



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JULIANA AMORIM COELHO

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS EM CARBONO ATIVADO

FORTALEZA
2009

JULIANA AMORIM COELHO

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS EM CARBONO ATIVADO

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção de nota da disciplina de Trabalho Final de Curso.

Orientadora: Prof. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

FORTALEZA
2009

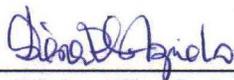
JULIANA AMORIM COELHO

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS EM CARBONO ATIVADO

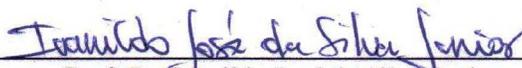
Monografia submetida à Coordenação do Curso de Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção de nota da disciplina de Trabalho Final de Curso.

Aprovada em 27/11/09.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana
Universidade Federal do Ceará - UFC

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por me dar saúde, paz e determinação para continuar seguindo essa árdua jornada.

Aos meus pais, Maria Helena e Luiz, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e confiando em mim.

Ao Rafael R. de Queiroz, pelo companheirismo, dedicação, atenção e carinho durante esses últimos anos.

À minha orientadora Professora Diana Cristina S. de Azevedo e ao Professor Célio L. Cavalcante Jr. pela oportunidade de fazer parte do GPSA (Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção) durante todos esses anos e pelos conhecimentos transmitidos que permitiram a realização deste trabalho.

A todos os meus professores do Departamento de Engenharia Química por todos os conhecimentos transmitidos, em especial ao Professor Hosiberto Batista de Sant'Ana, que esteve sempre acompanhando a minha turma.

A todos que fazem parte do GPSA, em especial aos companheiros do LP1 e as meninas da dessulfurização (Vívian, Josy, Ticiane e Kerolaine), por todos os momentos de apoio e distrações ao longo da realização deste trabalho.

À ANP e a Petrobras, pelo apoio financeiro com bolsas de estudo e recursos concedidos.

RESUMO

As regulamentações internacionais vêm estabelecendo uma crescente redução do teor de enxofre nos combustíveis, chegando a níveis de 10ppm. Os processos de hidrotreatamento (HDT) – entre os quais a hidrodessulfurização (HDS) - são utilizados para enquadrar tais produtos nas especificações. Estes processos são muito eficientes para remoção de certos tipos de compostos sulfurados, tais como os tióis (mercaptanas) e sulfetos, no entanto, compostos heterocíclicos contendo enxofre são mais refratários a HDS. Esta tecnologia é a mais utilizada nas indústrias petroquímicas, entretanto, é em geral dispendiosa, pois utiliza catalisadores sofisticados, elevadas temperatura e pressão, além de elevado consumo de hidrogênio. Assim, de forma a satisfazer as exigências ambientais cada vez mais rigorosas, atenção especial vem sendo dada à possibilidade do uso da adsorção para remoção de compostos sulfurados combinada ao HDT, uma vez que a adsorção pode ser realizada a temperatura e pressão mais brandas, além de não utilizar hidrogênio. Diante do exposto, este trabalho tem por objetivo estudar a adsorção como complemento à HDS na redução do teor de enxofre de combustíveis e avaliar a capacidade de adsorção do carbono ativado comercial 830W da Norit (Holanda) utilizando as técnicas de Cromatografia em *Headspace* e de Leito Fixo e soluções orgânicas preparadas a partir de um composto sulfurado, tiofeno, e hidrocarbonetos da faixa da gasolina a fim de obter isothermas de adsorção do tiofeno na presença e ausência de aromáticos. Além da caracterização do adsorvente, foram obtidos dados de equilíbrio monocomponente e multicomponentes para o adsorvente através da técnica de Cromatografia em *Headspace* e realizadas curvas de *breakthrough* monocomponentes, na ausência e presença de um composto aromático modelo (tolueno). Dessa maneira, foram obtidos dados fundamentais de isothermas de adsorção do tiofeno e analisado o efeito competitivo de compostos aromáticos.

Palavras-chaves: Adsorção, compostos sulfurados, carbono ativado

ABSTRACT

International regulations established a growing reduction in the sulfur content in fuels, reaching levels of 10ppm. The Hydrodesulfurization process (HDS) is currently used to frame such products in the specifications. This process is very efficient for the removal of certain types of sulfur compounds such as thiols (mercaptans) and sulfides, however, heterocyclic compounds containing sulfur are most refractory to HDS. This technology is the most used in the petrochemical industry, however, it is usually expensive because it uses sophisticated catalysts, high temperature and pressure, and high consumption of hydrogen. Thus, in order to meet environmental requirements increasingly stringent, special attention has been given to the possibility of using adsorption for removing sulfur compounds combined with HDS, since adsorption can be performed at temperature and pressure milder, and not to use hydrogen. Bearing this in mind, this study aims to evaluate carbonaceous adsorbents with respect to their capacity and selectivity for sulfur compounds, especially from the class of thiophenes, from synthetic organic mixtures, prepared from a compound of sulfur, thiophene, and hydrocarbons from gasoline, using the experimental technique of headspace chromatography and fixed bed. Besides the characterization of the adsorbent, adsorption equilibrium data were measured through the technique of headspace chromatography and mono breakthrough curves were made in the absence and presence of a model aromatic compound (toluene). Thus, we obtained fundamental adsorption isotherms of thiophene and analyzed the competitive effect of aromatic compounds.

KEYWORDS: Adsorption, sulfur compounds, activated carbon

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1 – Evolução da especificação de algumas propriedades da gasolina brasileira (Dauzacker e Palombo, 2003).....	06
Figura 2.2 – Reações de hidrodessulfurização com (a) tiol (mercaptana), (b) sulfeto, (c) dissulfeto e (d) tiofeno.....	08
Figura 2.3 – Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT.....	12
Figura 2.4 – Experimento para a obtenção da curva de <i>breakthrough</i>	16

Capítulo 3

Figura 3.1 – Equipamento utilizado para determinar a área específica e o volume de poros.....	20
Figura 3.2 – Aparato experimental da técnica de cromatografia em <i>headspace</i> (Buarque <i>et al.</i> , 2005).....	21
Figura 3.3 – (A) Cromatógrafo a gás VARIAN modelo CP-3800. (B) <i>Headspace</i> Tekmar 7000.....	22
Figura 3.4 – Esquema do sistema de adsorção em leito fixo.....	28
Figura 3.5 – Esquema de uma coluna de adsorção utilizada para um experimento do tipo <i>breakthrough</i>	31
Figura 3.6 – Curva típica de <i>breakthrough</i>	32

Capítulo 4

Figura 4.1 – Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K no carbono 830W da Norit.....	33
Figura 4.2 – Isoterma de adsorção tiofeno/n-hexano a 60° C.....	34
Figura 4.3 – Resultados experimentais para seletividade tiofeno/tolueno sobre carbono 830W a 60°C.....	35
Figura 4.4 – Resultados experimentais para seletividade tiofeno/tolueno sobre NaY a 30°C (Oliveira <i>et al.</i> , 2009).....	36

Figura 4.5 – Curvas de <i>breakthrough</i> para as concentrações de alimentação de (a) 277ppm, (b) 420ppm, (c) 537ppm, (d)750ppm e (e)1014ppm de tiofeno em n-octano a 30°C. Vazão: 0,5 mL/min. Coluna: 25 cm (L) x 0,46 cm (D).....	38
Figura 4.6 – Isotherma de adsorção do tiofeno a 30°C ajustada pelos modelos de Freundlich (---) e Henry (—).....	39
Figura 4.7 – Curvas de <i>breakthrough</i> de uma mistura sintética de 1000ppm de tiofeno a 30°C e a 45°C. Vazão: 0,5 mL/min. Coluna: 25 cm (L) x 0,46 cm (D)....	40
Figura 4.8 – Curvas de <i>breakthrough</i> de tiofeno (1000 ppm) em n-octano (▲) e em tolueno/n-octano 20:80 vol. (●).Vazão: 0,5 mL/min. Coluna: 25 cm (L) x 0,46 cm (D).....	41

Apêndices

Figura A.1 – Diagrama de ELV tiofeno/n-hexano a 60°C.....	49
Figura A.2 – Diagrama de ELV tolueno/n-hexano a 60°C.....	49
Figura B.1 – Curva de calibração para o PFPD.....	50
Figura B.2 – Curva de calibração linearizada para o PFPD.....	50

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Cronograma de redução do teor de enxofre na gasolina do Brasil (Dauzacker e Palombo, 2003).....	04
Tabela 2.2 – Especificação da gasolina de acordo com a ANP.....	05
Tabela 2.3 – Estrutura química de alguns compostos organossulfurados típicos encontrados no petróleo e seus derivados.....	07

Capítulo 3

Tabela 3.1 – Propriedades dos reagentes utilizados.....	19
Tabela 3.2 – Parâmetros de configuração do <i>Headspace</i> Tekmar 7000.....	25
Tabela 3.3 – Programação do cromatógrafo para as análise dos experimentos realizados com o <i>headspace</i>	26
Tabela 3.4 – Concentração das misturas sintéticas utilizadas.....	28
Tabela 3.5 – Programação do cromatógrafo para as análise dos experimentos em leito fixo.....	30

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Propriedades do carbono ativado 830W.....	34
Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos pelo ajuste ao modelo de Freundlich para tiofeno.....	35
Tabela 4.3 – Valores utilizados na caracterização do leito.....	37
Tabela 4.4 – Capacidade de adsorção no leito.....	37
Tabela 4.5 – Parâmetros de ajuste da isoterma de tiofeno a 30°C.....	39
Tabela 4.6 – Comparação das capacidades de adsorção de compostos sulfurados..	42

NOMENCLATURA

A	Área sobre a curva de breakthrough (min^{-1})
b	Constante de equilíbrio de Langmuir
B	Constante característica da isoterma de BET
C	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida (mol/L)
C_{sol}	Solubilidade do componente em água na temperatura do sistema
C_o	Concentração na entrada da coluna (mmol/L)
H	Constante de Henry (L/g)
K_p	Constante de equilíbrio de Freundlich ($\text{mmol}^n \cdot \text{g}^{n-1}/\text{L}$)
M_T	Massa de adsorvente presente no interior da coluna (g)
m_{io}	Massa inicial do líquido (g)
m_s	Massa inicial de adsorvente (g)
n	Parâmetro de heterogeneidade da equação de Freundlich
PM_i	Peso molecular do componente (g/mol)
Q	Vazão volumétrica de trabalho (mL/min)
q	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida (mmol/g de adsorvente)
q^*	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida (mmol/L)
q_m	Capacidade máxima de saturação (mmol/L)
V_C	Volume da coluna (cm^3)
V_{ij}	Volume específico (cm^3/g)
V_L	Volume do leito (mL)
X	Fase líquida
x_{ij}	Composição da fase líquida
x_{io}	Concentração inicial mássica do líquido
$x_{\text{i,eq}}$	Composição final de equilíbrio na fase líquida
Y	Fase vapor
y_{ij}	Composição da fase vapor
Z	Fase adsorvida
z_{ij}	Fração molar na fase adsorvida

SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BDDT	Braunauer, Deming, Deming e Teller
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CAG	Carbônio ativado granular
GAP	Carbônio ativado em pó
GC	Cromatógrafo a gás
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FCC	Craqueamento catalítico fluido
FID	Detector de ionização de chama
FPD	Detector do tipo fotometria de chama
HDS	Hidrodessulfurização catalítica
HDT	Hidrotratamento
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LPIE	Troca iônica em fase líquida
PFPD	Detector do tipo fotometria de chama pulsante
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores
SARS	Selective Adsorption for Removing Sulfur
SSIE	Troca iônica em fase sólida
VPIE	Troca iônica em fase vapor

LETRAS GREGAS

α_{ij}	Afinidade relativa
ε	Porosidade do leito
ρ_a	Densidade aparente do adsorvente (g/cm^3)
ρ_E	Densidade de empacotamento (g/cm^3)

SUMÁRIO

	RESUMO	iv
	ABSTRACT	v
	LISTA DE FIGURAS	vi
	LISTA DE TABELAS	viii
	NOMENCLATURA	ix
1	INTRODUÇÃO	01
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1	A Questão Ambiental	03
2.2	Gasolina	04
2.3	Compostos Sulfurados	06
2.4	Tecnologias de Dessulfurização	07
2.4.1	Hidrodessulfurização (HDS)	08
2.4.2	Adsorção de Compostos Sulfurados	09
2.5	Fundamentos de Adsorção	11
2.5.1	Equilíbrio de Adsorção	12
2.5.2	Equilíbrio Monocomponente	13
2.5.2.1	Isoterma de Henry	13
2.5.2.2	Isoterma de Langmuir	14
2.5.2.3	Isoterma de Freundlich	14
2.5.2.4	Isoterma de Brunauer-Emmet-Teller (BET)	15
2.5.3	Adsorção em Coluna de Leito Fixo	15
2.5.3.1	Fundamentos do Processo	15
2.5.3.2	Curvas de <i>Breakthrough</i>	16
2.6	Carbono Ativado	17
3	MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1	Materiais	19
3.2	Métodos	20
3.2.1	Caracterização do Adsorvente	20
3.2.2	Cromatografia em <i>Headspace</i>	21

3.2.2.1	Modo Banho Finito.....	22
3.2.2.2	Modo Seletividade.....	23
3.2.2.3	Preparação das Células de Equilíbrio.....	23
3.2.2.3.1	Curvas de Equilíbrio Líquido-Vapor.....	24
3.2.2.3.2	Ensaio de Banho Finito.....	24
3.2.2.3.3	Ensaio de Seletividade.....	24
3.2.2.4	Programação do <i>Headspace</i> e Método Cromatográfico.....	24
3.2.2.4.1	Programação do <i>Headspace</i>	24
3.2.2.4.2	Método Cromatográfico.....	25
3.2.2.5	Tratamento Matemático.....	26
3.2.2.5.1	Balanço de Massa (Isoterma).....	26
3.2.2.5.2	Seletividade.....	27
3.2.3	Experimentos em Leito Fixo.....	28
3.2.3.1	Análise das Amostras.....	30
3.2.3.2	Tratamento Matemático.....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1	Caracterização do Adsorvente.....	33
4.2	Cromatografia em <i>Headspace</i>.....	34
4.2.1	Avaliação do Equilíbrio de Adsorção do Tiofeno.....	34
4.2.2	Avaliação da Seletividade.....	35
4.3	Ensaio em Leito Fixo.....	36
4.4	Comparação entre as Capacidades de Adsorção.....	41
5	CONCLUSÕES.....	43
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
	APÊNDICES.....	48

1 INTRODUÇÃO

Devido à crescente utilização dos derivados do petróleo como combustíveis, o teor de enxofre nestes, principalmente no diesel e gasolina, vem recebendo cada vez mais importância, pois é uma fonte de poluição atmosférica contribuindo para a formação da chuva ácida, decorrente das emissões de dióxido de enxofre (SO₂) e material particulado. Além de envenenar o conversor catalítico no tratamento da emissão de exaustão, a liberação de enxofre para a atmosfera constitui um dos principais problemas ambientais da atualidade.

Assim, a presença de compostos orgânicos de enxofre, nitrogênio e/ou oxigênio no petróleo, bem como nas frações derivadas do mesmo, é altamente indesejável. Entretanto, devido ao aumento na demanda por combustíveis automotivos houve também o aumento nas transformações de frações pesadas e residuais de óleo para destilados médios. Esse processamento dos resíduos é de alta complexidade devido ao tamanho das moléculas, alto ponto de ebulição e presença de enxofre, nitrogênio e metais. Em muitas reservas, o petróleo é pesado e com alto teor de enxofre (EPA, 1999).

Como os principais países exploradores de petróleo do mundo, entre eles o Brasil, tem especificado limites permissíveis continuamente decrescentes ao longo das últimas décadas, com restrições ainda mais severas para os próximos 10 anos, as refinarias estão cada vez mais procurando reduzir o teor de enxofre nos combustíveis, a fim de atender os limites ambientais.

O principal processo utilizado para reduzir o teor de enxofre é a hidrodessulfurização catalítica (HDS). Ele é bastante efetivo e abrangente, apesar do custo elevado devido à utilização de catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio, elevadas temperaturas, pressão entre 20-60atm e elevado consumo de hidrogênio (SONG & MA, 2003). Entretanto, a redução necessária para atender as atuais e futuras regulamentações, requer condições mais severas de operação, o que aumenta ainda mais os custos e diminui os teores de olefinas. Essa redução de olefinas tem um impacto negativo no combustível, pois reduz o seu índice de octanagem.

Dessa maneira, processos de adsorção tem sido pesquisados para a remoção do enxofre na gasolina, pois estes se baseiam na seletividade dos adsorventes para capturar contaminantes organosulfurados, com interessantes resultados à temperatura e pressões ambientes, sem a necessidade de se utilizar hidrogênio. No entanto, a pesquisa do uso deste processo requer o desenvolvimento de materiais com elevada capacidade de adsorção e

seletividade pelos compostos sulfurados em detrimento aos compostos aromáticos, nitrogenados e olefinas, que também estão presentes nos combustíveis.

Dentro deste contexto, esse trabalho tem como objetivo geral estudar a adsorção como complemento à hidrodessulfurização na redução do teor de enxofre de combustíveis através da identificação das propriedades de adsorção do carbono ativado comercial 830W da Norit (Holanda) utilizando o composto sulfurado, tiofeno, em misturas de hidrocarbonetos da faixa da gasolina. Como objetivos específicos tem-se:

- a) Caracterizar o adsorvente selecionado.
- b) Obter dados de equilíbrio monocomponente e multicomponentes para o adsorvente através da técnica de cromatografia em *headspace*.
- c) Determinar a capacidade de adsorção do adsorvente através da obtenção de isotermas de adsorção do tiofeno na presença e ausência de aromáticos através da técnica de leito fixo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Questão Ambiental

A presença de compostos de enxofre nos combustíveis tem sido limitada com o objetivo de controlar as emissões de gases tóxicos durante a combustão, pois além da liberação do dióxido de enxofre (SO₂), que é causador da chuva ácida, estes compostos envenenam o conversor catalítico utilizado no tratamento dos gases de exaustão de veículos automotivos, fazendo com que haja um aumento nas emissões de outros gases tóxicos, tais como hidrocarbonetos e monóxido de carbono.

Em muitos países, os teores de enxofre permitidos nos combustíveis sofreram grandes mudanças na década passada. Segundo Song e Ma (2003), o teor de enxofre máximo no diesel de rodovia nos Estados Unidos foi reduzido aproximadamente para 2000 – 5000ppm na década de 80 e para 500ppm em 1993. Na Europa Ocidental, o valor limite máximo de enxofre em todos os combustíveis líquidos, variou de 3000ppm em 1989 a 2000ppm a partir de 1994, e em 1996 reduziu a 500ppm. Em janeiro de 2001, os Estados Unidos através da Agência de Proteção Ambiental (EPA) anunciou novas regras que exigem uma redução de 97% no teor de enxofre do diesel de rodovias, ou seja, 15ppm, a partir de junho de 2006. Pelo mesmo regulamento, o teor máximo de enxofre na gasolina é de 30ppm, em média, a partir de 01 de janeiro de 2006 (Song e Ma, 2003).

No Brasil, em 1997 o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) instituiu na resolução CONAMA 18/1986 o Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores (PROCONVE). Este programa tem por objetivo reduzir os níveis de emissões dos poluentes em veículos automotores, além de promover a evolução tecnológica da indústria automotiva. Assim, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) deverá publicar legislações sobre as especificações dos combustíveis automotivos no Brasil, após um amplo processo de negociação com os diversos agentes desse segmento (Dauzacker e Palombo, 2003).

O cronograma de redução inicial encontra-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Cronograma de redução do teor de enxofre na gasolina do Brasil (Dauzacker e Palombo, 2003)

Ano	Teor de enxofre, máximo
2003	1000ppm
2007	400ppm
2009	50ppm

2.2 Gasolina

A gasolina é uma mistura bastante complexa formada por uma mistura de diversas frações de refino. Entretanto, a maior parte dos hidrocarbonetos que a compõe são saturados, ou seja, contém somente ligações simples, e entre quatro e doze átomos de carbono por molécula.

Inicialmente, ela era obtida apenas pela destilação do petróleo, entretanto, o aumento da demanda mundial promoveu o desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas para aumentar a produção e a qualidade, uma vez que a nafta obtida pelo processo de destilação direta geralmente não tem octanagem suficiente para o consumo direto. Dentre estas técnicas existe o craqueamento, que consiste numa quebra de moléculas maiores, também presentes no petróleo, em outras menores, que pertencem à fração da gasolina; a polimerização, que é a conversão de olefinas (hidrocarbonetos insaturados) gasosas, tais como propileno e butileno, em moléculas maiores, dentro da faixa da gasolina; a alquilação, um processo que combina uma olefina e uma molécula como isobutano e a isomerização, que é a conversão de hidrocarbonetos de cadeia normal para hidrocarbonetos de cadeia ramificada.

No princípio, o principal objetivo da especificação da gasolina era o de proporcionar o bom desempenho e durabilidade do motor. Ultimamente, já foram introduzidos limites para as emissões de vários compostos específicos. A Tabela 2.2 mostra todos os parâmetros que são especificados pela ANP para a gasolina, tanto a do tipo C, que é a comum, quanto para a do tipo A, que não contém álcool.

Tabela 2.2 - Especificação da gasolina de acordo com a ANP

Característica	Unidade	Limite	
		Gasolina A	Gasolina C
Aspecto		LIMS ⁽¹⁾	LIMS ⁽¹⁾
Teor de Álcool Etilico Anidro Combustível - AEAC	% volume	isento	22 ± 1
Massa específica a 20°C	kg/m ³	720,0 a 758,0	735,0 a 765,0
Destilação			
PIE (Ponto Inicial de Ebulição)		30,0 a 40,0	-
10% vol., evaporados		45,0 a 60,0	-
50% vol., evaporados	°C	90,0 a 110,0	-
90 % vol., evaporados		149,0 a 170,0	-
PFE (Ponto Final de Ebulição)		195,0 a 213,0	-
Resíduo, máx	%volume	2,0	-
Nº de Octano Motor (MON), mín.	-	-	82,0
Nº de Octano Pesquisa (RON), mín.	-	-	93,0
Pressão de vapor a 37,8°C	kPa	-	54,0 a 64,0
Goma atual lavada, máx.	mg/100mL	4,0	4,0
Período de indução a 100°C, mín.	minuto	-	1000
Corrosividade ao cobre, 3h 50°C, máx.	-	1	1
Enxofre, máx.	mg/kg	50	50
Chumbo, máx.	g/L	0,005	0,005
Fósforo, máx.	g/L	0,005	0,005
Benzeno, máx.	%volume	1,0	1,0
Hidrocarbonetos			
Aromáticos, máx.		35,0	-
Olefinicos, máx.	%volume	15,0	-
Saturados, máx.		anotar	-

⁽¹⁾ Limpida e isenta de água ou material em suspensão, conforme condições determinadas nos métodos especificados para avaliação do Aspecto.

Fonte: Resolução ANP N° 21 (2009) (www.anp.gov.br).

É importante comentar que, embora diversas propriedades da gasolina estejam se tornando mais restritas, a concentração de enxofre é a que vem sendo reduzida mais drasticamente, como pode ser observado na Figura 2.1(Dauzacker e Palombo, 2003).

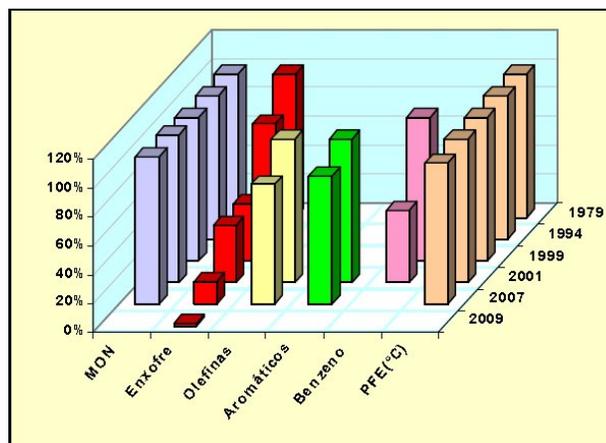


Figura 2.1 – Evolução da especificação de algumas propriedades da gasolina brasileira (Dauzacker e Palombo, 2003).

Cada fração do refino contribui de uma maneira diferente na formulação da gasolina, sendo possível escolher as alternativas mais convenientes e econômicas para a adequação da produção às exigências da especificação. Dessa maneira, as propriedades da gasolina dependem também da formulação da mistura das diversas frações de refino.

2.3 Compostos Sulfurados

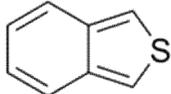
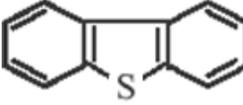
O enxofre corresponde de 0,04 a 5,0% (m/m) do petróleo bruto convencional, e em termos gerais, petróleos de densidades mais elevadas possuem teores superiores (Kropp *et al.*, 1997; Alves *et al.*, 1999).

Ele é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos com SO₂ (dióxido de enxofre) e SO₃ (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto.

Além disso, estes compostos são também causadores de corrosão, venenos para catalisadores metálicos, como os de platina, empregados na reforma catalítica de naftas visando à produção de aromáticos e gasolina de alta octanagem, e os de níquel empregados na reforma a vapor, visando a produção de gás de síntese (CO e H₂O) (Faro Jr., 1994).

O enxofre pode estar presente no petróleo na forma de sulfetos, polisulfetos, tiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (Thomas, 2001). Para frações do petróleo com alto ponto de ebulição estes compostos possuem predominantemente anéis tiofênicos, que incluem tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e seus derivados alquilados, mais difíceis de serem removidos através da hidrodessulfurização (Shorey, 1999). Na Tabela 2.3 estão presentes as estruturas químicas de alguns compostos organossulfurados presentes no petróleo e seus derivados.

Tabela 2.3 – Estrutura química de alguns compostos organossulfurados típicos encontrados no petróleo e seus derivados

Nomenclatura	Estrutura
Mercaptanas	$R-S-H$
Sulfetos	R^1-S-R^2
Dissulfetos	$R^1-S-S-R^2$
Tiofeno	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	

Fonte: Shorey, 1999.

2.4 Tecnologias de Dessulfurização

A crescente exigência por combustíveis mais limpos e o rigoroso controle dos gases emitidos por automóveis tem levado ao desenvolvimento de pesquisas na área de remoção de compostos sulfurados em combustíveis.

No caso da gasolina, sabe-se que a maior fonte de compostos sulfurados é a nafta de craqueamento, que contribui com 90 a 99% do teor de enxofre no produto final. Dessa maneira, muitas das técnicas atuais são destinadas a reduzir o teor de enxofre da gasolina de FCC (craqueamento catalítico fluido), como, por exemplo, o fracionamento das naftas do

FCC, hidrotreatamento, tratamento cáustico ou a combinação de pré-fracionamento e hidrotreatamento.

A hidrodessulfurização (HDS) é um dos métodos mais utilizados na remoção de enxofre, entretanto, existem alguns compostos difíceis de serem retirados, tais como os tiofenos e seus derivados. O principal composto refratário a este processo é o 4,6-dimetil-dibenzotiofeno que apresenta alto peso molecular.

Entretanto, de forma a reduzir cada vez mais os teores de enxofre, atenção especial vem sendo dada ao uso da adsorção para remoção de compostos sulfurados, combinada ao hidrotreatamento (HDT) (Tian *et al.*, 2005), uma vez que reduzir o nível de enxofre nos combustíveis para valores inferiores a 50ppm através da hidrodessulfurização (HDS) apresenta necessidade de condições de operação mais severas, o que ocasiona a saturação das olefinas e, conseqüentemente, a perda de octanagem.

2.4.1 Hidrodessulfurização (HDS)

A hidrodessulfurização (HDS) é o processo convencional de remoção de enxofre. Neste processo de refino do petróleo, os compostos orgânicos de enxofre da alimentação reagem com o hidrogênio e são convertidos a sulfeto de hidrogênio e produtos hidrocarbonetos dessulfurizados (Lee *et al.*, 2002). Ele é geralmente conduzido sob elevadas temperaturas (340°C) e pressões de 20 a 100atm do gás hidrogênio (Yang *et al.*, 2003).

Na Figura 2.2 é possível visualizar as reações ocorridas no processo de HDS com diversos compostos sulfurados.

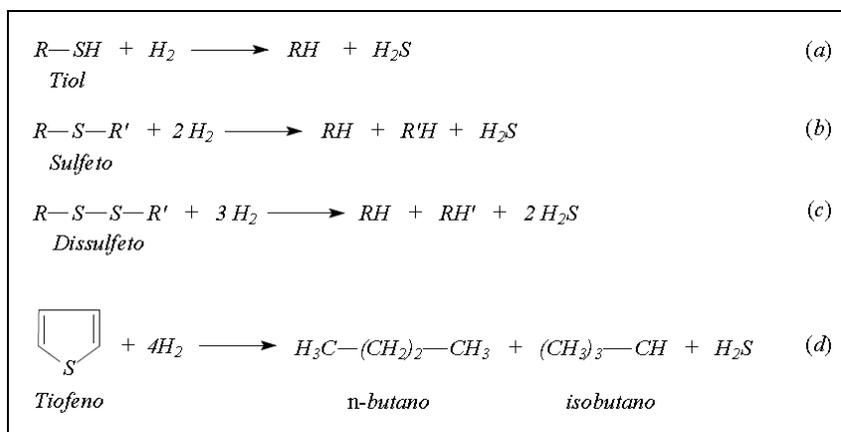


Figura 2.2 – Reações de hidrodessulfurização com (a) tiol (mercaptana), (b) sulfeto, (c) dissulfeto e (d) tiofeno.

A hidrodessulfurização é muito eficaz para remover tiois, sulfetos e dissulfetos, mas não é adequada para a remoção de compostos tiofênicos (Hernandez-Maldonado *et al.*, 2005).

A eficiência e viabilidade do processo de HDS têm sido comprometidas devido às especificações mais rigorosas das regulamentações dos combustíveis, pois isso está elevando o custo do processo. Isso ocorre porque quando se precisa de uma dessulfurização mais eficiente é necessário aumentar as severidades das condições da HDS ocasionando também reações indesejáveis. Quando uma gasolina de FCC é dessulfurizada numa pressão mais elevada, muitas olefinas e aromáticos são saturados e a octanagem é reduzida. Numa temperatura mais elevada haverá formação de coque e conseqüentemente desativação catalítica. Dessa maneira, pode-se notar que a severidade das condições de operação limitam a unidade de HDS (Shorey, 1999).

Assim, o desafio para a dessulfurização profunda é a conversão seletiva de compostos de enxofre sem a saturação dos compostos olefínicos a qual compromete a octanagem e eleva o consumo de hidrogênio (Dauzacker e Palombo, 2003). Dessa forma, a eficiência da HDS pode ser aumentada pelo emprego de novos tipos de catalisadores ou pelo desenvolvimento de um avançado projeto de reator.

2.4.2 Adsorção de Compostos Sulfurados

O processo de adsorção é baseado na habilidade de um adsorvente sólido adsorver seletivamente compostos orgânicos de enxofre das correntes da refinaria. Este processo surge como uma alternativa econômica e eficiente para complementar o processo de HDS, com a vantagem de não comprometer a octanagem da gasolina e poder realmente conferir níveis muito baixos de enxofre, devido as suas condições amenas de operação.

O grande desafio da dessulfurização por adsorção é o desenvolvimento de adsorventes com elevada capacidade de adsorção e seletividade pelos compostos sulfurados em detrimento aos compostos aromáticos, nitrogenados e olefinas, que também estão presentes nos combustíveis.

Durante os últimos anos, diversos trabalhos foram publicados sobre a aplicação da adsorção na dessulfurização de combustíveis líquidos sendo que grande parte destes utilizam adsorventes nos quais foram adicionados metais de transição, pois se sabe que estes apresentam a característica de formarem ligações químicas de complexação (complexação- π) com os compostos sulfurados.

Vários autores [Oliveira *et al.* (2009), Hernandez-Maldonado *et al.* (2005), Ma *et al.* (2002), Tian *et al.* (2006) e Ma e Yang (2007)] evidenciaram o uso destes metais para aumentar a capacidade de adsorção de compostos sulfurados.

Ma *et al.* (2002) desenvolveram o processo denominado SARS - *Selective Adsorption for Removing Sulfur* para a remoção de compostos sulfurados de combustíveis (gasolina, diesel e gasolina de aviação), destinando-os para uso em células a combustível. Os resultados, obtidos a baixa temperatura e pressão, indicaram que o adsorvente à base de metal de transição era capaz de remover os compostos sulfurados de combustíveis através de adsorção seletiva.

Em Oliveira *et al.* (2009) foi utilizado o método de cromatografia em *headspace* para a obtenção de dados de equilíbrio de tiofeno nos adsorventes NaY, NiY, ZnY e AgY a duas temperaturas, 30°C e 60°C, bem como curvas de seletividade em relação ao tolueno. Os resultados indicaram a afinidade pelo tiofeno, com destaque para a AgY. A ordem crescente de capacidade de adsorção de tiofeno para os adsorventes estudados foi NaY<ZnY<NiY<AgY a 30°C e NaY<NiY<ZnY<AgY a 60°C. Os resultados de seletividade indicaram preferência dos adsorventes pelo tolueno.

Hernandez-Maldonado *et al.* (2005) obtiveram vários adsorventes por troca iônica da zeólita NaY com cátions de Cu⁺, Ni²⁺ ou Zn²⁺ usando diferentes técnicas, incluindo troca iônica em fase líquida (LPIE), em fase vapor (VPIE) e em fase sólida (SSIE). Os experimentos foram realizados em leito fixo. As amostras coletadas foram analisadas em um cromatógrafo a gás com um detector do tipo Fotometria de Chama (FPD). Os resultados destes experimentos indicaram que a ordem de capacidade de adsorção foi: Cu(I)-Y(VPIE)>Ni(II)-Y(SSIE)>Ni(II)-X(LPIE)>Zn(II)-X(LPIE)>Zn(II)-Y(LPIE).

Tian *et al.* (2005) utilizaram zeólitas NaY e LaNaY como adsorventes para a remoção de compostos sulfurados de misturas modelo (com e sem tolueno), a fim de avaliar a influência da presença de compostos aromáticos na dessulfurização de combustíveis. Eles utilizaram adsorção em leito fixo e os resultados indicaram que a zeólita LaNaY apresenta maior quantidade adsorvida pelo tiofeno, da mistura modelo que também contém tolueno, do que a NaY.

Ma e Yang (2007) obtiveram isotermas de adsorção para alguns compostos tiofênicos, tais como tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 2-metilbenzotiofeno (2-MBT) a partir de misturas binárias deste com n-octano. Os adsorventes estudados foram a zeólita Cu(I)-Y e um carbono ativado impregnado com PdCl₂ (PdCl₂/AC), que, devido aos metais de transição, são adsorventes de complexação π. A seletividade de

adsorção para a adsorção em fase líquida foi $T_{DBT} < 2-MBT < DBT$ para $PdCl_2/AC$ e $T_{DBT} < 2-MBT < BT$ para a zeólita $Cu(I)-Y$. Os experimentos foram realizados através da técnica de banho finito.

Dessa maneira, este trabalho pretende obter resultados da adsorção, tais como capacidade de adsorção e seletividade, do tiofeno em um carbono ativado comercial, o 830W da Norit, sem que neste seja inserido nenhum metal para aumentar sua capacidade de adsorção visando a alta disponibilidade deste adsorvente, bem como o seu baixo custo em relação a outros adsorventes.

2.5 Fundamentos de Adsorção

Adsorção é o fenômeno no qual as moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre a superfície de um adsorvente, com ou sem reação química. Ela é consequência de um desbalanceamento de forças na superfície, que cria um campo de força que atrai as moléculas de um fluido e as mantém em contato por um tempo finito com o sólido. Esse tempo é função direta da energia com a qual a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual uma molécula é adsorvida em relação a outras (Ruthven, 1984).

Por ser um processo espontâneo ocorre a diminuição da energia livre superficial (ΔG). Como a molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional que a molécula presente na fase fluida, a variação na entropia de adsorção (ΔS) é negativa. Dessa maneira, a partir da Equação 2.1, tem-se que a variação na entalpia molar (ΔH) é negativa, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico (Cavalcante Jr., 1998).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.1)$$

A adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física, fisissorção, ou em adsorção química, quimissorção, dependendo da natureza da força superficial.

A fisissorção ocorre quando a união entre o sólido adsorvente e o adsorbato (espécie adsorvida) envolve apenas forças de van der Waals, não havendo alteração química das moléculas adsorvidas. Neste tipo de adsorção o calor de adsorção é pequeno. Para este tipo de adsorção, pode-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas.

A quimissorção ocorre quando se estabelecem ligações químicas com centros ativos da superfície do adsorvente, e a adsorção apresentar características de uma reação

química. A força das ligações químicas em questão é muito maior que aquelas encontradas na adsorção física, e é acompanhada de um alto calor de adsorção. O processo é frequentemente irreversível, o que faz com que na dessorção, a substância inicialmente adsorvida sofre mudanças na sua estrutura (Cavalcante Jr., 1998).

2.5.1 Equilíbrio de Adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase do fluido e a concentração nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é normalmente dada em porcentagem de mol ou como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração é frequentemente expressa em unidades de massa. A concentração do adsorbato no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente.

A avaliação do equilíbrio de adsorção é fundamental para o entendimento dos processos, pois os dados de equilíbrio de adsorção de componentes puros e das misturas reais são importantes para a determinação de quanto destes componentes pode ficar retido no material adsorvente. Da informação obtida a partir da isoterma de adsorção, é possível estimar a quantidade total de adsorvente necessária para um determinado processo e, conseqüentemente, as dimensões dos equipamentos a serem utilizados. Assim, a determinação dos dados de equilíbrio no início de quaisquer estudos visando o uso comercial da adsorção constitui um procedimento indispensável (Do, 1998).

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Assim, a classificação BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller), apresentada na Figura 2.3, relaciona as isotermas de adsorção com o tamanho e características dos poros dos adsorventes (Yang, 2003; Rouquerol *et al.*, 1999).

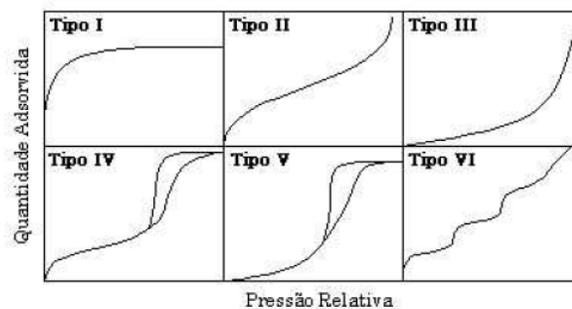


Figura 2.3 – Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos, em que os poros vão um pouco além do diâmetro molecular do adsorbato. A adsorção é limitada a poucas camadas

moleculares. As isotermas do tipo II e IV são os mais comuns em medidas de adsorção, ocorrendo em sólidos contendo mesoporosos e macroporosos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde a primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Aumentos bruscos no volume de gás adsorvido a baixas pressões relativas, na isoterma do tipo IV, significam a presença de microporos.

A isoterma do tipo V, igualmente a isoterma do tipo III, é característica de interações adsorbato-adsorvente fracas. Ocorre histerese associada a condensação capilar em estruturas mesoporosas. A isoterma do tipo VI é pouco freqüente. Este tipo de adsorção em degrau ocorre somente em sólidos com uma superfície não porosa quase uniforme (Yang, 2003; Rouquerol *et al.*, 1999).

2.5.2 Equilíbrio Monocomponente

Os parâmetros de equilíbrio do processo de adsorção podem ser calculados através de equações matemáticas que se ajustam ao tipo de isoterma de adsorção, obtidos a partir dos dados experimentais. Os quatro tipos de isoterma mais utilizados são: Henry; Langmuir; Freundlich (aplicável à adsorção química e física); Brunauer-Emmet-Teller, BET (aplicável à adsorção física multicamada).

2.5.2.1 Isoterma de Henry

O modelo descrito por Henry é o tipo mais simples de isoterma. Ele é válido para concentrações de soluto baixas, quando não há interação das moléculas do adsorbato umas com as outras e não há completa cobertura dos sítios de adsorção (Ruthven, 1984).

A relação entre a concentração na fase fluida e na fase sólida é descrita de forma linear de acordo com a Equação 2.2.

$$q^* = H.C \quad (2.2)$$

em que q^* e C são as concentrações de equilíbrio do adsorbato na fase sólida e na fase fluida, respectivamente, e H é a constante de Henry.

2.5.2.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente. Ele pressupõe a existência de um número bem definido e localizado de sítios de adsorção (q_m), todos energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula é adsorvida por sítio, sem qualquer interação entre moléculas adsorvidas em sítios de adsorção vizinhos (Cavalcante Jr., 1998).

A relação da concentração na fase fluida e na fase sólida é descrita segundo a Equação 2.3.

$$q^* = \frac{q_m \cdot bC}{1 + bC} \quad (2.3)$$

em que b é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto; q_m é a constante que representa a cobertura de adsorbato em uma monocamada, ou seja, a capacidade máxima de adsorção; C é a concentração na fase líquida não adsorvida em equilíbrio.

Observa-se que esta isoterma reproduz a isoterma de Henry para baixas concentrações, quando $bC \ll 1$, e assume um valor limite q_m de concentração na fase sólida para altas concentrações na fase fluida, quando $bC \gg 1$. Este valor limite q_m representa um número fixo de sítios na superfície do adsorvente.

2.5.2.3 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich é uma equação empírica que se ajusta bem em uma faixa estreita de concentrações e não segue a isoterma de Henry para concentrações mais baixas. É representada pela Equação 2.4.

$$q^* = K_p C^{1/n} \quad (2.4)$$

em que K_p e n são, respectivamente, indicadores da capacidade de adsorção e da intensidade de energia de adsorção (Ciola, 1981).

2.5.2.4 Isoterma de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

O modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) estende o conceito de adsorção em monocamada para a adsorção multicamada na superfície do adsorvente, ele assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. Sendo que cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir.

A isoterma de BET é expressa pela Equação 2.5.

$$q^* = \frac{q_m \cdot BC}{(C - C_{sol}) \left[1 + (B - 1) \cdot \frac{C}{C_{sol}} \right]} \quad (2.5)$$

em que, C_{sol} corresponde a solubilidade do componente em água na temperatura do sistema; q_m , a capacidade da monocamada e B , a constante característica.

Os autores adotaram hipóteses semelhantes às anunciadas por Langmuir. A principal diferença resulta em fazer com que as moléculas do soluto possam se adsorver sobre um sítio ocupado.

Esta isoterma tem sido freqüentemente utilizada para determinação da área específica de materiais porosos, pelo acompanhamento da adsorção de nitrogênio líquido sob condições controladas (Cavalcante Jr., 1998).

2.5.3 Adsorção em Coluna de Leito Fixo

2.5.3.1 Fundamentos do Processo

A adsorção em leito fixo representa uma técnica amplamente utilizada nos processos de adsorção. Esta pode ser empregada em processos de separação em grande escala para purificação de efluentes, recuperação de solutos e separação de componentes de misturas em geral, ou também para estimar parâmetros em escala laboratorial.

O processo adsorptivo de separação em coluna de leito fixo se dá pela passagem da mistura através do interior da coluna que está preenchida com um adsorvente que tenha seletividade por um dos componentes da mistura. À saída da coluna, inicialmente sairá o componente menos adsorvido, enquanto a coluna reterá o componente preferencialmente adsorvido. Com o passar do tempo, o sólido adsorvente se satura, atingindo sua capacidade de

adsorção de equilíbrio e a concentração dos componentes na saída torna-se idêntica à composição na entrada.

2.5.3.2 Curvas de *Breakthrough*

Uma coluna de leito fixo, em nível operacional, possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorção, de tal forma que a saída do efluente tenha os níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser determinado através dos dados das curvas de *breakthrough* ou curva de ruptura (Figura 2.4).

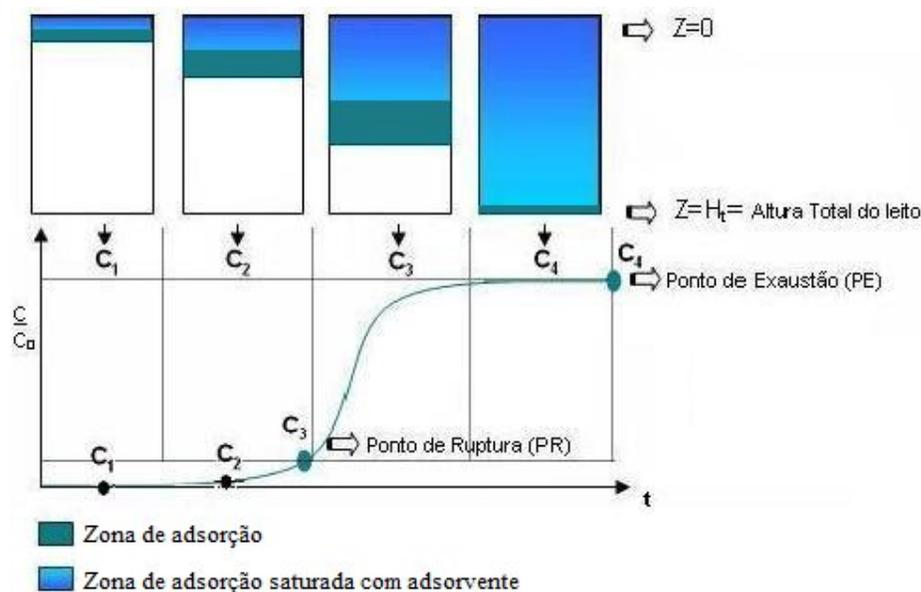


Figura 2.4 – Experimento para a obtenção da curva de *breakthrough*

Admitindo um escoamento descendente vertical é possível verificar os quatro pontos importantes em uma curva de *breakthrough*. Inicialmente um adsorbato contido numa solução percola através de uma camada de adsorvente livre de adsorbato. À medida que o líquido entra na coluna a camada superior de adsorvente, em contato com o líquido saturado que ingressa, adsorve o adsorbato rapidamente e aos poucos o que ainda ficou no líquido vai sendo removido pelos adsorventes das próximas regiões do leito. Neste tempo, a concentração do efluente líquido é isenta do adsorbato (ponto C1).

Quando a parte superior do leito está praticamente saturada, a adsorção tem lugar sobre uma estreita zona denominada zona de transferência de massa, na qual a concentração é alterada mais rapidamente. Conforme continua o fluxo, o comprimento da zona de

transferência de massa se movimenta no sentido do fluxo, em uma taxa menor que a velocidade linear do líquido através do leito. Em um tempo qualquer, parte do leito está saturada com o adsorbato, porém a concentração do efluente (ponto C2) na saída é ainda praticamente zero.

No ponto (C3) a zona de transferência de massa chega próximo ao fundo do leito e a concentração do adsorbato na saída da coluna tem um valor considerável pela primeira vez. Diz-se que o sorbato atingiu o “*breakpoint*”. A partir desse ponto, a concentração do mesmo no efluente aumenta rapidamente porque a zona de transferência de massa chegou ao fundo da coluna e no ponto (C4) praticamente atinge a mesma concentração da alimentação. No ponto (C4) a coluna está praticamente saturada. Pouca adsorção acontece com um fluxo posterior de líquido através da coluna e, para propósitos práticos, atinge-se o equilíbrio.

O tempo no qual a curva de *breakthrough* aparece e a sua forma são influenciados pelo método de operação do adsorvedor de leito fixo. A taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial de adsorbato, o comprimento e o diâmetro do adsorvedor têm influência na forma da curva de *breakthrough*.

O tempo para atingir o *breakpoint* geralmente diminui com uma diminuição do comprimento do leito, um aumento do tamanho de partícula do adsorvente, um aumento da vazão através da camada e um aumento da concentração inicial de adsorbato (Bretschneider e Kurfurst, 1987).

2.6 Carbono Ativado

Os carbonos ativados são materiais carbonosos porosos que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente.

Apresentam áreas superficiais efetivas, geralmente, na faixa de 300 a 1500 m²/g. Geralmente, os carbonos que possuem as maiores áreas superficiais são ditos os melhores, mas nem sempre isso é verdade. Deve-se fazer um estudo de todas as variáveis relevantes (capacidade, seletividade, dentre outros) para poder ter certeza da sua eficiência em certo processo.

Eles são utilizados como adsorventes, catalisadores ou suportes de catalisador. Na área de tratamento de efluentes é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade.

Geralmente são fabricados por um processo de ativação que, na maioria dos casos, é realizada por tratamentos com gases oxidantes ou por carbonização da matéria-prima com produtos químicos desidratantes nas condições adequadas para que desenvolvam porosidade. Tal processo produz uma distribuição interna de poros e afeta a superfície do carbono, geralmente, para aumentar sua capacidade de adsorção. Porém, pela variação das condições de ativação, diferenças de superfícies internas podem ser induzidas (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006).

Podem ser adquiridos em pó ou granulado. O carbono em pó (CAP) é adicionado, geralmente, na água bruta ou pré-oxidada, na forma de uma suspensão. O carbono ativado granular (CAG) é geralmente utilizado em colunas (filtros), após a filtração em ETAs (Estação de Tratamento de Afluentes) que tratam água superficial. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna.

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

- Macroporos: maior que 50 nm
- Mesoporos: entre 2 e 50 nm
- Microporos secundários: entre 0,8 e 2 nm
- Microporos primários: menor que 0,8 nm

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado como adsorvente o carbono ativado comercial 830W da Norit (Holanda). Este não passou por qualquer tratamento químico, ou seja, não houve impregnação de nenhum metal em sua estrutura. Entretanto, foi realizado um tratamento térmico para remoção de possíveis contaminantes, este consistia em regenerá-lo em forno mufla com taxa de aquecimento gradual de 20°C a cada 10 minutos até a temperatura final de 140°C permanecendo nesta por três horas à pressão atmosférica.

Devido à complexidade de se trabalhar com combustíveis reais optou-se por utilizar misturas sintéticas da faixa da gasolina. Estas foram preparadas a partir de reagentes P.A. e eram compostas por um hidrocarboneto representando as parafinas e um composto sulfurado refratário a HDS e que estivesse presente na maioria das frações de gasolina. Foram também utilizadas misturas na qual um composto hidrocarboneto aromático foi adicionado. As propriedades dos reagentes utilizados podem ser observadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades dos reagentes utilizados

Reagentes	P.M.⁽¹⁾ (g/mol)	P.E.⁽²⁾ (°C)	P.V.⁽³⁾ (mmHg a 25°C)	Densidade (20°C g/mL)
N-hexano	86,18	69	151,3	0,659
N-octano	114,2	125,6	51	0,703
Tiofeno	84,14	83-84	80	1,060
Tolueno	91,14	110,6	28,4	0,870

⁽¹⁾ Peso molecular

⁽²⁾ Ponto de ebulição

⁽³⁾ Pressão de vapor

Assim, para os ensaios realizados em cromatografia em *headspace* foram utilizadas soluções de tiofeno/n-hexano em concentrações que variavam de 5 a 40% para os experimentos de banho finito e uma solução equimolar tiofeno/tolueno para os experimentos de seletividade.

Nos experimentos em leito fixo foram utilizadas misturas sintéticas de tiofeno/n-octano em concentrações que variavam de 250ppm a 1000ppm, além da mistura composta por tolueno/n-octano (20:80 volume) com 1000ppm de tiofeno.

Os outros materiais utilizados foram os gases utilizados na caracterização textural do adsorvente e nas análises realizadas no cromatógrafo a gás (GC).

3.2 Métodos

3.2.1 Caracterização do Adsorvente

A análise textural por adsorção de N_2 permite avaliar parâmetros importantes dos adsorventes sólidos e catalisadores, dentre estes a área específica, o volume de poros e a distribuição dos diâmetros de poro, através da análise de isotermas de adsorção de moléculas padrão.

Dessa maneira, a caracterização textural dos adsorventes foi realizada utilizando o equipamento Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA), representado na Figura 3.1. O princípio de funcionamento deste equipamento é baseado no método volumétrico, através do qual, o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença de pressão antes e durante o estabelecimento do equilíbrio de adsorção (Rouquerol *et al.*, 1999). Através das isotermas de adsorção de N_2 , obtidas a 77K, o equipamento forneceu a área específica calculada pela equação de BET e o volume de microporos pelo modelo Dubinin-Radushkevich (DR).



Figura 3.1 – Equipamento utilizado para determinar a área específica e o volume de poros.

3.2.2 Cromatografia em *Headspace*

O método de cromatografia em *headspace* permite a amostragem da fase vapor através de um acessório “*Headspace Sampler*” (HS) conectado a um cromatógrafo a gás (GC). O amostrador *headspace* automatiza a retirada de amostra da fase vapor, bem como padroniza as condições experimentais desta operação (Buarque, 1999).

A técnica de cromatografia em *headspace* consiste em analisar a composição da fase vapor em equilíbrio com a fase condensada de uma mistura em um frasco completamente selado (células de equilíbrio) contendo o adsorvente. Uma vez que, em uma dada temperatura, após uma quantidade suficiente de tempo haverá três fases equilibradas: vapor, líquido e adsorvida, o que permite que uma alíquota da fase vapor seja analisada através de um amostrador automático (*headspace*). Dessa maneira, a partir da composição da fase vapor (y) é possível usar relações de um Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) para calcular a composição da fase líquida (x) (Buarque *et al.*, 2005). A Figura 3.2 ilustra o aparato experimental necessário para a realização desta técnica.

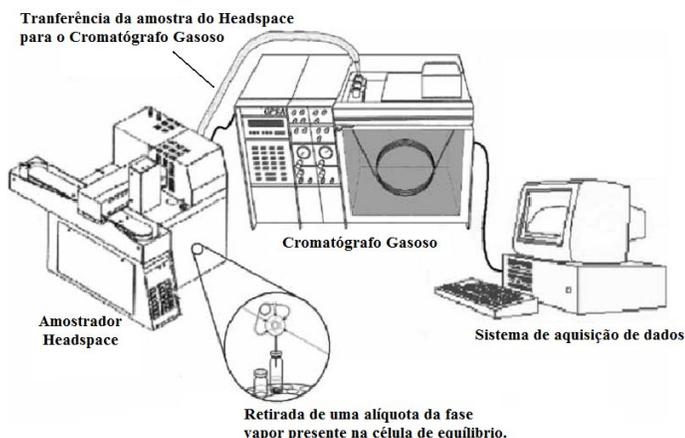


Figura 3.2 – Aparato experimental da técnica de cromatografia em *headspace* (Buarque *et al.*, 2005)

Esta técnica pode ser utilizada para determinar isotermas de adsorção e seletividade de misturas mono e multicomponente. Apresenta a vantagem, em relação às outras técnicas tradicionais, de permitir a determinação do equilíbrio de adsorção em fase líquida, com excelente precisão, desde baixas concentrações até concentrações próximas da saturação do adsorvente, que é a condição real nos processos industriais (Cavalcante Jr., 1998). Além disso, requer necessidade de pequenas quantidades de adsorvente e minimiza

eventuais desequilíbrios no sistema adsorbato-adsorvente, amostrando a fase vapor (Buarque *et al.*, 2005).

Todas as análises foram realizadas através do *Headspace* Tekmar 7000 acoplado a um GC da marca VARIAN modelo CP-3800, com um injetor frontal e um detector do tipo FID (detector de ionização de chama) acoplados (Figura 3.3).



Figura 3.3 – (A) Cromatógrafo a gás VARIAN modelo CP-3800. (B) *Headspace* Tekmar 7000.

3.2.2.1 Modo Banho Finito

Os experimentos em banho finito são semelhantes ao método tradicional. A diferença consiste na determinação da concentração da fase líquida. Enquanto na técnica tradicional a concentração da fase líquida é determinada através da amostragem e análise da mesma, na técnica em cromatografia em *headspace* é realizada a amostragem da fase vapor e através de relações de ELV é então determinada a concentração da fase líquida.

A técnica de banho finito consiste em colocar em contato uma pequena massa de adsorvente com uma determinada massa da mistura sintética (composição conhecida) em frascos lacrados sob temperatura controlada. Decorrido o tempo necessário para haver o equilíbrio termodinâmico, a fase vapor é amostrada pelo *headspace* e analisada pelo GC. Determinada a concentração da fase vapor, determina-se a concentração da fase líquida por relação de ELV e, por balanço de massa, calcula-se a quantidade adsorvida (Torres *et al.*, 2001).

Antes de realizar os ensaios em banho finito, foi necessário realizar testes cinéticos para determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio no sistema adsorbato/adsorvente a 60°C, além do estudo empírico do equilíbrio líquido-vapor da mistura tiofeno/n-hexano a 60°C. Assim, as células de equilíbrio (CE) preparadas foram colocadas no interior do forno do *headspace* para atingir a temperatura de equilíbrio, ficando nestas

condições por aproximadamente 2 horas. Em seguida, a fase vapor foi amostrada pelo *headspace* e analisada pelo GC.

3.2.2.2 Modo Seletividade

O Modo Seletividade consiste em analisar o sistema na iminência da saturação do adsorvente, pois quando a quantidade de adsorbato líquido adicionado é exatamente aquela necessária para saturar completamente o adsorvente, a composição da fase adsorvida (em equilíbrio) refletirá a afinidade relativa (α_{ij}) do adsorvente pelos vários componentes da fase alimentada (Cavalcante Jr., 1998).

Para isso, adicionam-se pequenas quantidades da mistura líquida de composição conhecida a uma quantidade fixa de adsorvente, variando a proporção de massa de líquido/massa de sólido, e mede-se a razão das frações molares obtidas na fase vapor (y_i/y_j). Antes da saturação do adsorvente, a concentração da fase adsorvida (Z) será praticamente igual àquela alimentada. Entretanto, quando o adsorvente estiver completamente saturado, a fase vapor (Y) estará em equilíbrio com a fase líquida (X) que apareceu numa quantidade muito pequena, e está em equilíbrio com a fase sólida saturada (Z). Assim, conhecida a razão de composições na fase vapor (y_i/y_j) em equilíbrio neste ponto, a razão na fase líquida (x_i/x_j) pode ser determinada por relações de equilíbrio de fases e a seletividade calculada.

Neste trabalho foram realizados testes de seletividade tiofeno/tolueno a 60°C. O procedimento de análise foi o mesmo utilizado para as análises de banho finito.

3.2.2.3 Preparação das Células de Equilíbrio

O *Headspace* Tekmar 7000 permite a utilização de até 12 células de equilíbrio de 9, 12 ou 22mL. Assim, as células de equilíbrio utilizadas nesse trabalho consistiam de frascos de vidro de 22 mL, próprios ao uso no acessório *headspace*. Estes eram previamente lavados, enxaguados com água destilada e, em seguida, secos em estufa à temperatura superior a 100°C durante aproximadamente 1 hora, para garantir a remoção de algum possível contaminante.

Foram preparadas células de equilíbrio para três procedimentos diferentes, determinação das Curvas de Equilíbrio Líquido-Vapor, ensaio de Banho Finito e de Seletividade.

3.2.2.3.1 Curvas de Equilíbrio Líquido-Vapor

Foi realizado um estudo empírico do ELV do tiofeno em n-hexano e do tolueno em n-hexano (Apêndice A) para que posteriormente fossem determinadas as frações mássicas da fase líquida. Foram preparadas 16 células de equilíbrio sem adsorvente, ou seja, apenas com a solução contendo 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40% m/m de tiofeno/n-hexano e de tolueno/n-hexano.

3.2.2.3.2 Ensaio de Banho Finito

Nos experimentos em banho finito nove células de equilíbrio foram utilizadas, sendo 8 pontos de isoterma e um ponto em branco (não há adsorvente). Para cada célula, adicionou-se uma 0,1g do adsorvente previamente tratado termicamente e 0,4g da mistura sintética tiofeno/n-hexano de concentração variando de 5 a 40 %, em seguida os frascos foram lacrados com lacres de alumínio e septos de borracha butílica e/ou silicone.

3.2.2.3.3 Ensaio de Seletividade

Para os estudos de seletividade as células de equilíbrio foram preparadas com 0,1g de adsorvente previamente tratado termicamente e quantidades crescentes de líquido (mistura equimolar tiofeno/tolueno 1:1, peso), procurando cobrir uma ampla faixa de razão de massas líquido/sólido, em busca de um valor correspondente à cobertura total de adsorvato sem excesso de líquido. Os frascos foram lacrados com lacres de alumínio e septos de borracha butílica e/ou silicone.

3.2.2.4 Programação do *Headspace* e Método Cromatográfico

3.2.2.4.1 Programação do *Headspace*

Inicialmente, foram feitos testes de tempo de equilíbrio para os ensaios mono e multicomponentes de 2, 4, 8, 10 até 24 horas obtendo-se um tempo mínimo de 2 horas para que o equilíbrio líquido-vapor fosse atingido. A temperatura de equilíbrio no forno foi 60°C, a do *loop* de amostragem, 10°C acima da temperatura do forno e a temperatura da linha de

transferência, 10°C acima da temperatura do *loop*, para evitar a possível condensação de vapores nestas linhas. Os parâmetros de configuração estão representados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros de configuração do *Headspace* Tekmar 7000

Tempo de equilíbrio no forno	120 min
Temperatura de equilíbrio no forno	60°C
Temperatura de <i>loop</i> de amostragem	70°C
Temperatura da linha de transferência	80°C
Pressão do gás de arraste	5 a 10 psig
Tempo de injeção	0,46 min
Tempo de pressurização	0,20 min
Tempo de amostragem	0,16 min
Tempo de equilíbrio no <i>loop</i>	0,01 min

3.2.2.4.2 Método Cromatográfico

A análise cromatográfica foi utilizada para a aquisição de dados de equilíbrio a partir das relações entre as frações mássicas dos componentes na fase vapor, contidas nas células de equilíbrio, e a composição da fase líquida.

O cromatógrafo utilizado foi um GC da marca VARIAN modelo CP-3800. No forno do cromatógrafo, instalou-se uma típica coluna cromatográfica CP-WAX capilar com 25 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro. O detector utilizado foi o de ionização de chama (FID) que possui alta sensibilidade para a determinação de composições infinitesimais com razoável precisão. Admitiu-se para o cromatógrafo os seguintes gases: nitrogênio como gás de arraste e gás de “make-up”, hidrogênio e ar sintético como gases de alimentação do detector FID.

As informações da coluna e do método utilizado para quantificação dos compostos estão relatadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Programação do cromatógrafo para as análises dos experimentos realizados com o *headspace*

Coluna cromatográfica	CP-WAX 52 CB – 25m – 0,25mm – 0,2µm
Gás de arraste	N ₂ (nitrogênio)
Pressão na entrada da coluna	10 psig
Split	150 mL/min
Programação de temperatura do forno	60°C (8 min) 125°C (20 min)
Temperatura do injetor	250°C
Detector	Detector de Ionização de Chama (<i>FID</i>)
Temperatura do detector	260°C
Vazões do detector	H ₂ (30 mL/min); N ₂ (30 mL/min); Ar sintético (300 mL/min)

3.2.2.5 Tratamento Matemático

3.2.2.5.1 Balanço de Massa (Isoterma)

Através de um balanço de massa (Equação 3.1) para um componente i (não-inerte) entre a condição inicial e de equilíbrio na técnica banho finito, calcula-se a concentração final na fase sólida.

$$m_{l_0} \cdot x_{i_0} = m_s \cdot q \cdot PM_i + (m_{l_0} - q \cdot m_s \cdot PM_i) x_{i,eq} \quad (3.1a)$$

$$\text{Ou} \quad q = \frac{m_{l_0} (x_{i_0} - x_{i,eq})}{m_s (1 - x_{i,eq}) \cdot PM_i} \quad (3.1b)$$

Em que: m_{l_0} é a massa inicial do líquido (g), x_{i_0} é a fração mássica inicial no líquido, m_s a massa de adsorvente (g), q é a quantidade adsorvida (mol/g), PM_i a massa molar do componente i (g/mol), e $x_{i,eq}$ a fração mássica do componente i na condição de equilíbrio.

O primeiro membro da Equação 3.1a corresponde a massa inicial do componente i na fase líquida, o primeiro termo do segundo membro representa a massa final na fase adsorvida e o segundo termo, a massa no equilíbrio de i na fase líquida.

A concentração da fase adsorvida no equilíbrio (C) é dada pela divisão do número de moles do componente i na fase líquida em equilíbrio pelo volume total desta fase, obtendo-se a Equação 3.2.

$$C = \frac{x_{i,eq} / PM_i}{x_{i,eq} \cdot V_i + x_{j,eq} \cdot V_j} \quad (3.2)$$

Onde V_i e V_j são os volumes específicos dos componentes i e j (constituente inerte da mistura líquida).

3.2.2.5.2 Seletividade

Conhecida a razão de composições na fase vapor (y_i/y_j) em equilíbrio, a correspondente razão na fase líquida (x_i/x_j) pode ser determinada através das curvas de equilíbrio líquido-vapor obtidas.

Assim, a seletividade entre o tiofeno e o tolueno pode ser estimada pela Equação 3.3.

$$\alpha_{tio/tol} = \frac{z_{tio} / z_{tol}}{x_{tio} / x_{tol}} \quad (3.3)$$

em que z_{tio} e z_{tol} são as frações molares do tiofeno e tolueno, respectivamente, na fase adsorvida, que corresponde a mistura preparada.

Assim, uma vez que a mistura utilizada para os cálculos de seletividade era equimolar a Equação 3.3 pode ser ajustada para a Equação 3.4.

$$\alpha_{tio/tol} = \frac{x_{tol}}{x_{tio}} \quad (3.4)$$

3.2.3 Experimentos em Leito Fixo

O aparato experimental utilizado para os experimentos em leito fixo é constituído de uma coluna de aço inox, com 25cm de comprimento e 0,46cm de diâmetro interno, montada em um sistema interligado com bomba e medidor de pressão utilizada em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com um forno para o controle da temperatura. A Figura 3.4 ilustra o aparato experimental utilizado.

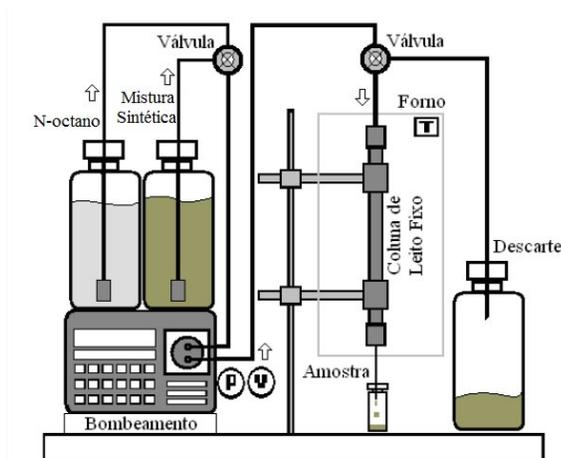


Figura 3.4 – Esquema do sistema de adsorção em leito fixo

Os experimentos em leito fixo foram realizados com as misturas sintéticas descritas na Tabela 3.4, passando através de uma coluna (leito fixo) recheada de carbono ativado 830W à temperatura de 30°C e um ensaio a 45°C.

Tabela 3.4 – Concentração das misturas sintéticas utilizadas

Concentração (ppm)	Concentração (mmol/L)
277	2,32
420	3,51
537	4,49
750	6,28
1014	8,48
1014 com tolueno	8,48

O adsorvente foi inicialmente macerado e peneirado a fim de se obter uma granulometria entre 100 e 140 mesh (0,105 e 0,149mm), para aumentar a área de contato com

a mistura líquida. O mesmo também passou pelo tratamento térmico citado anteriormente. O empacotamento foi realizado manualmente, adicionando-se o material na coluna com auxílio de um agitador mecânico, a fim de obter um empacotamento uniforme. A massa de adsorvente no interior da coluna foi determinada gravimetricamente, ou seja, pela diferença entre a massa da coluna preenchida e a da coluna vazia.

Após o empacotamento do leito foi realizada a caracterização do mesmo através da determinação da densidade de empacotamento (Equação 3.5) e da porosidade do leito (Equação 3.6) para evitar a elevação de pressão no sistema, quando a porosidade está muito baixa (leito excessivamente compactado), ou que sejam formados caminhos preferenciais, o que normalmente está associado a pressões e tempos de retenção reduzidos.

$$\rho_E = \frac{M_T}{V_C} \quad (3.5)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_a} \quad (3.6)$$

em que ρ_E é a densidade de empacotamento, M_T , a massa de adsorvente presente no interior da coluna, V_C , o volume da coluna, ε , a porosidade e ρ_a , a densidade aparente do adsorvente.

Antes de conectar a coluna ao sistema foi necessário medir o tempo que a mistura levaria do frasco de alimentação até a entrada da coluna e da saída da coluna até os frascos de coleta (tempo morto). Para isso uma conexão própria, que une as tubulações da entrada e da saída da coluna, foi conectada no lugar da mesma e fez-se passar uma mistura através do sistema, as amostras foram coletadas e analisadas. O tempo morto correspondeu ao tempo necessário para a mistura ser detectada. Assim, após a verificação da porosidade e dos volumes mortos a coluna foi conectada ao sistema e o solvente (n-octano) foi bombeado na vazão de 0,5mL/min (vazão de operação) até que fosse estabelecido o equilíbrio de pressão e temperatura. Em seguida iniciou-se o bombeamento de uma das misturas sintéticas para o sistema. A coleta das amostras foram realizadas após um intervalo de tempo correspondente ao tempo medido, ela foi realizada de 1 em 1 minuto até que a concentração da saída fosse igual a concentração da alimentação. Em seguida era então realizada a dessorção do leito através do bombeamento de n-octano nas mesmas condições de operação, para que após a completa dessorção de tiofeno fosse realizado o mesmo experimento com uma concentração de mistura sintética diferente.

3.2.3.1 Análise das Amostras

As amostras coletadas foram analisadas no GC da marca VARIAN modelo CP-3800. No forno do cromatógrafo, instalou-se uma típica coluna cromatográfica CPSil-5 capilar com 25 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro. O detector utilizado foi o de Fotometria de Chama Pulsante (PFPD), que é um detector específico para compostos de enxofre, fósforo e nitrogênio. Optou-se por utilizar o PFPD porque as soluções utilizadas nos experimentos em leito fixo apresentavam uma quantidade de tiofeno muito inferior a quantidade de n-octano, o que ocasionava um erro de análise muito grande quando utilizava o FID, que detecta ambos os componentes.

As informações da coluna e do método utilizado para quantificação dos compostos estão relatadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Programação do cromatógrafo para as análise dos experimentos em leito fixo

Coluna cromatográfica	CP-Sil-5 25m 0,25mm 0,2 μ m
Gás de arraste	N ₂ (nitrogênio)
Pressão na entrada da coluna	10 psig
Split	100 mL/min
Programação de temperatura do forno	50°C (1 min) 120°C (2 min)
Temperatura do injetor	200°C
Detector	Detector de Fotometria de Chama Pulsante (PFPD)
Temperatura do detector	200°C
Vazões do detector	H ₂ (13,5 mL/min); Ar sintético 1 (17 mL/min); Ar sintético 2 (10 mL/min)

Assim, uma vez que o PFPD detecta apenas o tiofeno, foi necessário fazer uma curva de calibração (Apêndice B) para que a partir da área do pico possa ser calculada a concentração. Como a resposta do detector não é linear, a curva de calibração é realizada a partir da raiz quadrada das áreas e a concentração.

3.2.3.2 Tratamento Matemático

A partir de um balanço de massa é possível obter a quantidade adsorvida a partir da *breakthrough* para cada mistura sintética.

O balanço de massa no leito pode ser realizado a partir da Figura 3.5, resultando na Equação 3.7.

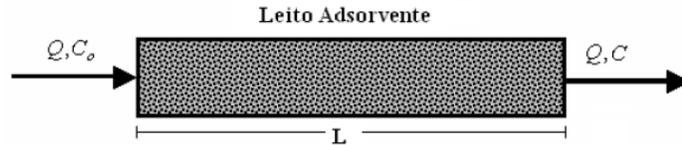


Figura 3.5 – Esquema de uma coluna de adsorção utilizada para um experimento do tipo *breakthrough*.

$$\int_0^t (Q \cdot C_o) dt = V_L \varepsilon C_o + M_L q^* + \int_0^t (Q \cdot C) dt \quad (3.7)$$

Assim, rearranjando a Equação 3.7 da obtêm-se a Equação 3.8, que corresponde à capacidade de adsorção no leito em equilíbrio com a concentração inicial.

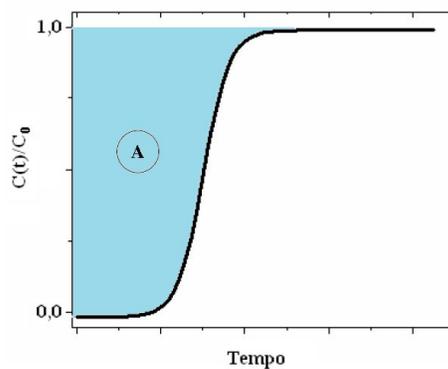
$$q^* = \frac{C_o}{M_L} \left[Q \int_0^t \left(\frac{1-C}{C_o} \right) dt - V_L \cdot \varepsilon \right] \quad (3.8)$$

Sabendo que $\int_0^t \left(\frac{1-C}{C_o} \right) dt$ corresponde à área sobre a curva de *breakthrough* (A),

ilustrada na Figura 3.6, e que $M_L = (1 - \varepsilon) V_L$ a Equação 3.8 se resume a Equação 3.9.

$$q^* = \frac{C_o (Q \cdot A - V_L \cdot \varepsilon)}{(1 - \varepsilon) V_L} \quad (3.9)$$

Onde q^* corresponde a quantidade adsorvida (mmol/L), C_o , a concentração na entrada da coluna (mmol/L), Q , a vazão (mL/min), V_L , o volume do leito (mL) e ε , a porosidade do leito.

Figura 3.6 – Curva típica de *breakthrough*

A quantidade adsorvida de cada curva de *breakthrough* na mesma temperatura corresponde a um ponto na isoterma nesta temperatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do Adsorvente

A isoterma de adsorção de N_2 a 77K do carbono ativado 830W, que foi utilizado em todos os experimentos, está representada na Figura 4.1. Ela mostra ser uma curva de adsorção do tipo IV com formação de histerese segundo a BDDT.

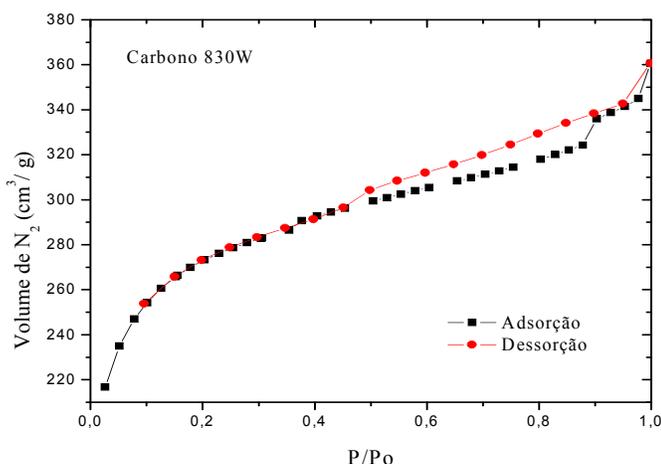


Figura 4.1 □ Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77K no carbono 830W da Norit.

A histerese é a não-superposição da curva de equilíbrio medida por degraus negativos de pressão (dessorção) em relação àquela medida por incrementos de pressão (adsorção), sendo um fenômeno associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Entretanto, como existe um alto volume de gás adsorvido a baixas pressões relativas há também a presença de microporos. Essas características do material podem ser confirmadas pelo diâmetro médio do poro que pode ser visualizado na Tabela 4.1.

Outras caracterizações do material foram fornecidas pelo equipamento, conforme descrito no capítulo de Materiais e Métodos. Assim, foi calculada a área específica calculada pela equação de BET e o volume de microporos pelo modelo Dubinin-Radushkevich (DR), além do diâmetro médio de poros (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Propriedades do carbono ativado 830W.

Área BET	784 m ² /g
Diâmetro médio de poros	28,3 Å
Volume de poros	0,555 cm ³ /g

4.2 Cromatografia em *Headspace*

4.2.1 Avaliação do Equilíbrio de Adsorção do Tiofeno

A Figura 4.2 ilustra os dados obtidos através dos experimentos de banho finito no *headspace* conforme descrito no capítulo de Materiais e Métodos.

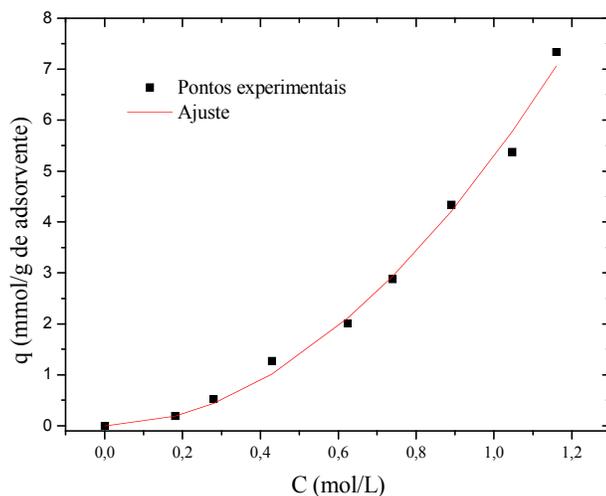


Figura 4.2 – Isoterma de adsorção tiofeno/n-hexano a 60° C.

Observou-se que a isoterma obtida é classificada como do tipo III pela BDDT, o que indica as interações adsorvente-adsorbato são fracas. Os pontos experimentais foram ajustados pelo software ORIGIN 6.0 (Microcal Software) ao modelo de Freundlich e os parâmetros estão representados na Tabela 4.2. O bom ajuste dos dados experimentais ao modelo, com $n < 1$, indica que a superfície do carbono ativado é heterogênea.

Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos pelo ajuste ao modelo de Freundlich para tiofeno

Temperatura	K_p (mmol ⁿ .g ⁿ⁻¹ /L)	n	R ²
60°C	5,28769	0,51288	0,99343

O resultado do parâmetro n confirma a isoterma desfavorável, pois valores do expoente situados fora do intervalo $1 < n < 10$, indicam esse tipo de isoterma. Nesse tipo de isoterma a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluída.

Entretanto, é importante comentar que, uma vez que o modelo de Freundlich não limita a capacidade de adsorção, a quantidade adsorvida tende a ser infinita quando a concentração aumenta. Ele é aplicado somente abaixo da concentração de saturação.

4.2.2 Avaliação da Seletividade

A avaliação da seletividade do adsorvente pelo composto sulfurado em relação ao aromático foi realizada a 60°C e está representada na Figura 4.3.

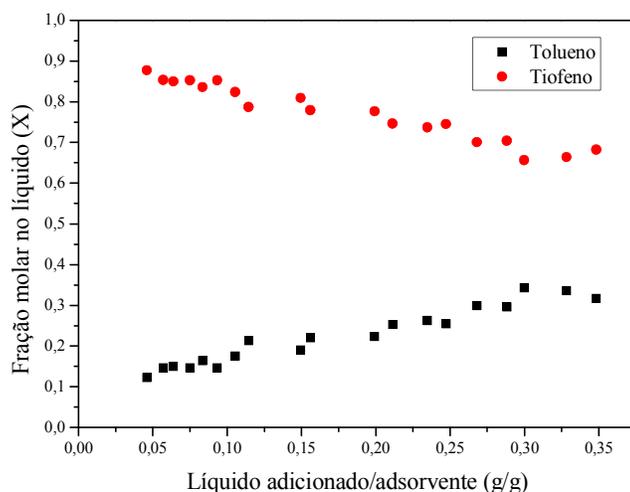


Figura 4.3 – Resultados experimentais para seletividade tiofeno/tolueno sobre carbono 830W a 60°C.

Segundo Cavalcante Jr. (1998) a seletividade se manifesta na iminência da saturação do adsorvente, pois quando a quantidade de adsorbato líquido adicionado é exatamente aquela necessária para saturar completamente o adsorvente, a composição da fase

adsorvida (em equilíbrio) refletirá a afinidade relativa (α_{ij}) do adsorvente pelos vários componentes da fase alimentada.

Assim, embora não tenha sido possível verificar um ponto de saturação da mesma maneira que foi feito em Oliveira *et al.* (2009) (Figura 4.4), é possível notar que em todas as faixas de razão massa de líquido/massa de sólido analisadas a concentração de tiofeno na fase líquida foi maior que a do tolueno. Isso indica que o adsorvente apresenta seletividade pelo tolueno em relação ao tiofeno, adsorvendo cerca de nove vezes mais o composto aromático do que o composto sulfurado.

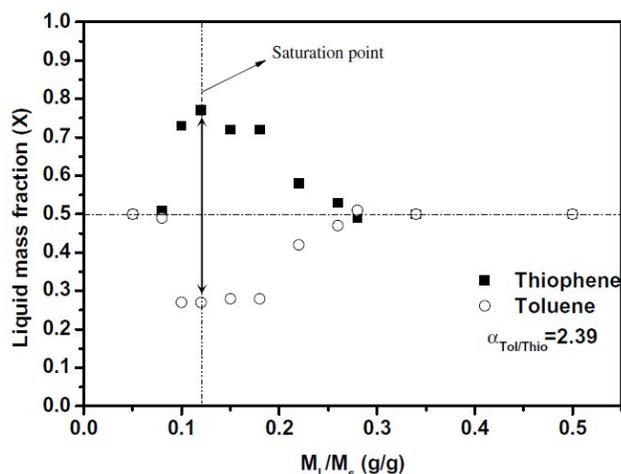


Figura 4.4 – Resultados experimentais para seletividade tiofeno/tolueno sobre NaY a 30°C (Oliveira *et al.*, 2009).

4.3 Ensaios em Leito Fixo

A fim de avaliar a capacidade de adsorção do carbono ativado 830W da Norit foram realizados experimentos em leito fixo do tipo *breakthrough*. Para cada corrida experimental foi realizada a caracterização do leito conforme descrito em Materiais e Métodos. Após a análise das amostras coletadas, foram traçadas as curvas de *breakthrough*.

Em todos os experimentos a vazão de entrada de líquido na coluna era de 0,5mL/min, a coluna utilizada foi a descrita no Capítulo 2 e o adsorvente foi o carbono ativado 830W da Norit. A Tabela 4.3 apresenta os valores utilizados e medidos na caracterização do leito utilizado para todos os experimentos.

Tabela 4.3 – Valores utilizados na caracterização do leito.

Volume da coluna	4,15 cm ³
Densidade de empacotamento do leito (ρ_E)	0,28 g/cm ³
Porosidade do leito (ϵ)	0,75

A Figura 4.5 apresenta as curvas de *breakthrough* obtidas nos experimentos com soluções de 277ppm, 420ppm, 537ppm, 750ppm e 1014ppm de tiofeno em n-octano respectivamente. A Tabela 4.4 apresenta a capacidade de adsorção no leito para cada um desses experimentos.

Tabela 4.4 – Capacidade de adsorção no leito.

Concentração da alimentação (ppm)	Capacidade de adsorção (mmol/g de adsorvente)
277	0,010
420	0,017
537	0,023
750	0,030
1014	0,045

De posse desses dados foi possível obter a isoterma de adsorção nessa temperatura, pois cada curva de ruptura apresentada reflete a variação da concentração de adsorbato com o tempo à saída da coluna. A isoterma de adsorção obtida a partir desses experimentos corresponde a Figura 4.6.

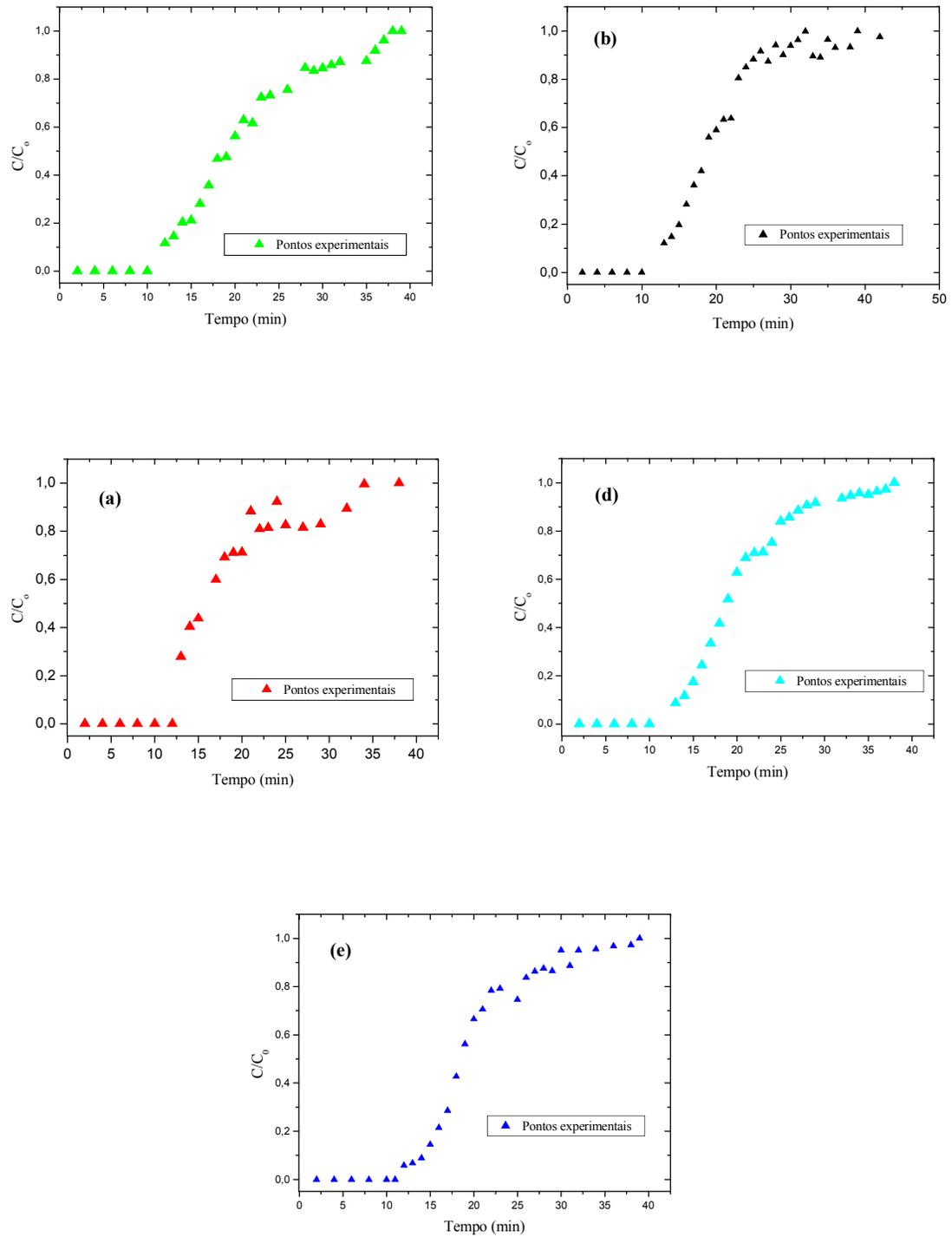


Figura 4.5 – Curvas de *breakthrough* para as concentrações de alimentação de (a) 277ppm, (b) 420ppm, (c) 537ppm, (d) 750ppm e (e) 1014ppm de tolueno em n-octano a 30°C. Vazão: 0,5 mL/min. Coluna: 25 cm (L) x 0,46 cm (D).

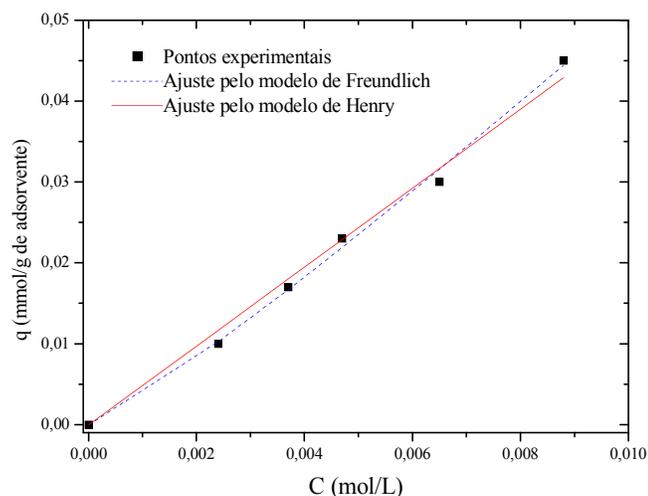


Figura 4.6 – Isoterma de adsorção do tiofeno a 30°C ajustada pelos modelos de Freundlich (---) e Henry (—).

Assim como nos experimentos realizados em cromatografia em *headspace* os resultados obtidos nos experimentos em leito fixo também podem ser ajustados através do modelo de Freundlich. Entretanto, observando os parâmetros de ajuste para os ensaios em leito fixo na Tabela 4.5, é possível observar que os valores são diferentes, isso acontece porque as concentrações utilizadas nos ensaios em *headspace* foram muito superiores as utilizadas em leito fixo.

O valor de n é próximo a 1, o que reduz o modelo de Freundlich ao modelo de Henry. Isso acontece devido às baixas concentrações de adsorbato utilizadas nestes experimentos.

Tabela 4.5 – Parâmetros de ajuste da isoterma de tiofeno a 30°C.

Isoterma	Parâmetros de ajuste		
	K_p (mmol ⁿ .g ⁿ⁻¹ /L)	n	R^2
Freundlich	9,23364	0,95976	0,99644
Henry	H (L/g)		R^2
	4,87502		0,99093

Foi também realizado um experimento com a mistura sintética de 1014ppm a 45°C nas mesmas condições de operação dos experimentos a 30°C. Através da comparação

entre a curva de ruptura a 30°C e 45°C (Figura 4.7) verifica-se que o aumento da temperatura diminui a capacidade de adsorção do leito o que já era esperado, uma vez que o processo de adsorção é exotérmico. Essa redução é de aproximadamente 35%.

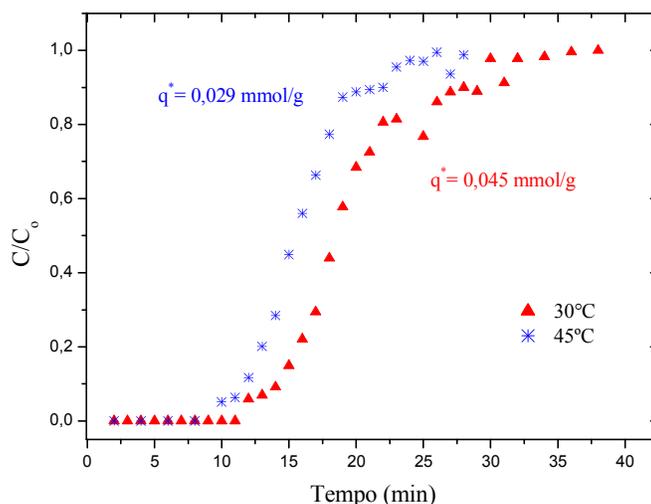


Figura 4.7 – Curvas de *breakthrough* de uma mistura sintética de 1000ppm de tiofeno a 30°C e a 45°C. Vazão: 0,5 mL/min. Coluna: 25 cm (L) x 0,46 cm (D).

A fim de observar a influência da presença de um composto aromático na adsorção do tiofeno, realizou-se um experimento a 30°C com uma mistura sintética composta de 20% de tolueno, 80% n-octano e 1000ppm de tiofeno. Assim, através da comparação das curvas de ruptura (Figura 4.8) verifica-se que a presença de um composto aromático diminui a capacidade de adsorção, uma vez que, como foi já visto nos ensaios de seletividade realizados no *headspace*, o adsorvente utilizado neste trabalho tem preferência pelo tolueno. Neste caso a redução foi de aproximadamente 40%.

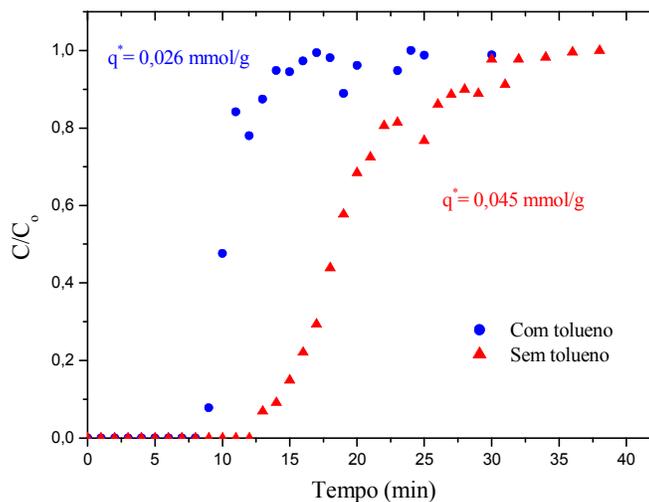


Figura 4.8 – Curvas de breakthrough de tiofeno (1000 ppm) em n-octano (▲) e em tolueno/n-octano 20:80 vol. (●). Vazão: 0,5 mL/min. Coluna: 25 cm (L) x 0,46 cm (D).

4.4 Comparação entre as Capacidades de Adsorção

A Tabela 4.6 mostra a capacidade de adsorção de compostos sulfurados obtida por alguns pesquisadores. Os resultados são provenientes de extrapolação dos resultados obtidos com misturas sintéticas com concentração de enxofre de 400ppm, pois no Brasil as novas regulamentações estabelecem a redução de 400 para 50ppm de enxofre na gasolina.

É possível observar que os resultados obtidos neste trabalho foram menores que os de outros pesquisadores, entretanto, a comparação destes mostrou que os resultados obtidos apresentam a mesma ordem de grandeza que os resultados de outros carbonos ativados, mesmo que impregnado com metal de transição. Com relação aos adsorventes zeolíticos é visível sua maior capacidade de adsorção, principalmente quando estes passam por alguma troca iônica e passam a incorporar metais de transição em sua estrutura. Isso provavelmente ocorre devido ao tamanho de poros mais restrito das zeólitas, que intensifica o potencial de adsorção. No entanto, para moléculas mais volumosas, como o benzotiofeno, estas dimensões reduzidas de poros podem impedir a adsorção destes compostos, reduzindo a capacidade adsortiva.

Tabela 4.6 – Comparação das capacidades de adsorção de compostos sulfurados.

Adsorvente	Adsorbato	Condições	q (mmol/g de ads)	Referência
Carbano ativado 830W da Norit ^(LF)	Tiofeno	30°C	0,017	Este trabalho
PdCl ₂ /AC (carbano ativado) ^(BF)	Tiofeno	20°C	0,069	Ma e Yang (2007)
		50°C	0,050	
	Benzotiofeno	20°C	1,477	
		50°C	0,795	
Cu(I)-Y ^(BF)	Tiofeno	20°C	0,539	
		50°C	0,246	
	Benzotiofeno	20°C	0,507	
		50°C	0,296	

^(LF) Ensaios em Leito Fixo^(BF) Ensaios em Banho Finito

5 CONCLUSÕES

Através deste trabalho foram realizados alguns estudos da adsorção do tiofeno no carbono ativado comercial 830W da Norit (Holanda), sem que o mesmo fosse impregnado com metais de transição.

Verificou-se, através da isoterma de adsorção de N_2 a 77K, que o adsorvente em questão é do tipo microporoso com presença de mesoporos em sua estrutura.

O método de Banho Finito por cromatografia em *headspace* permitiu a obtenção da isoterma de adsorção para o tiofeno a 60°C, que foi ajustada segundo o modelo de Freundlich, o que está de acordo com a estrutura do adsorvente. Entretanto, somente esse resultado não é confiável, pois nos experimentos de equilíbrio monocomponente o n-hexano foi considerado como inerte, o que provavelmente não acontece. Assim, a não consideração da competição entre o n-hexano e o tiofeno pode acarretar erros.

O método de seletividade através do *headspace* não permitiu o cálculo da seletividade devido a não verificação de um ponto de saturação, que pode ter ocorrido devido ao fato deste estar localizado em razões de massa de líquido/sólido inferiores às estudadas. Entretanto, permitiu a visualização da preferência do adsorvente em relação ao tolueno, assim como os demais materiais propostos na literatura. O tolueno é cerca de nove vezes mais adsorvido do que o tiofeno.

Os experimentos em leito fixo permitiram a obtenção da isoterma de adsorção para o tiofeno a 30°C e a baixas concentrações. Esta foi ajustada através do modelo de Freundlich e de Henry, entretanto, o parâmetro n do modelo de Freundlich foi próximo a 1, reduzindo a equação deste ao modelo de Henry.

Tais experimentos também permitiram a visualização da diminuição da capacidade de adsorção do leito com o aumento da temperatura, devido ao fato do processo de adsorção ser exotérmico, além de reforçar a presença da competição entre o composto sulfurado e o aromático na adsorção.

A comparação dos resultados deste trabalho com os de outros pesquisadores mostrou que os resultados obtidos apresentam a mesma ordem de grandeza que os resultados de outros carbonos ativados, mesmo que impregnado com metal de transição. Entretanto, em relação aos adsorventes zeolíticos é visível sua maior capacidade de adsorção, principalmente quando estes passam por alguma troca iônica e passam a incorporar metais de transição em sua estrutura (Ma e Yang, 2007). Isso provavelmente ocorre devido ao tamanho de poros mais restrito das zeólitas, que intensifica o potencial de adsorção. No entanto, para moléculas mais

volumosas, como o benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus alquil-derivados, estas dimensões reduzidas de poros podem impedir a adsorção destes compostos. Estudos posteriores deverão aplicar esta mesma metodologia aqui descrita para o carbono ativado impregnado com metais de transição e compostos sulfurados mais volumosos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, L., MESQUITA, E., GÍRIO, F. M., “*Dessulfurização bacteriana de combustíveis fósseis*”. Boletim de Biotec. v. 62, p. 3-8, **1999**.

BRETSCHNEIDER; B.; KURFURST; J., “*Air Pollution control technology*”. Amsterdam: Elseiver, p. 296, **(1987)**.

BUARQUE, H.L.B. , “*Adsorção de Multicomponente de Xilenos em Zeólitas Y no Equilíbrio*”, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, **1999**.

BUARQUE, H.L.B.; CHIAVONE FILHO, O.; CAVALCANTE JR, C.L., *Adsorption Equilibria of C8 Aromatic Liquid Mixtures on Y Zeolites using Headspace Chromatography. Separation Science and Technology*, v. 40, p. 1817-1834. **(2005)**

CAVALCANTE JR., C. L.; Azevedo, D. C. S., “*Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Procedimento em Escala Comercial*”, Tese submetida a Concurso Público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, **1998**.

CIOLA, R., “*Fundamentos da Catálise*”, Ed. Moderna, São Paulo - SP. **(1981)**

DAUZACKER E. R. & PALOMBO, F., “*Impacto das Futuras Especificações na Formulação da Gasolina Brasileira*”. Boletim Técnico Petrobrás, 46, 256-269, **2003**.

DO, D.D., “*Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*”, Series on Chemical Engineering, Vol. 2, Imperial College Press, London, **1998**.

EPA 420-R-99-023 - Regulatory Impact Analysis – “*Control of Air Pollution from New Motor Vehicles: Tier 2 Motor Vehicle Emissions Standards and Gasoline Sulfur Control Requirements*”. Engine Programs and Compliance Division, Office of Mobile Sources, U.S. Environmental Protection Agency, **1999**.

FARO JR., A. C., “*Sulfetos e Os Hidrotratamentos*” Curso de Catálise – Catalisadores e Processo Caralíticos, IBP, São Paulo, **1994**.

HERNANDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H.; QI, G.; YANG, R. T., *Desulfurization of Transportation Fuels by p-Complexation Sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)- zeolites*. Appl. Catal. B: Environ.; 56; 111 – 126; **2005**.

KROPP, K. G., ANDERSSON, J. T., FEDORAK, P. M., “*Bacterial transformations of 1,2,3,4-tetrahidrodibenzothiophene and dibenzothiophene*”. Appl. Environ. Microbiol. v. 63, p. 3032-3042, **1997**.

LEE, S. H. D.; KUMAR, R.; KRUMPELT, M., *Sulfur removal from diesel fuel contaminated methanol*. Sep. and Purif. Tech.; 26; 247 – 258; **2002**.

MA, X.; SUN, L.; SONG, C. 2002., *New approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications*. Catalysis Today, 2788, p. 1-10, **2002**.

MA, L; YANG, R. T., *Selective Adsorption of Sulfur Compounds: Isotherms, Heats, and Relationship between adsorption from vapor and Liquid Solution*, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 2670-2768. (**2007**)

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; “*Activated Carbon*”, Ed. Elsevier Science, **2006**.

OLIVEIRA, M.L.M.; MIRANDA, A.A.L.; BARBOSA, C.M.B.M.; CAVALCANTE JR., C.L.; AZEVEDO, D.C.S., *Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II)*. Fuel, 88, 1885-1892. (**2009**)

ROUQUEROL, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; “*Adsorption by Powders & Porous Solids*”, Academic Press, San Diego, **1999**.

RUTHVEN, D. M., “*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*”, John Wiley & Sons: New York, **1984**.

SHOREY, S. W. et al. – “*Improve Refinery Margins and Produce Low-Sulfur Fuels*”, IL, publication of the Hart Energy Group, p. 41-42, Summer **1999**.

SONG, C.; MA, X., *New Designer approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Dearomatization*, Appl. Catal. B: Environmental, 41 (1-2), 207-238, **2003**.

TORRES, A.E.B.; NEVES, S.B.; ABREU, J.C.N.; CAVALCANTE Jr., C.L.; RUTHVEN, D.M., *Single and Multi-component Liquid phase Adsorption Measurements by Headspace Chromatography*. Braz. J. Chem. Eng., v.18 p.121-126. (2001)

THOMAS, J. E., “*Fundamentos de Engenharia de Petróleo*” p. 9 intercência: PRETROBRAS, Rio de Janeiro, 2001.

TIAN, F.P.; JIANG, Z.X.; LIANG, C.H.; LI, Y.; CAI, T.X.; LI, C., *Deep desulfurization of gasoline by adsorption on mesoporous MCM-41*. Chinese Journal of catalysis 26, 628-630. (2005)

TIAN, F.; WU, W.; JIANG, Z.; LIANG, C.; YANG, Y.; YING, P.; SUN, X.; CAI, C.; LI, C., *The study of thiophene adsorption on to La(III)-exchanged zeolite NaY by FT-IR spectroscopy*. J Colloid Interf Sci 2006; 301:395-401. (2006)

YANG, R.T.; “*Adsorbents: Fundamentals and Applications*”, Wiley-Interscience, 2003.

YANG, R. T.; MALDONADO, H. J. A.; YANG, F. H., “*Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites Under Ambient Conditions*”, Science, vol 301, p. 79-81, julho 2003.

Apêndices

APÊNDICE A – Equilíbrio Líquido-Vapor

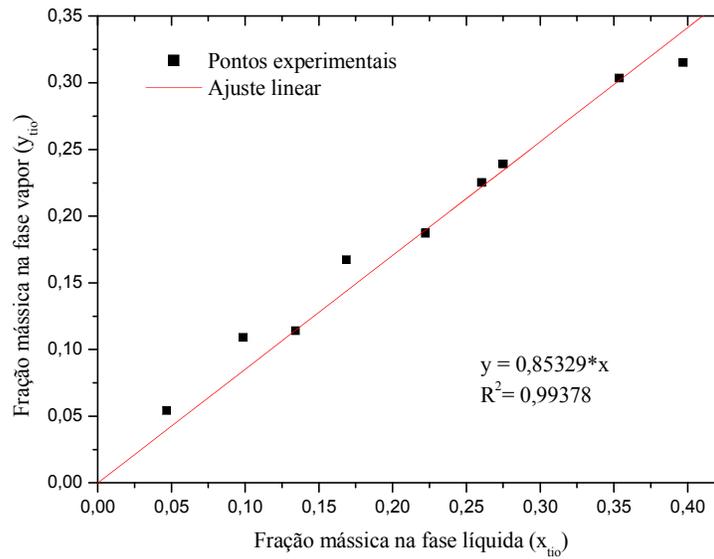


Figura A.1 – Diagrama de ELV tórfeno/n-hexano a 60°C.

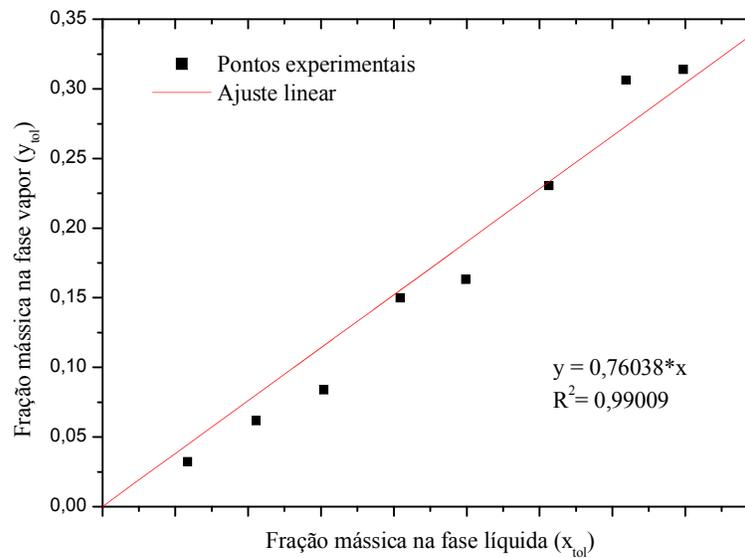


Figura A.2 – Diagrama de ELV tolueno/n-hexano a 60°C.

APÊNDICE B – Curva de Calibração para o PFPD

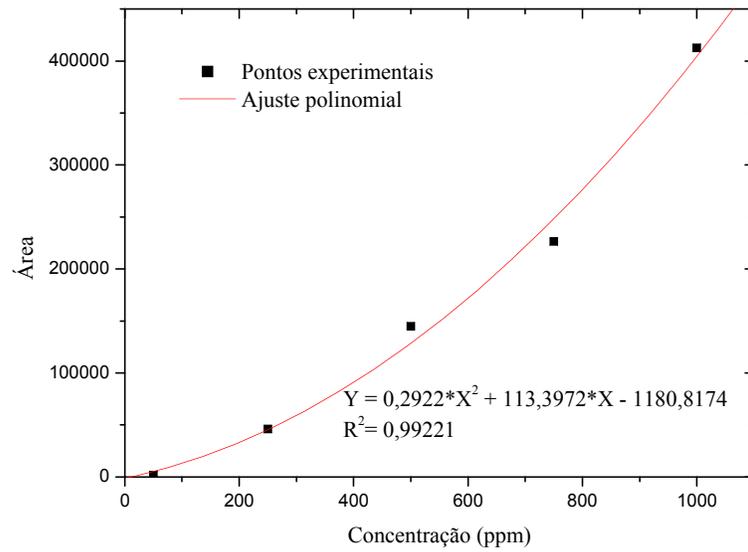


Figura B.1 – Curva de calibração para o PFPD.

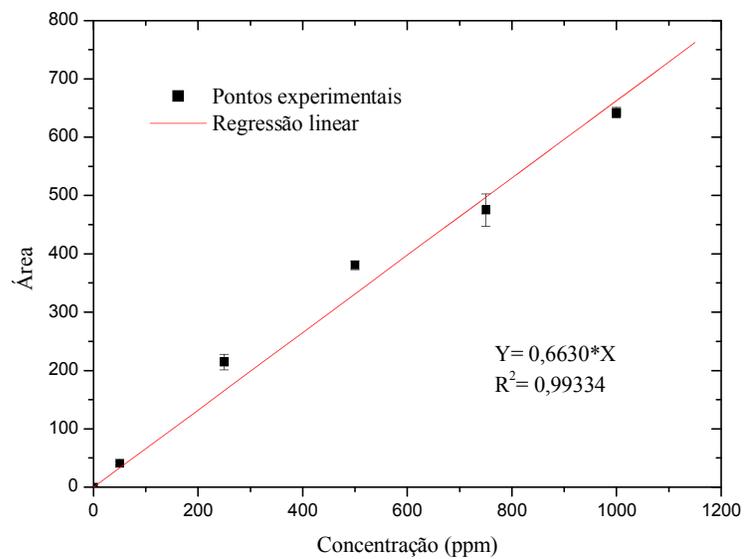


Figura B.2 – Curva de calibração linearizada para o PFPD.