aproximadamente $8 \text{ min}^{1/2}$. A segunda etapa é a adsorção gradual, onde a difusão dentro da partícula é o passo limitante, que para todos os compostos modelo ocorreu até aproximadamente $t^{1/2} = 13 \text{ min}^{1/2}$. O terceiro estágio é o estágio de equilíbrio final, no qual a difusão dentro da partícula começa a diminuir devido à concentração de adsorbato estar extremamente baixa na solução (CHEN; WU; CHONG, 2003; LORENC-GRABOWSKA; GRYGLEWICZ; DIEZ, 2013).

Na Figura 26 (b), para o CA, a primeira etapa ocorreu em até aproximadamente $t^{1/2} = 5 \text{ min}^{1/2}$ para QUI, NAF e IND. Para DBT esta etapa se desenvolveu em até aproximadamente $8 \text{ min}^{1/2}$. A segunda etapa desenvolveu-se para todos os compostos modelo até aproximadamente $t^{1/2} = 17 \text{ min}^{1/2}$. O terceiro estágio também foi observado a partir deste tempo (CHEN; WU; CHONG, 2003; LORENC-GRABOWSKA; GRYGLEWICZ; DIEZ, 2013).

Figura 26 - Modelo de difusão intrapartícula para a adsorção de DBT, QUI, IND e NAF sobre (a) ecat-R e (b) CA.



Fonte: Autora, 2018.

O valor de k_{in} pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite. O modelo de Webber e Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero (ou seja, o segmento de reta corta a origem) então a difusão intrapartícula controla o processo de adsorção. Entretanto, se o coeficiente linear for diferente de zero então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja espessura é

atribuída ao coeficiente linear em $mg\ g^{-1}$ (LORENC-GRABOWSKA; GRYGLEWICZ; DIEZ, 2013).

As Tabelas 9 e 10 mostram os resultados dos ajustes feitos para cada um dos três segmentos de reta correspondente a cada etapa de adsorção sobre ecat-R e CA, respectivamente.

Tabela 9 - Constantes de ajuste do modelo de difusão intrapartícula para as 3 etapas de adsorção sobre ecat-R.

	IND	QUI	DBT	k_{in1}	C_1 (mg/g)	R_1^2	k_{in2}	C_2 (mg/g)	R_2^2	k_{in3}	C_3 (mg/g)	R_3^2
NAF	0,0292	0,4194	0,0859	0,2233	3,4513	0,9592	0,0111	2,4904	0,9912	0,0095	2,5064	0,9998
	1,7487	3,7773	2,0882	3,7773	0,8578	0,0751	5,254	0,9964	0,018	5,8731	0,9993	
	0,7844	0,7322	0,9592	0,7322	0,0817	4,4834	0,9997	0,0317	5,0237	0,9943		
	0,0048	0,0751	0,0111	0,0817	1,8722	0,9477	0,0014	1,9121	0,8586			

k_{in1}, C_1, R_1^2 – constantes de ajuste para a 1ª etapa de adsorção.

k_{in2}, C_2, R_2^2 – constantes de ajuste para a 2ª etapa de adsorção.

k_{in3}, C_3, R_3^2 – constantes de ajuste para a 3ª etapa de adsorção.

Fonte: Autora, 2018.

Tabela 10 - Constantes de ajuste do modelo de difusão intrapartícula para as 3 etapas de adsorção sobre CA.

	NAF	IND	QUI	DBT	
	0,3488	0,4097	0,2337	0,7139	k_{in1}
	2,8523	3,0038	4,4057	3,6802	C_1 (mg/g)
	0,8565	0,9644	0,7567	0,9065	R_1^2
	0,1292	0,0808	0,0737	0,3252	k_{in2}
	4,0571	4,7811	5,2029	5,8761	C_2 (mg/g)
	0,9032	0,9855	0,9965	0,9097	R_2^2
	0,0265	0,0036	0,0276	0,0486	k_{in3}
	5,1260	5,5960	5,7329	8,8074	C_3 (mg/g)
	0,9994	0,8441	0,8951	0,8866	R_3^2

k_{in1}, C_1, R_1^2 – constantes de ajuste para a 1ª etapa de adsorção.

k_{in2}, C_2, R_2^2 – constantes de ajuste para a 2ª etapa de adsorção.

k_{in3}, C_3, R_3^2 – constantes de ajuste para a 3ª etapa de adsorção.

Fonte: Autora, 2018.

Para ecat-R e CA, verifica-se que as constantes de ajuste C_I para todos os compostos modelo estudados são diferentes de zero. Dessa forma, o processo que controla a adsorção é a difusão intrafilme cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em $mg\ g^{-1}$ (LORENC-GRABOWSKA; GRYGLEWICZ; DIEZ, 2013). Os valores obtidos de C_I obtidos com ecat-R para DBT, QUI, IND e NAF foram respectivamente de 2,0882; 3,4513; 3,7773; 1,7487. Os valores de C_I para os compostos nitrogenados foram maiores do que para NAF e DBT. Aparentemente, NAF apresenta menor espessura da camada intrafilme e por isso, sua taxa de adsorção inicial é maior como confirmado também pelo modelo de

pseudo 2ª ordem. De forma geral os valores das constantes de ajuste apresentaram a seguinte ordem: compostos N > DBT > NAF.

Os valores obtidos de C_I com CA para DBT, QUI, IND e NAF foram respectivamente de 3,6802; 4,4057; 3,0038; 2,8523. Os maiores valores de C_I apresentaram a seguinte ordem: QUI > DBT > IND > NAF.

Analisando os dois adsorventes, para um mesmo composto modelo observa-se uma redução na constante de difusão k_{in} conforme as etapas de adsorção avançam, embora para alguns compostos essa redução seja mais suave entre a 2ª e 3ª etapa. Este efeito indica a diminuição da difusão até alcançar o equilíbrio (Zona 3) (LORENC-GRABOWSKA; GRYGLEWICZ; DIEZ, 2013).

Para os dois adsorventes estudados o equilíbrio foi alcançado rapidamente. Outros estudos também examinaram o efeito do tempo de contato na dessulfurização e desnitração para um processo em batelada. O tempo de contato necessário para alcançar o estado estacionário neste trabalho é próximo aos de outros estudos na literatura. Wen et al., (2010) observaram que após 3 h de tempo de contato, um estado estacionário aproximado foi quase alcançado. Ahmed; Jung,(2014) estudaram a adsorção durante 6 h, mas 2 h foi suficiente para alcançar o equilíbrio de adsorção. Cerávolo, (2012) também estudou a adsorção com carvão ativado da casca de coco de babaçu, porém em seu trabalho usou um lote diferente do apresentado neste. A determinação do tempo de equilíbrio, para solução contendo DBT foi realizada pelo levantamento de curvas cinéticas a 40 e 70 °C. A capacidade adsorviva de enxofre estabilizou-se a partir de 8 horas de contato para os ensaios realizados a 40 °C e a partir de 4 horas de contato para os ensaios realizados a 70 °C. Com 30 minutos de contato, a concentração de enxofre na fase líquida foi reduzida em aproximadamente 90%, para as duas temperaturas.

4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção estudam os efeitos da concentração inicial do adsorbato em questão. Foram analisadas cinco concentrações iniciais diferentes do diesel modelo para os compostos modelo de enxofre, nitrogênio e aromáticos estudados.

Os parâmetros do modelo e os ajustes estatísticos dos dados de adsorção para o ecat-R e CA a 40 °C são apresentados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente. As isotermas de adsorção sobre o ecat-R e CA para cada um dos compostos modelo estudados, DBT; QUI; IND e NAF,

juntamente com os modelos de isotermas ajustados são apresentadas nas Figuras 27 e 28.

Os resultados dos ajustes apresentados na Figura 27 juntamente com os resultados da Tabela 11 mostram que o modelo de Langmuir descreveu melhor a adsorção de QUI e IND no ecat-R e os valores de R^2 foram de 0,9977 e 0,9986, respectivamente. Para o NAF, a isoterma de Langmuir não se adequou bem aos dados, devido à forma da curva, e por isso os resultados do ajuste não foram mostrados (OLIVEIRA et al., 2018). As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio de Langmuir, R_L , obtido pela Equação 9. Para os ensaios adsortivos realizados com ecat-R, o fator de separação adimensional variou de 0,2259 a 0,5277, indicando que essas isotermas são favoráveis, ou seja, o valor de R_L está entre 0 e 1.

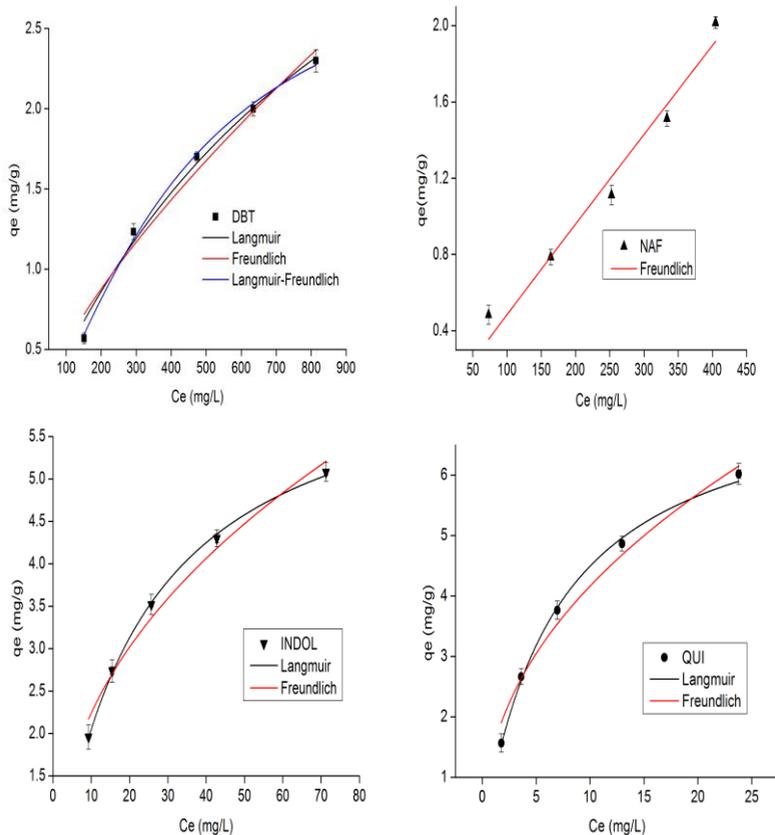
Em geral, um processo de adsorção favorável tende a ter um valor de $1/n_F$ entre 0 e 1. Um valor menor de $1/n_F$ indica uma interação mais forte entre o adsorvente e o adsorbato. Os valores de $1/n_F$ para o ecat-R foram de 0,6900 para DBT, 0,4490 para QUI, 0,4287 para IND e 0,9826 para NAF. Isso indica que as isotermas para DBT, QUI e IND foram favoráveis. Para o NAF, a isoterma mostrou-se menos favorável (OLIVEIRA et al., 2018).

Tabela 11 - Valores das constantes de Langmuir e Freundlich para ecat-R (T= 40 °C).

IND	DBT	QUI	NAF	Adsorbatos	Langmuir		Freundlich			
					$q_{m\acute{a}x} (mg/g)$	$k_L (L/mg)$	R_L	R^2	$1/n_F$	k_F
6,6173	4,8392	7,6219	-	-						
0,0449	0,0011	0,1440	-	-						
0,2381	0,5277	0,2259	-	-						
0,9986	0,9800	0,9977	-	-						
0,4287	0,6900	0,4490	0,9826	-						
0,8363	0,0228	2,4017	0,0048	-						
0,9779	0,9600	0,9739	0,9628	-						

Fonte: Autora, 2018.

Figura 27 - Isotermas de adsorção para DBT, QUI, IND e NAF sobre ecat-R a 40 °C.



Fonte: Autora, 2018.

Os parâmetros da Tabela 12 e os ajustes da Figura 28 mostram para CA que os resultados para QUI e DBT ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich. Com relação ao IND, o valor de R^2 do modelo de Langmuir foi maior, mas o valor de $q_{máx}$ é bastante divergente do q_{eq} experimental. Para o naftaleno, os dados também não se ajustaram bem ao modelo de Langmuir, por isso os resultados não foram apresentados e o valor de $1/n_F$ mostrou que a isoterma é pouco favorável, embora o valor absoluto da remoção por adsorção tenha sido próximo a dos outros compostos. O fator

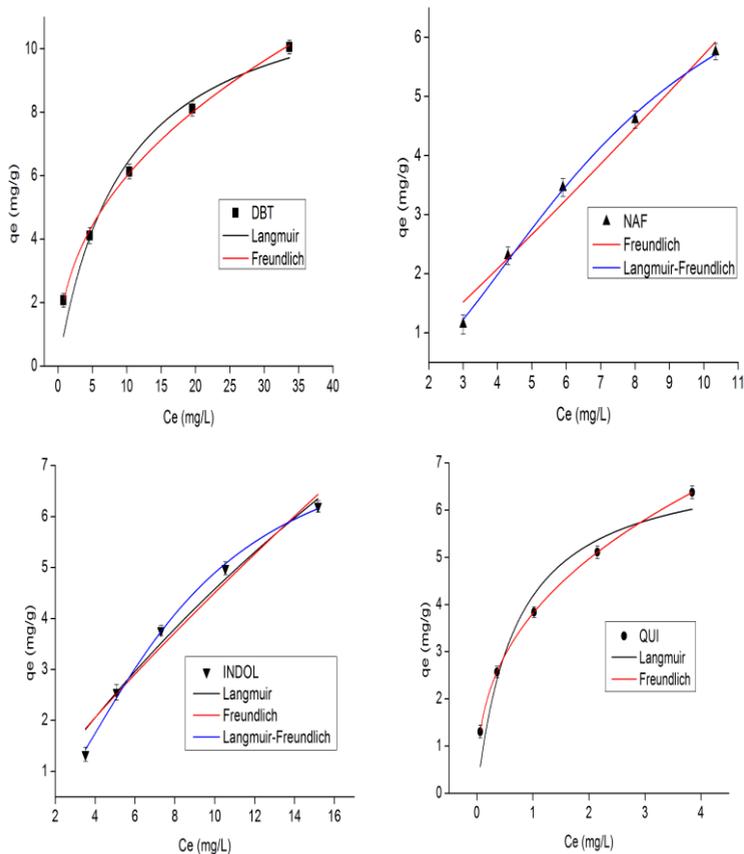
de separação adimensional variou de 0,1555 a 0,7811, e por isso estão entre 0 e 1, indicando que essas isotermas são favoráveis.

Tabela 12 - Valores das constantes de Langmuir e Freundlich para CA (T= 40 °C).

IND	DBT	QUI	NAF	Adsorbatos $q_{m\acute{a}x} (mg/g)$	Langmuir		Freundlich	
					$k_L (L/mg)$	R_L	$1/n_F$	k_F $mg^{1-(1/n)} (\frac{L}{g})$
25,1658	12,4739	7,1176	-					
0,0222	0,1047	1,4240	-					
0,7871	0,2211	0,1555	-					
0,9666	0,9464	0,9243	-					
0,8554	0,4320	0,3822	1,0991					
0,6283	6,3009	33,1252	0,4880					
0,9553	0,9980	0,9998	0,9739					

Fonte: Autora, 2018.

Figura 28 - Isotermas de adsorção para DBT, QUI, IND e NAF sobre CA a 40 °C.



Fonte: Autora, 2018.

Analisando os dados para ecat-R e com o objetivo de melhor ajustar o valor $q_{m\acute{a}x}$ para o composto modelo DBT ($q_{m\acute{a}x} = 4,8392$ mg/g e $q_{eq} = 2,3$) outro modelo de isoterma foi testado. Este modelo associa a equaçaõ (teórica) Langmuir ao modelo de potência Freundlich (experimental) para melhor representar os dados (OLIVEIRA et al., 2018). A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos do ajuste deste modelo aos dados experimentais para o DBT.

Tabela 13 - Valores das constantes de Langmuir - Freundlich para ecac-R(T= 40 °C).

DBT	Langmuir – Freundlich			R ²
	$q_s(mg/g)$;	$k_{LF}(L/mg)$	m_{LF}	
	2,9042	1,3132 E-04	1,5101	0,9941

Fonte: Autora, 2018.

Para ecac-R, os dados experimentais do DBT ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir-Freundlich, pois $q_s = 2,9042$ é um valor mais próximo do $q_{eq} = 2,3$ (OLIVEIRA et al., 2018). A Figura 27 simultaneamente com a Tabela 13 revelam um ajuste mais adequado aos pontos experimentais.

O mesmo procedimento foi adotado para o IND e NAF, no caso de adsorção com CA. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos do ajuste deste modelo aos dados experimentais para o IND e NAF.

Tabela 14 - Valores das constantes de Langmuir-Freundlich para o CA (T = 40 °C).

IND	Langmuir – Freundlich			R ²
	$q_s(mg/g)$;	$k_{LF}(L/mg)$	m_{LF}	
	7,7596	0,0199	1,9337	0,9956
NAF	8,1920	0,1440	0,4808	0,9959

Fonte: Autora, 2018.

Para os compostos IND e NAF o melhor modelo foi de Langmuir-Freundlich, pois este apresentou as constantes de ajuste mais adequadas com maior valor de R² bem como melhor adequação da curva do modelo aos pontos experimentais. Para todos os compostos modelo que foram estudados não foram apresentados resultados de ajustes em que os parâmetros não condizem com os resultados experimentais.

Mahmoudi; Falamaki, (2016) estudaram a adsorção de DBT usando uma zeólita clinoptilolita natural como adsorvente; a uma concentração de 74 mg S/L, aproximadamente 43% da concentração inicial de enxofre foi removida sob as condições experimentais otimizadas. Em seus estudos de equilíbrio, os pesquisadores determinaram uma capacidade máxima de adsorção de 2,70 mg S/g. Nas condições experimentais do estudo, 0,7 g da amostra foram adicionados a 10 cm³ da solução.

Sun et al., (2015) estudaram a adsorção de benzotiofeno a partir de um diesel modelo utilizando zeólita NaY que havia sido modificada com uma solução aquosa de NaOH 0,09 M. Os resultados alcançaram 99,9% de remoção de S; a capacidade de adsorção do adsorvente modificado foi de 1,65 mg S/g. O combustível diesel modelo utilizado foi preparado com um teor de S de 275 mg/L.

Os resultados deste trabalho são muito promissores, pois uma porcentagem satisfatória de remoção foi alcançada para enxofre total (27%); nestas condições, a capacidade máxima de adsorção foi de 2,8 mg S/g para uma concentração de 1039 mg S/L. Essa remoção é semelhante à de vários novos materiais. É importante considerar que o ecat-R é um material que poderia ter sido descartado como rejeito em seu processo de origem (FCC) (OLIVEIRA et al., 2018).

Das principais espécies remanescentes após o tratamento convencional em HDS tem-se DBT e seus derivados alquilados nas posições 4 e 6. Estes compostos são considerados refratários devido ao impedimento estérico dos grupos substituídos (KIM et al., 2006; LIU; NG, 2010; WEN et al., 2010). A molécula de DBT é grande, com tamanho variando de 8 a 9,5 Å, e portanto é mais refratária no processo HDS do que moléculas menores, como o benzotiofeno e o tiofeno (MAHMOUDI; FALAMAKI, 2016). Portanto, é altamente provável que a adsorção dos compostos de enxofre refratários por ecat-R neste processo seja de interesse para aplicações industriais. O ecat-R ainda mostrou uma maior capacidade de remoção para os compostos de nitrogênio do que para os compostos de enxofre. Esses experimentos indicam que, do ponto de vista ambiental e industrial, o uso do ecat-R como adsorvente parece ser uma alternativa promissora para as refinarias brasileiras e pode ser aplicado como um processo complementar ao hidrotreamento para obter um diesel mais limpo e menos poluente (OLIVEIRA et al., 2018).

4.4 EFEITO DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO

Conforme os objetivos descritos neste trabalho, o efeito da temperatura na adsorção é apresentado somente para o adsorvente ecat-R. A parte do estudo que compreende a influência da temperatura com CA foi estudada em trabalhos anteriores (CERÁVOLO, 2012; MARIATH, 2013).

4.4.1 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A Figura 29 mostra o efeito da temperatura na cinética de adsorção sobre ecat-R para os compostos DBT, QUI, IND e NAP. A metodologia experimental é a mesma apresentada na seção de CINÉTICA DE ADSORÇÃO. Os dados referentes às cinéticas na temperatura de 40 °C foram combinados aos dados dos ensaios a 25 e 55 °C a fim de avaliar o efeito da temperatura.

Os resultados do ajuste do modelo de pseudo 2ª ordem aos dados experimentais para a adsorção de DBT, QUI, IND e NAP pelo ecat-R a 25 e 55 °C são apresentados na Tabela 15.

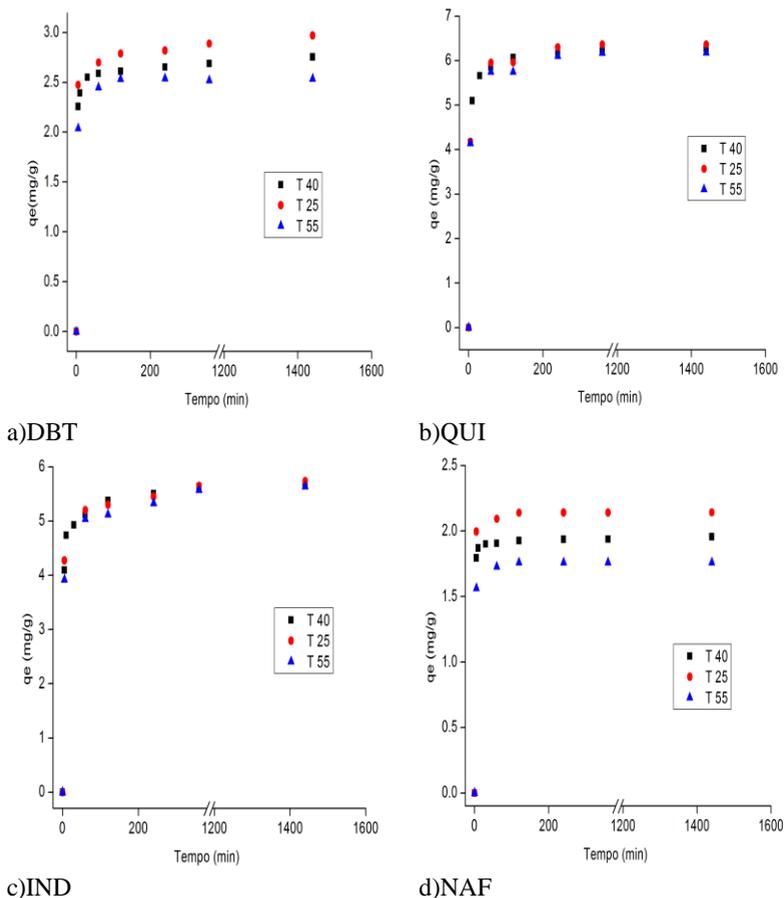
Tabela 15 - Resultados dos ajustes do modelo de pseudo 2ª ordem sobre ecat-R para DBT, QUI, IND e NAP (T = 25 e 55 °C).

Adsorbatos	T = 25 °C		T = 55 °C	
	$k_2(g/mg/min)$	R^2	$k_2(g/mg/min)$	R^2
DBT	0,3575	0,9740	0,3144	0,9983
QUI	0,0618	0,9992	0,0688	0,9986
IND	0,1165	0,9939	0,0915	0,9928
NAP	1,4358	0,9996	0,9172	0,9998

Fonte: Autora, 2018.

A inclinação do gráfico de $\ln k_2$ versus $1/T$ foi usada para avaliar a energia de ativação, de acordo com a Equação 14. As energias de ativação para adsorção de DBT, QUI, IND e NAP foram determinadas como 3,4; 2,9; 6,5 e 5,3 kJ/mol, respectivamente.

Figura 29 - Cinéticas de adsorção para DBT, QUI, IND e NAF sobre ecat-R a 25, 40 e 55 °C.



c)IND

Fonte: Autora, 2018.

d)NAF

Jiang; Ng, (2010) estudaram a adsorção de DBT em hexadecano com zeólita NaY e o resultado da energia de ativação foi de 12,4 kJ/mol. Song et al., (2014) determinaram a energia de ativação de BT em octano com zeólita Cu^ICe^{IV}Y e o valor obtido foi de 11,689 kJ/mol.

Miao; Ju; Xue, (2012) estudaram a adsorção e seletividade de tiofeno e seus derivados alquilados sobre zeólitas Cu⁺-13X e La³⁺-Cu⁺-13X. A gasolina modelo utilizada era composta por tiofeno, 3-metil-tiofeno, 2,5-dimetil-tiofeno e benzotiofeno dissolvidos em n-hexano. A capacidade de adsorção da zeólita La³⁺-Cu⁺-13X foi maior que a da

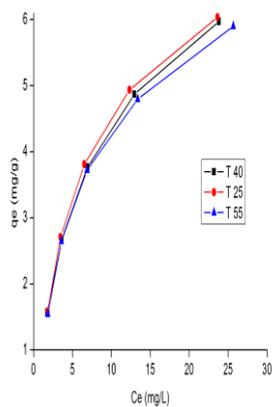
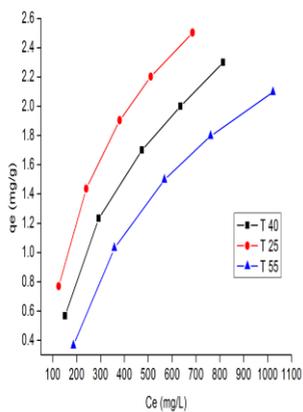
zeólita Cu⁺-13X. Esses resultados foram baseados em três fatores: aumento da reatividade do adsorvente devido à troca iônica com o elemento La e maior capacidade de adsorção devido à menor energia de ativação requerida pelo adsorvente. O aumento da capacidade de adsorção foi atribuído ao efeito sinérgico entre os íons La³⁺ e cobre. E a menor energia de ativação foi atribuída à inserção dos íons La³⁺ na superfície da zeólita, o que causa um aumento da estrutura das cavidades e altera o tamanho do poro, criando centros mais ácidos para acomodar compostos de enxofre maiores (DEGHAN; ANBIA, 2017).

Uma das características do ecat é a inserção de elementos de terras raras na estrutura da zeólita (BUSCA et al., 2014; SOUSA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013). Esta mudança na estrutura da zeólita pode ter beneficiado o processo de adsorção estudado o que resultou em baixas energias de ativação.

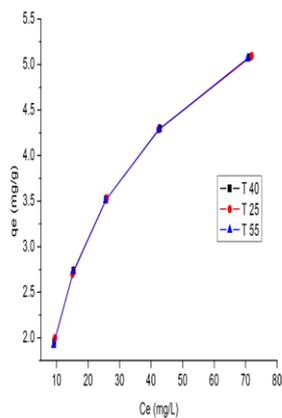
4.4.2 Parâmetros Termodinâmicos

A Figura 30 ilustra as isotermas de adsorção para DBT, QUI, IND e NAF sobre ecat-R a 25, 40 e 55 °C. K_C foi determinado de acordo com a Equação 17 e ΔG^o para o processo de adsorção foi determinado usando a Equação 16. Os valores de K_C e ΔG^o para o DBT, QUI, IND e NAP em diferentes temperaturas são fornecidos na Tabela 16. A constante de equilíbrio, K_C , diminuiu com o aumento da temperatura para DBT, QUI, IND e NAP. Em reações exotérmicas o K_C diminui à medida que a temperatura aumenta (FOGLER, 2009). ΔG^o é negativo para DBT, QUI, IND e NAP nas três temperaturas testadas. ΔG^o negativo sugere que o processo de adsorção é favorável e espontâneo para todos os compostos (RUTHVEN, 1984).

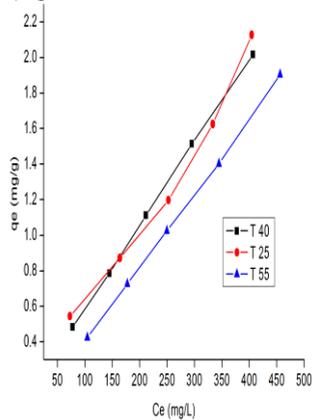
Figura 30 - Isotermas de adsorção para DBT, QUI e NAF sobre ecat-R a 25, 40 e 55 °C.



a) DBT



b) QUI



c) IND

Fonte: Autora, 2018.

d) NAP

Tabela 16 - Valores ajustados de ΔG^o e K_c para DBT, QUI, IND e NAP para ecat-R.

$T(^{\circ}\text{C})$	ΔG^o (kJ/mol)			
	DBT	QUI	IND	NAP
25	-4,10	-16,85	-14,00	-4,74
40	-4,29	-17,69	-14,70	-4,75
55	-4,49	-18,52	-15,40	-4,76
$T(^{\circ}\text{C})$	K_c			
	DBT	QUI	IND	NAP
25	5,23	897,27	283,85	6,65
40	5,21	895,38	283,31	6,57
55	5,17	885,94	282,77	5,53

Fonte: Autora, 2018.

ΔH^o e ΔS^o foram calculados usando a Equação 18 e são mostrados na Tabela 17. ΔH^o é negativo, indicando que a adsorção é favorável a uma temperatura relativamente baixa, 25 °C, e a reação é exotérmica. ΔS^o é negativo e sugere um arranjo mais ordenado das moléculas adsorvidas na superfície do ecat-R, ou seja, os graus de liberdade das moléculas de adsorbato diminuem após o processo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

A magnitude de ΔH^o pode dar uma ideia sobre o tipo de adsorção. A adsorção ocorre por dois processos diferentes; adsorção física e quimissorção. Embora essa distinção seja conceitualmente útil, há muitos casos intermediários e nem sempre é possível categorizar um sistema particular de maneira inequívoca (DURSUN, 2006; RUTHVEN, 1984; SMITH, 1981). Considerando os resultados da regeneração (serão discutidos a seguir) que mostraram que a adsorção é parcialmente reversível e ainda analisando as cinéticas, isotermas e o efeito da temperatura na adsorção estima-se que o processo de adsorção de DBT, QUI, IND e NAP por ecat-R possa envolver uma adsorção física.

Tabela 17 - Valores ajustados de ΔH^o e ΔS^o para DBT, QUI, IND e NAP para ecat-R.

	ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o (kJ/mol K)
DBT	-0,3007	0,0127
QUI	-0,3404	0,0554
IND	-0,1029	0,0466
NAP	-4,9464	-0,0006

Fonte: Autora, 2018.

Wen et al., (2010) estudaram a adsorção de DBT, quinolina, indol e carbazol, os valores de ΔH^o obtidos foram de -23,53; -7,80; 2,06 e -4,06, respectivamente. Todos os processos foram classificados como exotérmicos, exceto para o indol. A constante de equilíbrio diminuiu com o aumento da temperatura para os compostos, exceto para o indol, pois seu processo é endotérmico. E a energia livre de Gibbs foi negativa também para todos os compostos nas três temperaturas testadas.

Cerávolo, (2012) também estudou a adsorção com carvão ativado da casca de coco de babaçu, porém em seu trabalho usou um lote diferente do apresentado neste. Observou-se que a temperatura não influenciou significativamente o aumento da capacidade adsorptiva de enxofre.

Mariath, (2013) estudou a influência da temperatura também com carvão ativado da casca de coco de babaçu impregnado com CuCl_2 . O estudo foi realizado com cálculo estatístico, através do programa Minitab, para verificar a confiabilidade dos dados e constatou-se que não existiu diferença estatística entre as duas temperaturas analisadas (40 e 70 °C) no processo de adsorção de enxofre em diesel S250.

4.5 MECANISMO DE ADSORÇÃO

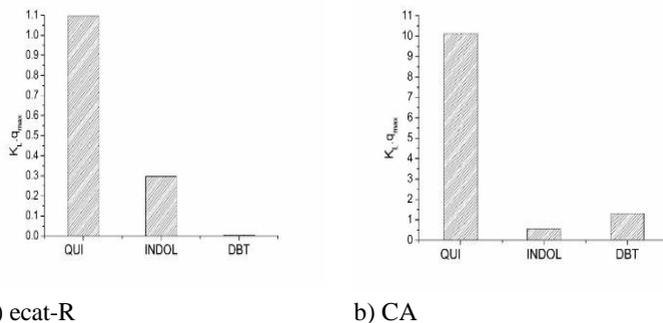
A afinidade relativa no processo de adsorção pode ser expressa pelo cálculo da magnitude do produto de K_L e $q_{m\acute{a}x}$ (parâmetros ajustados da isoterma de Langmuir). O produto destes dois parâmetros representa uma característica relacionada à força da adsorção a qual reflete a afinidade do adsorvente pelo adsorbato (BU et al., 2011; JAYNE et al., 2005). A afinidade relativa está descrita na Equação 55:

$$AR = K_L q_{m\acute{a}x} = K_L Q_{m\acute{a}x} S \quad (55)$$

Onde: $Q_{m\acute{a}x} = q_{m\acute{a}x}/S$ e representa a densidade máxima de sítios ativos de adsorção por unidade de área superficial e S  a área superficial. Esta equação indica que a afinidade relativa do adsorvente pelos adsorbatos no é apenas diretamente proporcional  área de superfície (S), mas também  densidade máxima dos sítios ativos de adsorção ($Q_{m\acute{a}x}$) e da constante de equilíbrio de adsorção (K_L). Aqui, K_L reflete a força de afinidade do sıto (propriedade química) e $Q_{m\acute{a}x}$ reflete a densidade dos potenciais sítios de adsorção. Esses três fatores trabalham juntos para determinar a capacidade de adsorção (ZHOU; MA; SONG, 2009). A Figura 31 apresenta os valores do parâmetro ($K_L \cdot q_{m\acute{a}x}$) da isoterma de Langmuir para (a) ecat-R e (b) CA.

Os valores do parâmetro ($K_L \cdot q_{m\acute{a}x}$) da isoterma de Langmuir indicam que a afinidade adsortiva do ecat-R segue a ordem: QUI > IND > DBT. A afinidade adsortiva do CA segue a ordem: QUI > DBT > IND.

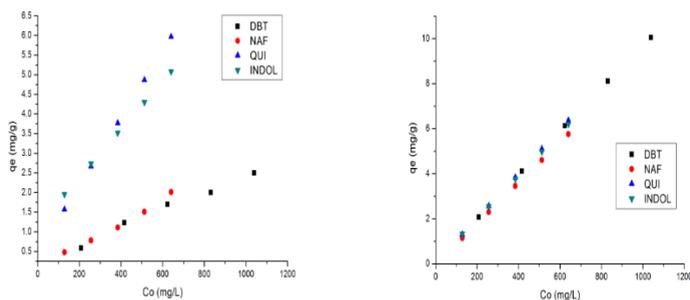
Figura 31 – Valores do parâmetro ($K_L \cdot q_{m\acute{a}x}$) da isoterma de Langmuir para (a) ecat-R e (b) CA.



Fonte: Autora, 2017.

As isotermas são capazes de correlacionar a associação entre C_{eq} (mg/L) e q_{eq} (mg/g). Entretanto, outra relação possível de se obter é entre C_o (mg/L) e q_{eq} (mg/g), e com isso avaliar o efeito da concentração inicial de adsorbato na adsorção. A Figura 32 ilustra esta correlação entre C_o (mg/L) e q_{eq} (mg/g) para o ecat-R (a) e CA (b).

Figura 32 - Efeito da concentração inicial nas isotermas de adsorção.



a) ecat-R

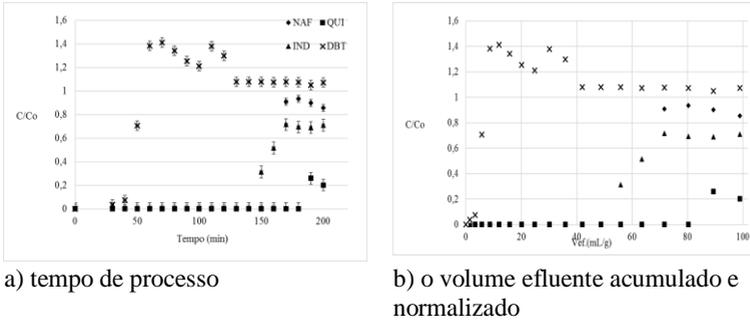
b) CA

Fonte: Autora, 2018.

A partir dos gráficos da Figura 32 é possível perceber que a inclinação das isotermas para o ecat-R reage de forma variada a depender do composto modelo estudado. É possível notar uma preferência do ecat-R com relação aos compostos nitrogenados, o que já foi constatado também pelas cinéticas e isotermas. No caso do CA, embora o DBT tenha alcançado valores maiores de q_{eq} , em concentrações menores do que 600 mg/L os valores de q_{eq} são parecidos para todos os compostos modelo estudados o que pode se traduzir em menor seletividade do CA para com estas espécies. É possível que em concentrações similares dos compostos estudados para o adsorvente CA, em uma situação em que todas as espécies se encontrem no diesel modelo, haja uma competição maior pelos sítios ativos em comparação a essa mesma condição para o ecat-R. Bu et al., (2011) também estudaram a adsorção de compostos sulfurados e aromáticos em carvão ativado e observaram que, por exemplo, um líquido orgânico contendo 400 ppm de contaminante oriundo de 4,6-DMDBT, fenantreno e antraceno apresentaram valores da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) de 88, 79 e 77 mg/g, respectivamente. Isso sugere que uma forte adsorção competitiva entre DBTs e fenantreno ou antraceno poderia ocorrer durante o processo de adsorção em condições reais. Com o intuito de confirmar os resultados de seletividade e afinidade para ecat-R realizou-se um teste de curva de ruptura com diesel modelo. O mesmo teste não foi feito para o CA, pois um ensaio muito parecido já foi desenvolvido por Schmitt, (2013) e os resultados são comparados a seguir. Outros trabalhos que também desenvolveram este estudo com carvão ativado também serão abordados.

As curvas de ruptura para diesel modelo contendo DBT, QUI, IND e NAF estão representadas na Figura 33 apresentadas em função do a) tempo de processo e para b) o volume efluente acumulado e normalizado. As curvas foram obtidas a $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 0,5\text{ mL/min}$, $L = 10\text{ cm}$, $Di = 1,6\text{ cm}$. As concentrações dos compostos modelo estão descritas na seção *Curvas de Ruptura com Diesel modelo*.

Figura 33 - Curvas de ruptura para diesel modelo contendo DBT, QUI, IND e NAF.



O primeiro composto a atingir o ponto de ruptura ($C/Co = 0,08$) foi o DBT com uma quantidade de efluente acumulado e normalizado de 4 g do combustível tratado por grama de adsorvente (g-C/g-A). O segundo composto a atingir o ponto de ruptura foi o IND com uma quantidade de efluente de 49 g-C/g-A. O terceiro composto a atingir o ponto de ruptura foi o NAF com uma quantidade de efluente de 64 g-C/g-A. O quarto e último composto a atingir o ponto de ruptura foi a QUI para uma quantidade de efluente de 80 g-C/g-A. A quantidade de combustível tratado correspondente ao ponto de saturação foi de 6, 63, 71 para DBT, IND e NAF, respectivamente. A QUI não atingiu a saturação para o tempo de experimento. Após o ponto de saturação, o valor de C/Co para DBT subiu acentuadamente até $C/Co = 1,4$, diminuindo até $C/Co = 1,2$ e aumentando novamente até $C/Co = 1,4$. Após este momento a relação C/Co estabilizou-se em torno de 1,0. De acordo com a curva de ruptura, a afinidade relativa de adsorção diminui na seguinte ordem: QUI > NAF > IND > DBT. Os valores do parâmetro ($K_L \cdot q_{máx}$) da isoterma de Langmuir para ecat-R indicaram que a afinidade relativa seguia a ordem: QUI > IND > DBT. Os resultados concordam na previsão do grau de afinidade para os compostos QUI, IND e DBT. Ainda foi possível prever a afinidade do NAF utilizando a curva de ruptura, pois devido à forma de

sua isoterma o modelo de Langmuir não se ajustou bem aos dados e por isso o parâmetro $K_L \cdot q_{máx}$ não foi determinado para este composto.

Num primeiro momento o DBT ocupa os sítios ativos potencialmente disponíveis, mas a adsorção de DBT é, em parte, reversível, logo o DBT apresenta menos afinidade de adsorção que os demais, o que resulta na “substituição” parcial do DBT pelos demais compostos na superfície do ecat-R e que justifica observar C/C_o maior que um. Do ponto de vista cinético, os compostos que apresentam taxa de adsorção inicial menor acabam se mantendo por menos tempo na região de ruptura ($C/C_o < 0,1$). Segundo o modelo de pseudo 2ª ordem estudado, as taxas de adsorção inicial seguem a ordem: NAF>IND>QUI>DBT. Por isso, os compostos nitrogenados e o naftaleno se mantêm por mais tempo na região de ruptura.

Os tempos e volumes efluentes acumulados e normalizados, de ruptura e saturação, estão descritos na Tabela 18. A densidade de empacotamento e porosidade do leito neste ensaio foram de: 0,52 g/cm³ e 0,67, respectivamente.

Tabela 18 - Parâmetros operacionais da coluna utilizando diesel modelo.

	$t_{rup} (min)$	$V_{ef(rup)} (mL/g)$	$t_{sat} (min)$	$V_{ef(sat)} (ml/g)$
DBT	40	4	50	6
QUI	180	80	-	-
IND	140	49	170	63
NAF	160	64	180	71

Fonte: Autora, 2018.

KIM et al., (2006) estudaram a curva de ruptura para seis compostos: Naftaleno, 1-Metil Naftaleno, 4,6-DMDBT, DBT, quinolina e indol, sobre Ni/SiO₂-Al₂O₃ à 25 °C. Os dois primeiros compostos a atingirem o ponto de ruptura foram Naftaleno e 1-Metil Naftaleno, com quase a mesma quantidade de combustível tratado, 1,6 g do combustível tratado por grama de adsorvente (g-C/g-A). O terceiro, quarto, quinto e sexto composto a atingir o ponto de ruptura foram 4,6-DMDBT, DBT, quinolina e indol, com a quantidade combustível tratado de 3,2; 4,9; 10 e 15,5 g-C/g-A, respectivamente. Com exceção da quinolina e do indol, todos os outros compostos atingiram $C/C_o > 1$. Também foram estudados dois outros adsorventes: carvão ativado e alumina ativada. As seletividades seguiram a ordem: Naftaleno < 1-Metil Naftaleno < 4,6-DMDBT < DBT < quinolina < indol, para o carvão ativado e Naftaleno \cong 1-Metil Naftaleno < 4,6-DMDBT \cong DBT \cong indol < quinolina, para a alumina ativada.

Bu et al., (2011) ao realizarem a adsorção em leito fixo de uma carga sintética contendo naftaleno e 4,6-DMDBT observaram que a concentração de naftaleno, após passar pelo ponto de saturação ($C/C_0 = 1$), tornou-se maior do que a concentração de alimentação do diesel modelo atingindo $C/C_0 \sim 1,2$. Após este momento o valor de C/C_0 diminuiu naturalmente e retornou à concentração original. Os autores interpretaram que a adsorção do naftaleno é, em parte, reversível: O naftaleno apresenta menos afinidade de adsorção que o 4,6-DMDBT, o que resulta na “substituição” parcial do naftaleno na superfície do carvão ativado.

WEN et al., (2010) estudaram as curvas de ruptura de vários compostos sobre carvão ativado. O naftaleno foi um composto modelo para aromáticos. Pouco naftaleno foi adsorvido, indicando que o carvão ativado possui uma boa seletividade para compostos de enxofre e nitrogênio. Também foi mostrado que não houve ponto de ruptura para o DBT. Isso pode ocorrer porque a taxa de adsorção de DBT é muito mais lenta do que as taxas de adsorção de compostos nitrogenados, o que sugere ainda que o carvão ativado favorece a adsorção de compostos nitrogenados.

Schmitt, (2013) realizou a adsorção em leito fixo utilizando um diesel modelo composto por n-decano, benzotiofeno e quinolina. O adsorvente estudado foi um carvão ativado, o mesmo utilizado neste estudo, e as curvas foram obtidas a $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $Q = 1\text{ mL/min}$, $L = 10\text{ cm}$, $D_i = 1,1\text{ cm}$. A carga sintética apresentava uma concentração de enxofre $[S]_i = 251,0\text{ ppm}$ e de nitrogênio $[N]_i = 165,0\text{ ppm}$. Os tempos de ruptura para benzotiofeno e quinolina foram de 30 e 50 min, respectivamente. A autora observou que a concentração de saída de enxofre apresentou-se levemente superior à concentração da carga sintética original após a saturação.

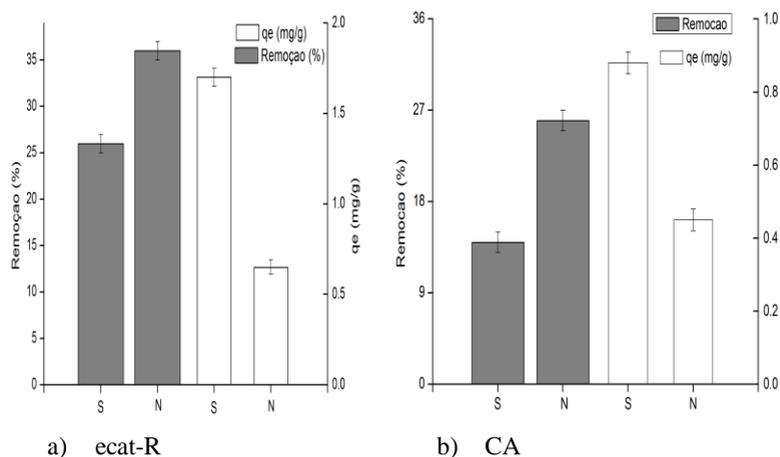
De forma geral, os estudos acima relatam que carvão ativado possui maior afinidade relativa por compostos nitrogenados, sulfurados e aromáticos, nesta ordem. E em todos os estudos relatados observou-se também competição pelos sítios ativos do adsorvente, assim como observou-se para ecat-R. No entanto, ecat-R apresentou boa seletividade para aromáticos. Do ponto de vista do funcionamento do motor diesel, não é interessante uma alta concentração de aromáticos, pois prejudica a autoignição devido à estabilidade destes compostos em altas temperaturas. Nesse aspecto, ecat-R pode ser usado como um adsorvente altamente específico para o óleo diesel.

4.6 REGENERAÇÃO

4.6.1 1º ciclo de adsorção com Diesel Real

Os resultados de q_e (mg/g) e os valores percentuais de remoção de diesel real são apresentados na Figura 34. O ecat-R apresentou maior capacidade de remoção de compostos nitrogenados (36%) do que os compostos sulfurados (26%). Assim como ecat-R, CA apresentou maior capacidade de remoção de compostos nitrogenados (25%) do que os compostos sulfurados (14%). Mas as capacidades de remoção do CA foram menores se comparadas ao ecat-R. Este resultado pode estar relacionado à complexidade da composição do diesel real, pois a concorrência pelos sítios ativos dos adsorventes não ocorre apenas entre os compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel, mas também entre aromáticos e a própria fração de hidrocarbonetos (AL-GHOUTI; AL-DEGS; KHALILI, 2010; CERÁVOLO, 2012; KIM et al., 2006). E como dito anteriormente, a afinidade relativa do adsorvente pelos adsorbatos não é apenas diretamente proporcional à área de superfície, mas também à densidade máxima dos sítios ativos de adsorção e da constante de equilíbrio de adsorção. Embora, ecat-R tenha menor área de superfície do que o CA, e que para diesel modelo isso tenha resultado em uma maior capacidade de adsorção para sulfurados pelo CA. Em diesel real, o efeito da área de superfície torna-se menos influente, devido à complexidade do sistema, e a seletividade dos sítios torna-se mais importante. Isto é um indicativo de que os sítios ativos de adsorção do ecat-R são mais seletivos.

Figura 34 – Capacidade adsortiva e remoção de enxofre e nitrogênio utilizando diesel real.



Fonte: Autora, 2018.

Os testes de regeneração não foram feitos para o CA, pois estes ensaios foram realizados por Schmitt, (2013) e os resultados serão discutidos a seguir.

4.6.2 1º Ciclo de regeneração

Após a 1º ciclo de adsorção com diesel real, regeneração com solvente e 2º ciclo de adsorção, as taxas de recuperação de capacidade de adsorção foram calculadas de acordo com a Equação 54 são mostradas na Tabela 19. As adsorções consecutivas sem regeneração apresentaram a menor recuperação, indicando que a lavagem com solvente é um passo importante nos ciclos de adsorção (SCHMITT et al., 2017).

Tabela 19 - Recuperação da capacidade de adsorção após 1º ciclo de regeneração.

Solvente	Recuperação (%)	
	Enxofre	Nitrogênio
Sem extração	4,38±0,49	5,32±0,42
Etanol	80,84±1,42	69,03±1,82
Acetona	46,41±0,49	61,78±0,49
Benzeno	42,46±1,03	55,42±0,10
Tolueno	67,03±0,45	51,53±2,02

Fonte: Autora, 2018.

Para compostos de enxofre e nitrogênio, o etanol alcançou o melhor desempenho. Por esse motivo, os testes subsequentes foram realizados com etanol. Dessorção com aromáticos seria menos recomendada também devido aos resultados apresentados na coluna de adsorção com diesel sintético (menor reversibilidade). Zhang; Song, (2012) estudaram as curvas de ruptura para o diesel comercial sobre o Ti-HMS fresco e regenerado a 15 °C. O adsorvente foi regenerado por lavagem com etanol à temperatura ambiente e secagem a 100 °C.

4.6.3 Ciclos de Adsorção-Dessorção para Etanol

Após a definição do solvente, foram realizados quatro ciclos (adsorção - regeneração - nova adsorção). A taxa de recuperação (Equação 54) ao longo de vários ciclos é mostrada na Tabela 20.

Tabela 20 - Recuperação da capacidade de adsorção ao longo dos ciclos.

	Recuperação (%)	
	Enxofre	Nitrogênio
Ciclo 1	80,84±1,42	69,03±1,82
Ciclo 2	78,65±4,97	62,53±2,02
Ciclo 3	77,05±0,70	48,00±0,70
Ciclo 4	75,75±2,00	44,45±1,40

Fonte: Autora, 2018.

A taxa de recuperação ao longo de vários ciclos é superior para os compostos de enxofre. Após todos os ciclos, o ecat-R exibiu redução de 5,09% na recuperação de enxofre e redução de 24,58% na recuperação de nitrogênio. Os resultados obtidos para regeneração ao longo dos ciclos com diesel real concordam com o mecanismo de adsorção previsto pela curva de ruptura utilizando diesel modelo. A recuperação da capacidade de adsorção de enxofre é maior devido à reversibilidade do processo.

Schmitt et al., (2017) estudaram a regeneração de carvão ativado com tolueno em sua forma original (CA) e com cobre impregnado ($\text{Cu}^{\text{II}}/\text{CA}$). Após quatro ciclos, CA apresentou redução de 12% na recuperação de enxofre e redução de 6,5% na recuperação de compostos nitrogenados. No caso do $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{CA}$, a redução total foi de 29,6% para o enxofre e de 11,4% para a recuperação dos compostos nitrogenados. Este resultado foi atribuído à deposição de substâncias nos adsorventes, bem como à lixiviação do cobre ao longo de vários ciclos, afetando desempenho subsequente (GUO et al., 2011; SCHMITT et al., 2017).

Embora a remoção de compostos nitrogenados diminua ao longo de vários ciclos, a redução ainda é comparada a outros adsorventes da literatura. Os resultados deste trabalho são muito promissores, porque uma taxa de recuperação satisfatória foi alcançada para os compostos de enxofre e nitrogênio. Esse comportamento indica que o adsorvente pode ser usado com sucesso pelo menos quatro vezes.

Todavia o mecanismo de adsorção previsto pelas isotermas, cinéticas e curvas de ruptura forneçam menor quantidade de enxofre adsorvido, o comportamento da regeneração no diesel real prediz uma recuperação ótima do enxofre ao longo dos ciclos. Estes resultados mostram que o ecat-R é um adsorvente versátil. Pode ser usado antes do HDT para remover compostos nitrogenados e aromáticos, e, pode ser usado também após o HDT devido a um potencial resultado de reutilização durante os ciclos de remoção de enxofre.

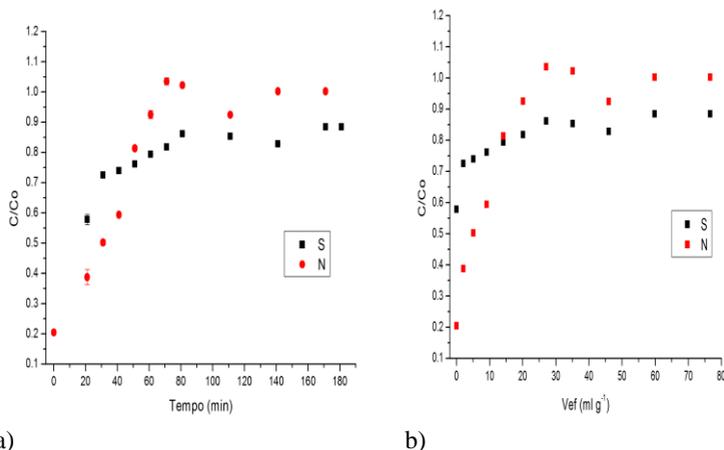
4.7 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

4.7.1 Curvas de Ruptura em Leito Fixo para diesel real

Conforme os objetivos descritos neste trabalho, as curvas de ruptura em leito fixo são apresentadas somente para o adsorvente ecat-R. A parte do estudo que compreende as curvas de ruptura com CA já foi extensivamente estudada em trabalhos anteriores (MARIATH, 2013; PEREIRA, 2015; SCHMITT, 2013).

As curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio estão representadas na Figura 35. As curvas foram obtidas a $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 1\text{ mL/min}$, $L = 10\text{ cm}$, $Di = 1,6\text{ cm}$.

Figura 35 - Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio utilizando diesel real ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 1\text{ mL/min}$, $L = 10\text{ cm}$, $Di = 1,6\text{ cm}$).



Fonte: Autora, 2018.

As curvas foram apresentadas em função do a) tempo de processo e para b) o volume efluente acumulado e normalizado. As curvas apresentaram uma ZTM mais alongada. Quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada, à medida que a resistência à transferência de massa diminui e o sistema se aproxima da idealidade. Em um sistema real, leva um tempo para que a ZTM se estabeleça. Isso se deve à resistência à transferência de massa existente, devido ao filme líquido situado nas vizinhanças da partícula, a vazão do líquido, a temperatura, dentre outros fatores (NASCIMENTO et al., 2014, NAJA; VOLESKY, 2006).

Os tempos e volumes efluentes acumulados e normalizados, de ruptura e saturação, estão descritos na Tabela 21. A densidade de empacotamento e porosidade do leito neste ensaio foram de: $0,51\text{ g/cm}^3$ e $0,68$, respectivamente.

Tabela 21 - Parâmetros operacionais da coluna, teste 1.

	$t_{rup}\text{ (min)}$	$V_{ef}^{(rup)}\text{ (mL/g)}$	$t_{sat}\text{ (min)}$	$V_{ef}^{(sat)}\text{ (mL/g)}$
Enxofre	21	2,06	171	76,65
Nitrogênio	21	2,06	74	29,3

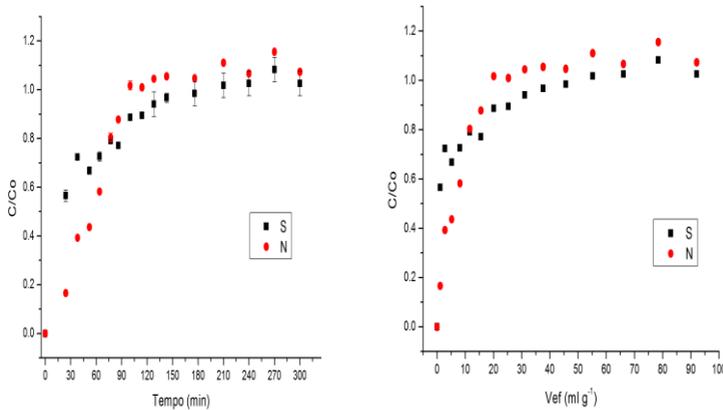
Fonte: Autora, 2018.

Ainda analisando a Figura 35 e a Tabela 21, o nitrogênio alcançou a saturação ($C/C_0 = 0,95$), mas para o enxofre o maior valor obtido foi de $C/C_0 = 0,88$. Para o enxofre seria necessário mais tempo para o processo se desenvolver. Os valores de C/C_0 iniciais foram de 0,20 e 0,57 para nitrogênio e enxofre, respectivamente.

MUZIC; SERTIC-BIONDA; ADZAMIC, (2011) ao realizarem a adsorção de enxofre em um óleo diesel comercial com 15 ppm de enxofre, consideraram como ruptura o ponto no qual $C/C_0 = 0,47$, ou seja, com uma concentração de saída igual a 7 ppm. O adsorvente avaliado era um carvão ativado comercial. Com base no trabalho de MUZIC; SERTIC-BIONDA; ADZAMIC, (2011) e devido à variação da concentração de saída do óleo diesel para os diferentes comprimentos de leito e vazões de efluente, a ruptura foi definida quando $C/C_0 = 0,2$ e 0,57, para nitrogênio e enxofre, respectivamente.

Com o intuito de se avaliar o efeito da vazão na dinâmica de leito fixo testou-se uma vazão menor ($Q = 0,5$ ml/min). As curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio utilizando diesel real e o adsorvente ecat-R estão representadas na Figura 36. As curvas foram obtidas a $T = 40$ °C, $Q = 0,5$ mL/min, $L = 11$ cm, $Di = 1,6$ cm. As curvas foram apresentadas em função do a) tempo de processo e para b) o volume efluente acumulado e normalizado.

Figura 36 - Curvas de ruptura para enxofre e nitrogênio utilizando diesel real ($T = 40$ °C, $Q = 0,5$ mL/min, $L = 11$ cm, $Di = 1,6$ cm).



a)

b)

Fonte: Autora, 2018.

Os tempos e volumes efluentes acumulados e normalizados, de ruptura e saturação, estão descritos na Tabela 22. A densidade de empacotamento e porosidade do leito neste ensaio foram de: 0,49 g/cm³ e 0,69, respectivamente.

Tabela 22 - Parâmetros operacionais da coluna, teste 2.

	t_{rup} (min)	$V_{ef}^{(rup)}$ (mL/g)	t_{sat} (min)	$V_{ef}^{(sat)}$ (mL/g)
Enxofre	24	1,09	133	34,35
Nitrogênio	27	1,39	94	18,13

Fonte: Autora, 2018.

Ainda analisando a Figura 36 e a Tabela 22, o nitrogênio e o enxofre alcançaram a saturação ($C/C_0 = 0,95$). Os valores de C/C_0 iniciais foram de 0,16 e 0,56 para nitrogênio e enxofre, respectivamente. O aumento mesmo que pequeno do comprimento da coluna bem como a redução da vazão de efluente aumentaram o tempo de ruptura das colunas e reduziram o valor de C/C_0 inicial em comparação à coluna anterior. Outros autores em seus trabalhos também encontraram essas tendências ao manipular os parâmetros de operação da coluna (MUZIC; GOMZI; BIONDA, 2010; MUZIC; SERTIC-BIONDA; ADZAMIC, 2011).

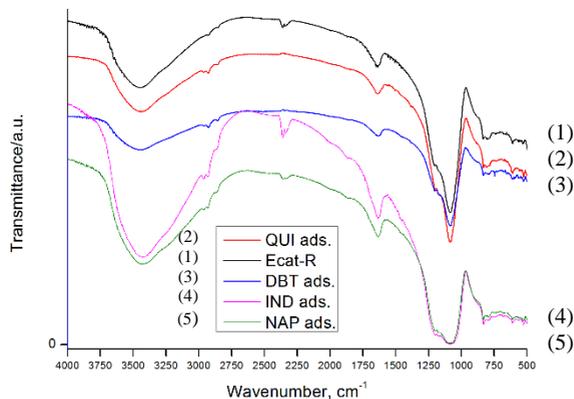
Nos dois testes realizados depois de passar pelo ponto de saturação ($C/C_0 = 1$), a concentração de saída de nitrogênio é maior do que a concentração original no diesel real ($C/C_0 > 1$), como mostram claramente as Figuras 35 e 36. Então, a concentração de nitrogênio diminui gradualmente de volta para a configuração inicial, enquanto a concentração de enxofre aumenta para $C/C_0 = 1$. É possível que (1) a adsorção de N é pelo menos parcialmente reversível; (2) N tem afinidade adsorptiva inferior a enxofre, o que resulta em um deslocamento parcial de N (KIM et al., 2006). O pico de nitrogênio (com C/C_0 maior que 1) mostra que a adsorção de nitrogênio é preferencial e, com o tempo, começa a desorver o nitrogênio para dar lugar ao enxofre. Entretanto, neste caso, não é possível quantificar no diesel real o teor de aromáticos, que provavelmente estão influenciando no comportamento destas curvas de ruptura. Por isso, o mecanismo de adsorção foi descrito com base na curva de ruptura para diesel modelo.

4.8 FTIR

A Figura 37 mostra os espectros de infravermelho do ecat-R antes e depois dos processos de adsorção de DBT, QUI, IND e NAP utilizando

diesel modelo preparados com a concentração inicial descrita na Tabela 1.

Figura 37 – Espectros de infravermelho antes e depois do processo de adsorção de DBT, QUI, IND e NAF.



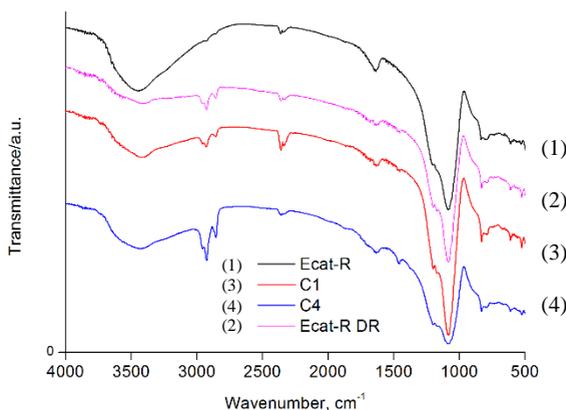
Fonte: Autora, 2018.

As bandas de absorção na faixa de 3000 a 3600 cm^{-1} foram atribuídas à vibração de alongamento dos grupos hidroxila O-H que participam de pontes de hidrogênio ou à adsorção de água pelo ecat-R (WEN et al., 2010). Novas vibrações entre 2950 e 2800 cm^{-1} apareceram após a adsorção devido ao alongamento assimétrico dos grupos CH_2 e CH_3 do solvente n-decano (WEN et al., 2010). Um novo pico apareceu na banda de adsorção a 746 cm^{-1} ; isso foi atribuído à ligação C-S do anel tiofeno do DBT (WEN et al., 2010). As bandas na faixa de 1500 a 1600 cm^{-1} apareceram principalmente devido à ligação C-N dos nitrogenados (WEN et al., 2010). A banda de adsorção aparecendo em 1086 cm^{-1} foi atribuída à vibração de alongamento assimétrica T-O do tetraedro TO_4 , onde T pode ser um átomo de Al ou Si (ELAIPOULOS, 2008; MAHMOUDI; FALAMAKI, 2016). A banda a 791 cm^{-1} está relacionada à vibração de alongamento dos grupos O – T – O, onde T é um átomo de Al ou Si (ELAIPOULOS, 2008; MAHMOUDI; FALAMAKI, 2016). A banda em aproximadamente 2350 cm^{-1} é referente à adsorção de CO_2 . A banda na faixa de 1800 cm^{-1} refere-se à estrutura da zeólita e foi observada em outros trabalhos (MAHMOUDI; FALAMAKI, 2016; MORADI; KARIMZADEH; MOOSAVI, 2018). As bandas dos nitrogenados (1500

a 1600 cm^{-1}) podem se confundir com as dos aromáticos que aparecem em de 1400 a 1600 cm^{-1} também (QIN et al., 2014).

A Figura 38 mostra os espectros de infravermelho do ecat-R antes e após o processo de adsorção com diesel real (ecat-R-diesel real), e, após os ciclos de regeneração 1 e 4 (ecat-R-C1 e ecat-R-C4).

Figura 38 - Espectros de infravermelho antes e depois do processo de adsorção com diesel real e para os ciclos de regeneração 1 e 4.



Fonte: Autora, 2018.

As bandas de absorção na faixa de 3000 a 3600 cm^{-1} foram atribuídas à vibração de alongamento dos grupos hidroxila O-H que participam de pontes de hidrogênio ou à adsorção de água pelo ecat-R (OLIVEIRA et al., 2018). A banda de adsorção aparecendo em 1086 cm^{-1} foi atribuída à vibração de alongamento assimétrica T-O do tetraedro TO_4 , onde T pode ser um átomo de Al ou Si (ELAIOPOULOS, 2008; MAHMOUDI; FALAMAKI, 2016). A banda a 791 cm^{-1} está relacionada à vibração de alongamento dos grupos O – T – O, onde T é um átomo de Al ou Si (ELAIOPOULOS, 2008; MAHMOUDI; FALAMAKI, 2016). Novas vibrações entre 2950 e 2800 cm^{-1} surgiram após a adsorção devido ao alongamento assimétrico dos grupos CH_2 e CH_3 de acordo com WEN et al., (2010). A intensidade deste pico aumenta ao longo dos ciclos de regeneração. A banda de absorção a 746 cm^{-1} foi atribuída à ligação C-S do anel tiofeno (WEN et al., 2010) e a intensidade desta banda não aumentou ao longo dos ciclos de regeneração. As bandas na faixa de 1500 a 1600 cm^{-1} apareceram principalmente devido à ligação C-N (WEN et

al., 2010) e a intensidade deste pico aumenta ao longo dos ciclos de regeneração. A banda em aproximadamente 2350 cm^{-1} é referente à adsorção de CO_2 .

Os espectros da Figura 38 concordam com os resultados da recuperação da capacidade de adsorção ao longo dos ciclos de regeneração. Observou-se menor capacidade de recuperação para o nitrogênio, o que indica que os compostos ficaram adsorvidos no ecat-R, e por isso, a intensidade da banda destes compostos aumentou ao longo dos ciclos. Enquanto que a maior capacidade de recuperação do enxofre, apresentou-se sob a forma de manutenção da intensidade da banda destes compostos ao longo dos ciclos.

4.9 MODELOS DE ADSORÇÃO PARA COLUNA EM LEITO FIXO

Como descrito na revisão bibliográfica o código computacional utilizado no presente estudo foi elaborado durante o mestrado de Carneiro, (2014).

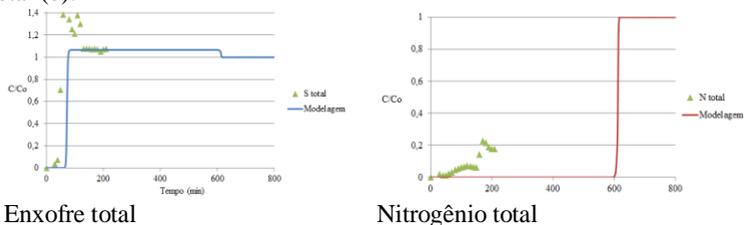
Para a validação da metodologia numérica empregada foi realizada uma simulação utilizando os dados da curva de ruptura obtida experimentalmente utilizando diesel modelo. A modelagem matemática foi descrita em função da remoção de enxofre total e nitrogênio total.

Os modelos matemáticos que possuem soluções analíticas foram utilizados para modelar as curvas de ruptura obtidas com diesel real.

4.9.1 Modelagem Matemática da Curva de Ruptura utilizando Diesel Modelo

O resultado do ajuste do modelo para a adsorção de enxofre total (a) e nitrogênio total (b) utilizando a isoterma competitiva de Langmuir é mostrado na Figura 39.

Figura 39 - Resultado do ajuste da curva de ruptura para enxofre (a) e nitrogênio total (b).



Fonte: Autora, 2018.

Analisando a Figura 39 (a) e (b) observa-se que o tempo de ruptura ($C/C_0 = 0,07$) para os dados experimentais foi de 40 e 160 min, para enxofre e nitrogênio, respectivamente. O tempo de ruptura obtido pela modelagem foi de 69 min, para enxofre e de 600 min, para nitrogênio. Carneiro, (2014) também observou que o tempo de ruptura resultante do ajuste para o composto sulfurado se distanciava do dado experimental. O tempo experimental obtido foi de 30 min enquanto que para o modelo foi de 16 min. Com relação à modelagem para o nitrogênio o resultado foi muito importante, porque permitiu prever o tempo de ruptura da coluna, já que durante o tempo do experimento (200 min) não foi possível obter a região de ruptura completa. Vários estudos relataram o fato de compostos nitrogenados se manterem por mais tempo na região de ruptura do que compostos sulfurados devido à sua afinidade relativa elevando bastante o tempo de finalização dos ensaios (KIM et al., 2006; MARIATH, 2013; PEREIRA, 2015; SCHMITT, 2013; WEN et al., 2010).

Carneiro, (2014) utilizou os dados de equilíbrio para o benzotiofeno obtidos por Cerávolo, (2012), e a curva de ruptura bicomponente para benzotiofeno e quinolina obtida por Schmitt, (2013) para simulação numérica com CA em seu trabalho. Devido à ausência de dados experimentais de equilíbrio bicomponente ou para os componentes sozinhos, os parâmetros da isoterma bicomponente competitiva de Langmuir foram ajustados com a utilização do método de Levenberg Marquardt de minimização da soma dos quadrados dos erros. A modelagem da adsorção bicomponente adotada permitiu reproduzir muito bem o comportamento dos dados experimentais. Este modelo, entretanto, não permitiu prever a competição pelos sítios de adsorção no ecat-R, já que no diesel modelo continha além de dois compostos nitrogenados, aromáticos também. E o modelo desenvolvido por Carneiro, (2014)

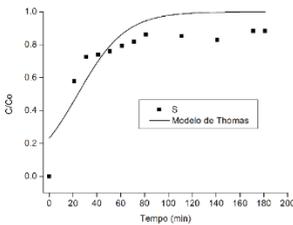
considerava apenas um composto sulfurado e um nitrogenado. O fato do modelo não descrever adequadamente a curva de ruptura com ecat-R é um indicativo de que realmente os compostos aromáticos interferem no mecanismo de adsorção. Entretanto, este resultado não prejudica o entendimento do processo que já foi detalhadamente explicado na seção de MECANISMO DE ADSORÇÃO.

4.9.2 Modelagem Matemática da Curva de Ruptura utilizando Diesel Real

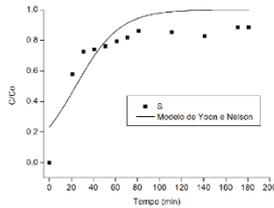
As Figuras 40 e 41 mostram os resultados obtidos pelos ajustes dos modelos de Thomas e Yoon & Nelson juntamente com os dados experimentais para as curvas de ruptura de enxofre e nitrogênio em diesel real.

Figura 40 – Curvas para Modelo de Thomas e Yoon & Nelson e pontos experimentais para curva de ruptura do enxofre em diesel real.

a)



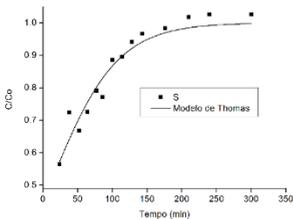
b)



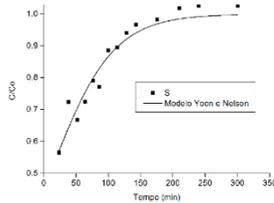
Modelo de Thomas para Enxofre:
Teste 1^a

Modelo de Yoon & Nelson para
Enxofre: Teste 1^a

c)



d)



Modelo de Thomas para Enxofre:
Teste 2^b

Modelo de Yoon & Nelson para
Enxofre Teste 2^b

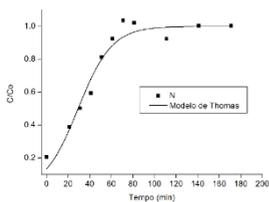
^aTeste 1: T = 40 °C, Q = 1 mL/min, L = 10 cm, Di = 1,6 cm.

^bTeste 2: T = 40 °C, Q = 0,5 mL/min, L = 11 cm, Di = 1,6 cm.

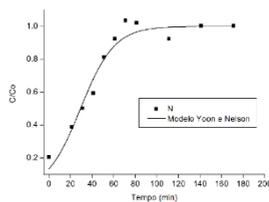
Fonte: Autora, 2018.

Figura 41 – Curvas para Modelo de Thomas e Yoon & Nelson e pontos experimentais para curva de ruptura do nitrogênio em diesel real.

a)

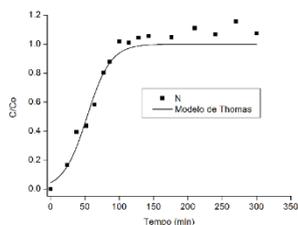


b)



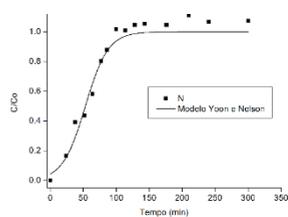
Modelo de Thomas para Nitrogênio: Teste 1^a

c)



Modelo de Yoon & Nelson para Nitrogênio: Teste 1^a

d)



Modelo de Thomas para Nitrogênio: Teste 2^b

Modelo de Yoon & Nelson para Nitrogênio: Teste 2^b

^aTeste 1: T = 40 °C, Q = 1 mL/min, L = 10 cm, Di = 1,6 cm.

^bTeste 2: T = 40 °C, Q = 0,5 mL/min, L = 11 cm, Di = 1,6 cm.

Fonte: Autora, 2018.

A Tabela 23 mostra os parâmetros ajustados dos modelos de Thomas e de Yoon-Nelson para curvas de ruptura de enxofre e nitrogênio em diesel real.

Tabela 23 - Parâmetros ajustados dos modelos de Thomas e de Yoon-Nelson para curvas de ruptura de enxofre e nitrogênio em diesel real.

	Nitrogênio			Enxofre		
	Teste 2 ^b	Teste 1 ^a	Teste 1 ^a	Teste 2 ^b	Teste 1 ^a	Teste 1 ^a
$k_{TH} (mL/min)$	3,37E-4	3,71E-4	8,0E-5	3,34E-5	8,0E-5	8,0E-5
$q_o (mg/g)$	493,04	415,03	1494,13	283,75	1494,13	1494,13
R^2	0,9568	0,9567	0,6948	0,9205	0,6948	0,6948
$k_{YN} (min^{-1})$	0,0580	0,0638	0,0500	0,0208	0,0500	0,0500
$\tau_{YN} (min)$	53	29	24	10	24	24
R^2	0,9568	0,9567	0,6948	0,9205	0,6948	0,6948

^aTeste 1: T = 40 °C, Q = 1 mL/min, L = 10 cm, Di = 1,6 cm.

^bTeste 2: T = 40 °C, Q = 0,5 mL/min, L = 11 cm, Di = 1,6 cm.

Fonte: Autora, 2018.

Analisando a Figura 40 e Tabela 23 observa-se, para o teste 1, que os dois modelos testados não se ajustaram bem aos dados experimentais para a curva de ruptura do enxofre $R^2 = 0,6948$. No modelo de Thomas, devido ao fato de não se ter obtido a curva de ruptura completa (até $C/C_0 = 1$), a capacidade máxima de adsorção obtida foi muito alta e está em desacordo com o teste 2, onde o ajuste foi melhor. Pelo mesmo motivo os parâmetros do modelo de Yoon & Nelson também não descrevem o comportamento real da curva. No teste 2, como a curva de ruptura completa foi obtida, o ajuste foi melhor para os dois modelos ($R^2 = 0,9205$) e os parâmetros ajustados condizem com os dados experimentais.

Na Figura 41 e Tabela 23 observa-se, para o nitrogênio, que os dois modelos testados se ajustaram bem aos dados experimentais. Para o modelo de Thomas quando a vazão aumentou de 0,5 para 1 mL/min, o valor de k_{TH} aumentou e o valor de q_0 diminuiu. Para o modelo de Yoon & Nelson, a constante de velocidade k_{YN} aumentou e o tempo (τ_{YN}) para que 50% da adsorção ocorra diminuiu com o aumento da vazão. Aksu; Gönen,(2004) estudaram a adsorção de fenol em lodo ativado e imobilizado. Os pesquisadores avaliaram vários modelos, dentre eles os modelos de Thomas e Yoon & Nelson, para prever o comportamento das curvas de ruptura. Foi observada a mesma tendência nos parâmetros ajustados do modelo variando a vazão de alimentação.

Estes modelos não permitem prever a competição pelos sítios de adsorção, porém oferecem boas aproximações de parâmetros de operação que são muito úteis no projeto das colunas de adsorção em leito fixo.

5 CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES PARCIAIS

5.1.1 ecat-R

- As caracterizações de TGA/DTA, FRX, DRX e MEV do ecat-R mostraram que o tratamento eletrocinético com ácido sulfúrico 1 M não danificou a estrutura do material.
- O ecat-R exibiu uma relação molar Si/Al de 2,23, conforme determinado a partir da análise FRX, sendo este valor semelhante ao de uma zeólita nova.
- As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do ecat-R foram classificadas como tipo II com histerese tipo H3.
- Os resultados de caracterização foram muito favoráveis aos processos de adsorção de enxofre e nitrogênio estudados.
- Testes de adsorção em batelada foram feitos utilizando diesel modelo e os resultados analisados indicaram que o ecat-R possui isotermas favoráveis para os compostos modelo estudados: DBT, QUI e IND e uma isoterma menos favorável para NAF. Este resultado mostrou-se bastante interessante do ponto de vista da seletividade do adsorvente.
- O efeito do tempo de contato foi estudado utilizando cinéticas de adsorção e, com base nos ajustes dos modelos, os coeficientes de correlação (R²) foram ligeiramente maiores para o modelo de pseudo 2^a ordem em relação ao de pseudo 1^a ordem. O processo atingiu rapidamente o equilíbrio em aproximadamente 2 h.
- No modelo de difusão intrapartícula, as constantes de ajuste C1 para todos os compostos modelo estudados são diferentes de zero. Dessa forma, o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme. Para um mesmo composto modelo, observa-se uma redução na constante de difusão k_{in} conforme as etapas de adsorção avançam. Este efeito indica a diminuição da difusão até alcançar o equilíbrio.
- O efeito da concentração inicial de adsorbato foi estudado utilizando isotermas e o ecat-R apresentou altas capacidades de adsorção de dibenzotiofeno (2,8 mg S/g), quinolina (6,3 mg N/g) e indol (5,3 mg N/g). A isoterma do naftaleno foi menos favorável (2 mg/g). O modelo de Langmuir se mostrou melhor para prever o comportamento do ecat-R na presença dos compostos modelo QUI e IND. No caso do DBT o melhor modelo foi o de Langmuir-Freundlich. Para o composto naftaleno,

o modelo de Freundlich descreveu melhor a adsorção devido à forma da isoterma.

- O efeito da temperatura na análise cinética determinou que as energias de ativação para adsorção de DBT, QUI, IND e NAF foram 3,4; 2,9; 6,5 e 5,3 kJ/mol, respectivamente.
- A análise dos parâmetros termodinâmicos do ecat-R permitiu caracterizar as adsorções dos compostos modelo estudados como exotérmicas, favoráveis e espontâneas. Estimou-se também que o processo de adsorção de DBT, QUI, IND e NAF por ecat-R possa envolver uma adsorção física.
- O estudo do mecanismo de adsorção mostrou que a afinidade relativa de adsorção diminui na seguinte ordem: QUI > NAF > IND > DBT.
- A adsorção do DBT, em coluna de leito fixo empregando diesel modelo, mostrou-se parcialmente reversível. Houve competição pelos sítios ativos entre os compostos.
- A remoção alcançada, no 1º ciclo de adsorção, para os ensaios em batelada com diesel real foi de 26% para o enxofre, e 36% para o nitrogênio, com ecat-R.
- Os ensaios de regeneração com ecat-R mostraram que dos quatro solventes testados: acetona, benzeno, tolueno e etanol, o etanol foi o que apresentou melhor resultado. A taxa de recuperação ao longo de vários ciclos foi superior para os compostos de enxofre. Após todos os ciclos, o ecat-R exibiu redução de 5,09% na recuperação de enxofre e redução de 24,58% na recuperação de nitrogênio.
- A modelagem matemática da coluna de leito fixo com diesel modelo utilizando volumes finitos permitiu prever o tempo de ruptura para os compostos nitrogenados, pois não foi possível no tempo de experimento obter a região de ruptura completa.
- As soluções analíticas de Thomas e Yoon & Nelson, para coluna de leito fixo com diesel real, ofereceram boas aproximações de parâmetros de operação.

5.1.2 Carvão Ativado

- As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do CA foram classificadas como tipo II com histerese tipo H₃.
- Testes de adsorção em batelada foram feitos utilizando diesel modelo e os resultados analisados indicaram que o CA possui isotermas favoráveis para os compostos modelo estudados: DBT, QUI e IND e uma

isoterma menos favorável para NAF. Embora a isoterma tenha um formato menos favorável em valores absolutos, a capacidade de adsorção foi próxima.

- O efeito do tempo de contato foi estudado utilizando cinéticas de adsorção e, com base nos ajustes dos modelos, os coeficientes de correlação (R^2) foram ligeiramente maiores para o modelo de pseudo 2ª ordem em relação ao de pseudo 1ª ordem. O processo atingiu rapidamente o equilíbrio em aproximadamente 3,5 h.
- No modelo de difusão intrapartícula, as constantes de ajuste C1 para todos os compostos modelo estudados são diferentes de zero. Dessa forma, o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme. Para um mesmo composto modelo, observa-se uma redução na constante de difusão k_{in} conforme as etapas de adsorção avançam. Este efeito indica a diminuição da difusão até alcançar o equilíbrio.
- O efeito da concentração inicial de adsorbato foi estudado utilizando isotermas e o CA apresentou altas capacidades de adsorção de dibenzotiofeno (10,05 mg S/g), quinolina (6,4 mg N/g) e indol (6,2 mg N/g). A isoterma do naftaleno foi menos favorável (5,75 mg/g). O modelo de Freundlich se mostrou melhor para prever o comportamento do CA na presença dos compostos modelo QUI e DBT. No caso do IND e NAF, o melhor modelo foi o de Langmuir-Freundlich.
- Nos testes utilizando diesel real, o CA mostrou maior capacidade de remoção dos compostos nitrogenados (25%) em relação aos compostos sulfurados (14%).

5.2 CONCLUSÃO GERAL

Diante do objetivo geral deste estudo que foi avaliar a aplicação da adsorção na remoção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel modelo e real, utilizando dois adsorventes: catalisador de equilíbrio remediado e carvão ativado, considera-se o estudo bem-sucedido visto que os testes comprovaram a eficácia dos dois adsorventes na adsorção de enxofre e nitrogênio.

Na primeira etapa do trabalho a metodologia adotada para descrever cinéticas e isotermas permitiu inferir que o carvão ativado se mostrou mais eficiente principalmente na remoção dos compostos sulfurados e aromáticos em diesel modelo e no processo em batelada. Porém, nesta etapa a eficiência de remoção para os compostos nitrogenados foi semelhante entre o catalisador de equilíbrio remediado e o carvão ativado. Na segunda etapa do trabalho, em que se utilizou diesel

real, o catalisador de equilíbrio remediado apresentou melhor desempenho que o carvão ativado tanto na remoção de sulfurados como de nitrogenados. Diante destes resultados, mostrou-se fundamental entender, na terceira etapa, o mecanismo de adsorção em catalisador de equilíbrio remediado, e por isso, estudou-se o efeito da temperatura na adsorção, curvas de ruptura em diesel modelo e real e regeneração. E por fim, na última parte do trabalho, a modelagem matemática e simulação numérica das curvas de ruptura. Dessa forma, concluiu-se um projeto completo de adsorção utilizando catalisador de equilíbrio remediado.

O catalisador de equilíbrio remediado apresentou boa seletividade para aromáticos e nesse aspecto, pode ser usado como um adsorvente altamente específico para o óleo diesel, devido às características de ignição do motor diesel. E ainda apresenta mais uma característica interessante, além de poder ser usado antes do hidrotreatamento para remover compostos nitrogenados e aromáticos, devido à seletividade, pode ser usado também após o hidrotreatamento devido a ótimos resultados de recuperação da capacidade de adsorção após regeneração durante os ciclos de remoção de enxofre.

Do ponto de vista ambiental e industrial, o uso do catalisador de equilíbrio remediado como adsorvente parece ser uma alternativa promissora para as refinarias brasileiras e pode ser aplicado como um processo complementar ao hidrotreatamento para obter um diesel mais limpo e menos poluente. Do ponto de vista ambiental economiza-se matéria prima nova, em função do reaproveitamento de um rejeito. E do ponto de vista industrial o processo de hidrotreatamento torna-se mais econômico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar as misturas sintéticas binárias e ternárias com o intuito de avaliar a seletividade do catalisador de equilíbrio remediado em relação aos compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos;
- Avaliar as isotermas e cinéticas multicomponentes em relação aos compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos para o catalisador de equilíbrio remediado;
- Propor modificações na estrutura do catalisador de equilíbrio remediado, a fim de conferir maior seletividade;
- Examinar o efeito do teor dos metais Ni, V e La na adsorção de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos;
- Analisar um número maior de variáveis na curva de ruptura como: diferentes concentrações dos adsorbatos, comprimentos de coluna, diâmetro e vazão; e
- Adaptar a modelagem matemática e a simulação numérica para o modelo multicomponente.
- Estudar a viabilidade técnico-econômica do processo.

7 REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, O.; AMIN, N. K.; EL-ASHTOUKHY, E. S. Z. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 711–716, 2009.
- ABRO, R. et al. A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids. **RSC Advances**, v. 4, n. 67, 2014.
- AFONSO, J. C. et al. Reciclagem Química de Zeólitas Comerciais Desativadas. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 315–319, 2004.
- AGUIAR, C. R. L. et al. Adsorption of Basic Yellow 28 onto chemically-modified activated carbon: Characterization and adsorption mechanisms. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 5, p. 947–955, 2016.
- AHMED, I.; JHUNG, S. H. Adsorptive denitrogenation of model fuel with CuCl-loaded metal-organic frameworks (MOFs). **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 35–42, 2014.
- AHMED, I.; JHUNG, S. H. Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 259–276, 2016.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599–613, 2004.
- AL-GHOUTI, M. A.; AL-DEGS, Y. S.; KHALILI, F. I. Minimisation of organosulphur compounds by activated carbon from commercial diesel fuel: Mechanistic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 669–676, 2010.
- ALLEN, S. J.; IVANOVA, E.; KOUMANOVA, B. Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite . Acid modification. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 389–395, 2009.
- ALTAŞ, L.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 462–469, 2008.
- ARCIBAR-OROZCO, J. A.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Model diesel denitrogenation by modified activated carbon with iron nanoparticles : Sulfur

compounds effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 439–446, 2013.

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.

BARAL, S. S. et al. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1427–1435, 2009.

BORGES, L. D. **Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólitas y desaluminizadas: investigação das interações fluido-sólido**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2011.

BREYSSE, M. et al. Deep desulfurization: Reactions, catalysts and technological challenges. **Catalysis Today**, v. 84, n. 3–4, p. 129–138, 2003.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. No Title. **Journal American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.

BU, J. et al. Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 207–217, 2011.

BUSCA, G. et al. The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 176–186, 2014.

CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I.; PASCHOAL, L. C. M. **Interno de Torres Pratos & Recheios**. [s.l.: s.n.].

CARNEIRO, E. F. **Modelagem E Simulação De Coluna De Adsorção De Leito Fixo Para Dessulfurização Do Óleo Diesel**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2014.

CERÁVOLO, R. D. A. **Avaliação da capacidade adsortiva de compostos sulfurados do óleo diesel em carvão ativado comercial**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2012.

CERUTTI, M. L. M. N. **Dessulfurização Da Gasolina Por Adsorção Em Zeólitas “Y” Trocadas Com Cobre**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL

DE SANTA CATARINA, 2007.

CETESB. Evolução do Teor de Enxofre no Óleo Diesel e na Gasolina - Legislação Brasileira. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/gt_ar/evolucao_OD_GA_S_OC.pdf>.

CHANDRA SRIVASTAVA, V. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. **RSC Advances**, v. 2, n. 3, p. 759–783, 2012.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, n. 10, p. 1979–1986, 2003.

CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 103, n. 1–3, p. 133–145, 2004.

COLVILE, R. N. et al. UCL Discovery - The transport sector as a source of air pollution. **Atmospheric Environment**, v. 35, 2001.

COSTA, R. I. T. M. DA. **Utilização de catalisadores de cracking catalítico na despolimerização do poli (metacrilato de metilo)**. [s.l.] Universidade Federal de Lisboa, 2009.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 3ª ed. São Paulo: Blucher, 2015.

DEGHAN, R.; ANBIA, M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 167, 2017.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, n. 2, p. 95–105, 2011.

DONG, D.; JEONG, S.; MASSOTH, F. E. Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke. **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, p. 267–275, 1997.

DURSUN, A. Y. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. **Biochemical Engineering**

Journal, v. 28, n. 2, p. 187–195, 2006.

EIJSBOUTS, S.; DE BEER, V. H. J.; PRINS, R. Hydrodenitrogenation of quinoline over carbon-supported transition metal sulfides. **Journal of Catalysis**, v. 127, n. 2, p. 619–630, 1991.

ELAIOPOULOS, K. Mineralogical study and porosimetry measurements of zeolites from Scaloma area , Thrace , Greece. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, p. 441–449, 2008.

FALLAH, R. N. et al. Effect of aromatics on the adsorption of thiophenic sulfur compounds from model diesel fuel by activated carbon cloth. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 278–285, 2014.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: [s.n.].

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FERRAZ, D. L. L. **Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo**. [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2011.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

FURIMSKY, E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. **Catalysis Today**, v. 52, n. 4, p. 381–495, 1999.

GONÇALVES, M. L. A. et al. Differential thermal analysis of a zeolite Y crystalline structure in a catalyst. **Journal thermal analysis and calorimetry**, p. 965–971, 2010.

GUO, D. et al. Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1788–1793, 2011.

GUPTA, V. K. et al. Original contribution design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Waste Management**, v. 17, n. 8, p. 517–522,

1998.

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, 2014a.

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

HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. The role of oxygen functional groups in the adsorption of heteroaromatic nitrogen compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 217–223, 2015.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. et al. Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 111–126, 2005.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Denitrogenation of transportation fuels by zeolites at ambient temperature and pressure. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 8, p. 1004–1006, 2004.

HERNÁNDEZ, A. J.; YANG, R. T. Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via π Complexation with Cu (I) - Y and Ag - Y Zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 1, p. 123–129, 2003.

HO, T. C. Deep HDS of diesel fuel: Chemistry and catalysis. **Catalysis Today**, v. 98, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 3–18, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dyes from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115–124, 1998.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. KINETICS OF POLLUTANT SORPTION BY BIOSORBENTS: REVIEW. **Separation and Purification Methods**, v. 29, n. 2, p. 189–232, 7 out. 2000.

JAYNE, D. et al. Dynamics of removal of organosulfur compounds from diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 11, p. 1287–1293, 2005.

JIANG, J.; NG, F. T. T. Production of low sulfur diesel fuel via adsorption: An equilibrium and kinetic study on the adsorption of dibenzothiophene onto NaY zeolite. **Adsorption**, v. 16, n. 6, p. 549–558, 2010.

KHULBE, K. C. et al. Characterization of clinoptilolite by interaction of HaS, CO, and SO₂ by the e. s. r. technique. **Zeolites**, v. 14, p. 481–485, 1994.

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, 2006.

LAREDO, G. C. et al. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 21–32, 2013.

LAREDO, G. C. et al. Synthesis of ionic liquids and their use for extracting nitrogen compounds from gas oil feeds towards diesel fuel production. **Fuel Processing Technology**, v. 130, n. C, p. 38–45, 2015.

LEBEDEV, N. N. **Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis**. [s.l.: s.n.].

LEONEL, R. F. **Estudo dos mecanismos de reativação de catalisadores fcc eletrorremediados**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2016.

LIN, L. et al. Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, n. 2, p. 753–759, 2011.

LIU, D.; GUI, J.; SUN, Z. Adsorption structures of heterocyclic nitrogen compounds over Cu(I)Y zeolite: A first principle study on mechanism of the denitrogenation and the effect of nitrogen compounds on adsorptive desulfurization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 291, n. 1–2, p. 17–21, 2008.

LIU, K.; NG, F. T. T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst. **Catalysis Today**, v. 149, n. 1–2, p. 28–34, 2010.

LOPES, A. R. **Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel**

comercial por carvão ativado impregnado com paládio. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2014.

LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G.; DIEZ, M. A. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. **Fuel**, v. 114, p. 235–243, 2013.

MAHMOUDI, R.; FALAMAKI, C. Ni²⁺ -ion-exchanged dealuminated clinoptilolite : A superior adsorbent for deep desulfurization. **Fuel**, v. 173, p. 277–284, 2016.

MAIDEL, M. **Recuperação de terras raras provenientes de catalisador de equilíbrio de unidades de craqueamento catalítico através de precipitação seletiva.** [s.l.: s.n.].

MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional.** Rio de Janeiro: LTC- Livros técnicos e científicos, 1995.

MARETTO, M. et al. Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced by petrochemical activities. **Journal of Cleaner Production**, v. 77, p. 22–34, 2014.

MARIATH, R. M. **Comparação das capacidades de remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel através da adsorção por carvões ativados impregnados com cloreto de cobre.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2013.

MATEUS, S. F. C. **Simulação de Curvas de Ruptura em Leito Fixo com Dimensionamento de Válvulas.** [s.l.] UNIVERSIDADE DE AVEIRO, 2009.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** *Chemical Engineering Science*, 1957.

MIAO, T.; JU, S.; XUE, F. Selectivity adsorption of thiophene alkylated derivatives over modified Cu⁺-13X zeolite. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 8, p. 807–813, 2012.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **PROCONVE - Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores**, 1998.

MORADI, M.; KARIMZADEH, R.; MOOSAVI, E. S. Modified and ion exchanged clinoptilolite for the adsorptive removal of sulfur compounds in a model fuel: New adsorbents for desulfurization. **Fuel**, v. 217, n. January, p.

467–477, 2018.

MUZIC, M.; GOMZI, Z.; BIONDA, K. S. Modeling of the adsorptive desulfurization of diesel fuel in a fixed-bed column. **Chemical Engineering and Technology**, v. 33, n. 7, p. 1137–1145, 2010.

MUZIC, M.; SERTIC-BIONDA, K.; ADZAMIC, T. The application of theoretical solutions to the differential mass balance equation for modeling of adsorptive desulfurization in a packed bed adsorber. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 4, p. 409–416, 2011.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l.: s.n.].

OBESO-ESTRELLA, R. et al. Effect of partial Mo substitution by W on HDS activity using sulfide CoMoW/Al₂O₃-TiO₂ catalysts. **Fuel**, v. 233, n. February, p. 644–657, 2018.

OLIVAS, A. et al. Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS. **Applied Catalysis A: General**, v. 352, n. 1–2, p. 10–16, 2009.

OLIVEIRA, T. V. et al. Y Zeolite Equilibrium Catalyst Waste from Fluidized Catalytic Cracking Regenerated by Electrokinetic Treatment: An Adsorbent for Sulphur and Nitrogen Compounds. **THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING**, v. 9999, p. 1–9, 2018.

PAVAN, F. A. et al. Extração de Al(III), Cr(III) e Fe(III) de meio etanólico usando o xerogel anilina-propilsilica. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 730–733, 2004.

PEREIRA, F. A. V. **Desenvolvimento e aplicação de adsorventes para a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio de derivados do petróleo**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2015.

PEREIRA, F. C. V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2011.

POULTON, S. W. et al. The use of hydrous iron (III) oxides for the removal of hydrogen sulphide in aqueous systems. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 825–834, 2002.

QIN, Y. et al. Adsorption behaviors of thiophene, benzene, and cyclohexene on FAU zeolites: Comparison of CeY obtained by liquid-, and solid-state ion exchange. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 5–15, 2014.

RAO, J. R.; VIRARAGHAVAN, T. Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 165–171, 2002.

RIBEIRO, R. F. CATÁLISE POR SELECTIDAE DE FORMA DOS ZEÓLITOS. **Revista Portuguesa de Química**, v. 17, 1989.

ROCHA, A. V. P. **Estudo de adsorção de tiofeno em carbono ativado**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, 2010.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: [s.n.].

SALEH, T. A.; DANMALIKI, G. I. Influence of acidic and basic treatments of activated carbon derived from waste rubber tires on adsorptive desulfurization of thiophenes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 460–468, 2016.

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 and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 21, n. 3, p. 440–445, 1982.

SCHEER, A. D. P. **Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas**. [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2002.

SCHMITT, C. C. **Adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel em coluna de carvão ativado**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2013.

SCHMITT, C. C. et al. Regeneration of activated carbon from babassu coconut refuse, applied as a complementary treatment to conventional refinery hydrotreatment of diesel fuel. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1465–1469, 2017.

SHAN, J. et al. Cu - Ce Bimetal Ion-Exchanged Y Zeolites for Selective

Adsorption of Thiophenic Sulfur. **Energy & Fuels**, n. 18, p. 3955–3959, 2008.

SHI, Y. et al. Effect of cyclohexene on thiophene adsorption over NaY and LaNaY zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 110, p. 24–32, 2013.

SIAHPOOSH, M.; FATEMI, S.; VATANI, A. Mathematical modeling of single and multi-component adsorption fixed beds to rigorously predict the mass transfer zone and breakthrough curves. **Iran Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, 2009.

SMITH, J. M.; VAN NESS, M.; ABBOTT, M. M. **INTRODUÇÃO À TERMODINÂMICA DA ENGENHARIA QUÍMICA**. [s.l: s.n.].

SMITH, E. H. Modeling Batch Kinetics of Cadmium Removal: by a Recycled Iron Adsorbent. **Separation Science and Technology**, v. 33, n. 2, p. 149–168, 1 jan. 1998.

SMITH, J. M. (JOSEPH M. **Chemical engineering kinetics/ J. M. Smith** - . [s.l: s.n.].

SONG, H. et al. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on adsorptive desulfurization onto CuCeIVY zeolite. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 14, p. 5701–5708, 2014.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; TRIGUEIRO, F. E.; ZOTIN, F. M. Z. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. **Catalysis Today**, v. 218–219, p. 115–122, 2013.

SUN, H. et al. Adsorption of benzothiophene from fuels on modified NaY zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 284–289, 2015.

THOMAS, H. C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Analysis**, v. 16, n. 2, p. 220–224, 1994.

THOMAS, J. K. et al. Applied Catalysis B: Environmental Flow calorimetry and adsorption study of dibenzothiophene, quinoline and naphthalene over modified Y zeolites. **Applied Catalysis B**, v. 94, p. 225–233, 2010.

TIAN, F. et al. Enhanced adsorption desulfurization performance over hierarchically structured zeolite y. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 176–182, 2014.

TIMKO, M. T. et al. Roles of surface chemistry and structural defects of activated carbons in the oxidative desulfurization of benzothiophenes. **Fuel**, v. 163, p. 223–231, 2016.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites Editors** : [s.l: s.n.].

TRIANAFYLLIDIS, K. S.; DELIYANNI, E. A. Desulfurization of diesel fuels : Adsorption of 4 , 6-DMDBT on different origin and surface chemistry nanoporous activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 406–414, 2014.

TRIGUEIRO, F. E.; SOUSA-AGUIAR, E. F. Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 337–341, 2002.

VALT, R. B. G. **Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de fcc na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2012.

VALT, R. B. G. et al. Acidic removal of metals from fluidized catalytic cracking catalyst waste assisted by electrokinetic treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 2, p. 465–473, 2015.

VIGNOLA, F. **Aplicação de processos adsorptivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos**. [s.l: s.n.].

WEN, J. et al. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 29–36, 2010.

XU, B. et al. Reversibility of structural collapse in zeolite Y : Alkane cracking and characterization. **Journal of Catalysis**, v. 241, p. 66–73, 2006.

YOON, Y. H. E. E.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 45, n. 8, p. 509–516, 1 ago. 1984.

ZHANG, H.; SONG, H. Study of adsorptive denitrogenation of diesel fuel over mesoporous molecular sieves based on breakthrough curves. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 49, p. 16059–16065, 2012.

ZHANG, Z. Y. et al. Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1–2, p. 1–10, 2008.

ZHENG, J. et al. The hierarchical effects of zeolite composites in catalysis. **Catalysis Today**, v. 168, p. 124–132, 2011.

ZHOU, A.; MA, X.; SONG, C. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3–4, p. 190–199, 2009.