



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUCIANA LIMAVERDE GOMES

**ADSORÇÃO COMO ALTERNATIVA PARA DESSULFURIZAÇÃO
PROFUNDA DA GASOLINA BRASILEIRA: ESTUDO PARA
REMOÇÃO DO BENZOTIOFENO**

FORTALEZA
2010

LUCIANA LIMAVERDE GOMES

**ADSORÇÃO COMO ALTERNATIVA PARA DESSULFURIZAÇÃO DA
GASOLINA BRASILEIRA: ESTUDO PARA REMOÇÃO DO
BENZOTIOFENO**

Monografia submetida à Coordenação do curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof.(a) Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

Co-orientador: Msc. Josy Eliziane Torres Ramos

FORTALEZA
2010

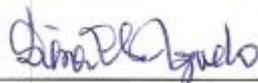
LUCIANA LIMAVERDE GOMES

**ADSORÇÃO COMO ALTERNATIVA PARA DESSULFURIZAÇÃO DA
GASOLINA BRASILEIRA: ESTUDO PARA REMOÇÃO DO
BENZOTIOFENO**

Monografia submetida à Coordenação do curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em 10/12/10

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo (orientadora)
Universidade Federal do Ceará - UFC



Msc. Josy Eliziane Torres Ramos (co-orientadora)
Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Msc. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará - UFC

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, minha força maior, que me proporcionou coragem e determinação para realização desse trabalho.

Aos meus pais, Luciano e Adriana, pelo amor, estímulo e dedicação prestados em toda minha vida.

Aos meus avós, Helenira e Narcélio, pelo amor e dedicação.

Aos meus familiares in memoriam: meus avós, Orchidea e Manoel e meu tio Telmo, por todo o apoio e amor que à mim dedicaram enquanto presentes.

A minhas irmãs Isabela e Marcela, pelo amor, companheirismo e compreensão.

A Goreth, pelo carinho que cuidou de mim desde meu primeiro ano de vida.

A minha orientadora, professora Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo, pela atenção, conselhos e toda paciência prestada.

A minha co-orientadora, Josy Eliziane Torres Ramos, pela nossa amizade, pela sua orientação, ensinamentos e toda ajuda prestada.

A todos os professores da Engenharia Química pelos ensinamentos.

As minhas grandes amigas Danielle, Lara e Ticiane, pelos conselhos, pela amizade, força, apoio e incentivo.

Aos meus amigos Diego e Heyder, pelo apoio e carinho.

Aos meus amigos de intercâmbio, Thais e Filipe.

A todos que compõem o lp1.

A todos os meus amigos da graduação.

A todos os meus familiares pela força e confiança na realização desse trabalho.

Aos funcionários do GPSA, Andréa, Juliana e Estélio.

A todos que contribuíram direta e indiretamente na minha caminhada.

*"Tudo o que um sonho precisa para ser realizado é
alguém que acredite que ele possa ser realizado!"*

(Roberto Shinyashiki)

RESUMO

A preocupação com a poluição ambiental acarretou numa exigência de um maior controle na emissão de poluentes de automóveis, em especial com uma redução na emissão de enxofre. Essa situação tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção de sulfurados nos combustíveis. Assim, busca-se desenvolver metodologias para preparar e caracterizar novos adsorventes com elevada capacidade de remoção de enxofre. Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Tais processos complementam ou, em alguns casos, substituem os processos existentes de hidrotreatamento (HDT). Esse processo de adsorção pode ser realizado à temperatura e pressão ambiente. Neste trabalho foi realizado um estudo de remoção de enxofre a partir de soluções benzotiofeno/iso-octano e gasolina real diluída utilizando como adsorvente o carbono ativado 830 W da Norit (Holanda). Primeiramente o material foi caracterizado texturalmente por adsorção de N₂ a 77K e os resultados indicaram ser um material microporoso. A adsorção do benzotiofeno em iso-octano foi avaliada segundo a técnica experimental de banho finito e através de um estudo dinâmico de adsorção usando uma coluna de leito fixo com uma vazão de 0,7 mL/min à temperatura de 25°C nas concentrações de 100 e 200 ppm para as soluções modelo sintéticas e 110 ppm para a gasolina diluída. Para a quantificação de enxofre nas soluções, foi utilizado o detector ANTEK (Analisador de Enxofre Total de Fluorescência por Ultra Violeta) que suporta uma faixa ampla de detecção de enxofre. Curvas de *breakthrough* foram construídas a partir dos valores obtidos para, assim, calcular a capacidade adsorvida do material adsorvente.

Palavras-chave: Gasolina; Leito fixo; Adsorção e Benzotiofeno.

ABSTRACT

The concern with the environment pollution caused a requirement of a bigger control in cars' pollutants emission, in special with reduction of sulphur emission. This situation let the necessity of new researchs in removal sulphurated area in fuels. Thus, methodologies are being developed to prepare and characterize new adsorbents with high capacity of sulphur removal. Recently, proposals have appeared focusing in additional sulphur removal on gasoline for intermediary adsorption processes of hydrotreatment processes complement or, in some cases, substitute existing processes of hydrotreatment (HDT). This adsorption process can be realize with the temperature and environment pressure. In this research a study of sulphur removal was carried through from solutions benzothiophen/iso-octane and real gasoline diluted using an active carbon adsorbent 830W (Norit, Holland). First, the material was characterized by N_2 77K adsorption and the results indicated that the material is microporous. The benzothiophen adsorption in iso-octane was evaluated according to experimental finite bath technical and a dynamic adsorption study using a fixed bed column with 0,7mL/min and a 25°C temperature in 100 and 200 ppmS concentrations for synthetic solutions mode and 110ppmS for gasoline diluted. The ANTEK detector was used for sulphur quantification in the solutions. Breakthrough curves had been made with determined values. The area and the adsorption capacity were calculated.

Key-words: Gasoline; Fixed Bed; Adsorption and Benzothiophen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Evolução da especificação de algumas propriedades da gasolina brasileira (Dauzacker e Palombo, 2003).	14
Figura 2.2 - Isotermas de adsorção (McCabe <i>et al.</i> , 1985).....	19
Figura 2.3 - Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982.....	21
Figura 2.4 - Estrutura do carbono ativado.	22
Figura 2.5 – Típica curva de <i>Breakthrough</i> (Peruzzo, 2003).....	24
Figura 2.6 – Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla (Kleinubing, 2006).....	25
Figura 2.7 - Diagrama esquemático de um experimento de obtenção de uma curva de	25
Figura 2.8 – C/C_0 x t típico, obtido à saída da coluna.	27
Figura 3.1 – Representação do sistema de adsorção em leito fixo.....	32
Figura 3.2 – Analisador de enxofre total de Fluorescência por Ultra Violeta (ANTEK).....	33
Figura 3.3 – Autosorb-1, modelo ASIMP. LP6.....	34
Figura 4.1 - Isoterma de adsorção/Dessorção de N_2 a 77K para o carbono 830W da Norit, Holanda (Rocha, 2010).....	37
Figura 4.2 – Curva de calibração para a quantificação dos benzotiofenos.....	38
Figura 4.3 – Quantidade de carbono adsorvida em mmols/g.....	40
Figura 4.4 – Curva de <i>breakthrough</i> (experimental) para o benzotiofeno (BT) com concentração de alimentação de 100 ppm, em carbono ativado ($Q = 0,70$ mL/min) Temperatura de 25° C.	42
Figura 4.5 – Curva de adsorção (experimental) para o benzotiofeno (BT) com concentração de alimentação de 200 ppm até o breakpoint ($C_0 = 84$ ppm), em carbono ativado ($Q = 0,70$ mL/min). Temperatura de 25° C.....	43
Figura 4.6 – Curva de dessorção (experimental) para o benzotiofeno (BT) com concentração de alimentação de 200 ppm até breakpoint ($C_0 = 84$ ppm), em carbono ativado ($Q = 0,70$ mL/min). Temperatura de 25° C.....	43
Figura 4.7 – Curva de breakthrough (experimental) para a gasolina real com concentração de alimentação de 122 ppm, em carbono ativado ($Q = 0,70$ mL/min). Temperatura de 25° C.....	44
Figura 7.1 – Curva de breakthrough simulada no g-Proms para uma alimentação de 2000 ppm.	55
Figura 7.2 – Esquema com 4 leitos trabalhando alternadamente.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Estruturas moleculares de compostos orgânicos de enxofre encontrados em combustíveis (Shorey, 1999).	16
Tabela 2.2 - Principais diferenças entre adsorção física e química (Ruthven, 1984).....	18
Tabela 3.1 – Propriedades do adsorbato benzotiofeno.	31
Tabela 4.1 – Propriedades texturais do adsorvente.	38
Tabela 4.2 - Valores obtidos através dos ajustes de Langmuir e Henry.....	40
Tabela 4.3 – Valores obtidos para a caracterização do leito.	40
Tabela 4.4 – Valores obtidos de área e capacidade adsortiva dos experimentos.	45
Tabela 7.1 - Cálculo do tempo de parada da unidade.....	55

SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	8
1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Poluição ambiental	13
2.2 Gasolina.....	13
2.3 Compostos orgânicos de enxofre.....	15
2.4 Processos de remoção de compostos sulfurados	16
2.4.1 <i>Hidrodessulfurização (HDS)</i>	16
2.4.2 <i>Dessulfurização por adsorção</i>	17
2.5 Adsorvente.....	20
2.5.1 <i>Carbônio ativado</i>	21
2.6 Leito fixo	23
2.6.1 <i>Curvas de Breakthrough</i>	23
2.7 Remoção de sulfurados.....	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 Materiais	31
3.1.1 <i>Solvente</i>	31
3.1.2 <i>Adsorbato</i>	31
3.1.3 <i>Adsorvente</i>	32
3.2 Equipamentos	32
3.3 Procedimentos Experimentais	33
3.3.1 <i>Caracterização Textural do Adsorvente</i>	33
3.3.2 <i>Preparação das soluções</i>	34
3.3.3 <i>Curva de calibração de quantificação de sulfurados</i>	34
3.3.4 <i>Teste de adsorção em banho finito</i>	35
3.3.5 <i>Empacotamento da coluna</i>	35
3.3.6 <i>Caracterização do leito - Cálculo da porosidade do leito</i>	35
3.3.7 <i>Medidas de Equilíbrio de Adsorção e estudo da dinâmica de adsorção em leito fixo (curvas de breakthrough)</i>	36

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1	Caracterização do adsorvente	37
4.2	Curva de calibração de quantificação de sulfurados	38
4.3	Experimentos em banho finito.....	39
4.4	Caracterização do Leite (parâmetros hidrodinâmicos).....	40
4.5	Medidas de equilíbrio de adsorção	41
5	CONCLUSÕES.....	46
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
7	ANEXO.....	54
7.1	LUBNOR.....	54

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da economia ocorrido devido à industrialização, começaram a surgir problemas relacionados ao meio ambiente: aquecimento global, destruição da camada de ozônio, utilização demasiada de recursos não-renováveis, contaminação e exploração dos oceanos entre outros, o que culminou com o despertar de uma consciência ecológica. (Rocha *et al.*, 2004).

A qualidade do ar é o tema central que influencia a legislação de emissões veiculares. A concentração de poluentes e as condições climáticas regionais ou climas específicos são fatores críticos na magnitude do impacto dessa poluição sobre a saúde humana e o meio ambiente. A preocupação mundial com o desenvolvimento sustentável torna as legislações de emissões cada vez mais restritivas, levando os veículos a poluírem cada vez menos, devido ao aperfeiçoamento contínuo das tecnologias de combustíveis e dos motores. O desempenho ambiental dos combustíveis tem sido um dos fatores de diferenciação da qualidade em mercados competitivos (Dauzacker e Palombo, 2003).

O Brasil produz 22 bilhões de litros de gasolina por ano com até 1000 ppm de enxofre (Uller *et al.*, 2003). Por isso, a dessulfuração profunda de combustíveis automotivos está recebendo a atenção crescente na comunidade de pesquisa (Xiaoliang, 2002). O controle da qualidade da gasolina é executado por refinarias, por companhias da distribuição e por serviços de inspeção do governo (Kaiser *et al.*, 2009).

O enxofre está presente nos combustíveis na forma de enxofre elementar, mercaptanas, sulfetos, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados alquílicos (Kropp *et al.*, 1997; Farah, 1999). O enxofre é um poluente de alto ponto de ebulição e de difícil remoção por processos convencionais (Mello, 2007).

Tradicionalmente utiliza-se o processo de hidrodessulfurização (HDS) para redução do teor de enxofre. Este processo de hidrotreamento é muito eficiente para remoção de certos tipos de compostos sulfurados, tais como os tióis (mercaptanas) e sulfetos, contudo é menos eficaz para a classe dos tiofenos (Takahashi *et al.*, 2002).

Recentemente, propostas têm surgido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Estes processos são menos complexos e partem do princípio de que adsorventes específicos são capazes de capturar seletivamente compostos como tióis (mercaptans), tiofenos e benzotiofenos (Santos *et al.*, 2005).

O processo de dessulfurização por adsorção baseia-se na capacidade de um material sólido, o adsorvente, inicialmente livre de composto sulfurado, adsorver seletivamente compostos sulfurados. Nesse processo, o adsorvente, normalmente acondicionado em uma coluna sob fluxo, torna-se saturado do composto sulfurado num determinado tempo, caracterizando a “*breakthrough*” do composto saturado. Atingindo esse estágio, o adsorvente deve ser regenerado para evitar a contaminação da corrente tratada (Irvine, 1998).

Carbonos ativados são adsorventes promissores para adsorção de sulfurados devido ao seu caráter organofílico e à possibilidade de ajustar a área superficial e distribuição de tamanho de poros às moléculas que se deseja adsorver (Ania *et al.*, 2005).

O objetivo geral do presente estudo é avaliar o desempenho de um carbono ativado comercial quanto a capacidade de adsorção por benzotiofeno em soluções orgânicas modelo.

Como objetivos específicos têm-se:

- Caracterizar o adsorvente carbonoso em termos de textura e química superficial;
- Realizar estudo dinâmico e de equilíbrio da adsorção em leito fixo;
- Determinar a capacidade de adsorção do carbono ativado à temperatura ambiente;
- Realizar estudo da mistura modelo e gasolina real diluída com carbono ativado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição ambiental

As diferentes formas de poluição afetam a composição e o equilíbrio do meio ambiente, interferindo na cadeia alimentar, alterando os mecanismos naturais de proteção do planeta e prejudicando as espécies animais e vegetais existentes, ameaçando assim, sua reprodução (Vasconcelos *et al.*, 2003).

A poluição gerada nas cidades de hoje são resultado, principalmente, da queima de combustíveis fósseis como, por exemplo, carbonos minerais e derivados do petróleo (gasolina e diesel). Estes são os principais responsáveis pela emissão de monóxido e dióxido de carbono (COx), óxidos de nitrogênio (NOx), dióxido de enxofre (SO₂), derivados de hidrocarbonetos (HC) e chumbo. Atualmente, grande parte da preocupação mundial está sendo direcionada para o processamento das correntes petroquímicas destinadas à produção de combustíveis.

A razão inicial para determinação quantitativa dos compostos sulfurados surgiu em virtude de sua ação corrosiva em equipamentos e tubulações, bem como devido às propriedades que estas substâncias conferem ao produto final. Além disso, a presença destes compostos tem como consequência diversos problemas ambientais ocasionados pelas espécies SO_x formadas como produtos de combustão (Fernandes *et al.*, 2001).

Em 2001, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA anunciou novas regras, que exigem uma redução de 97% no teor de enxofre do combustível diesel rodoviário, ou seja, seriam permitidos 15 ppm a partir de junho de 2006. A partir do mesmo ano, o teor da gasolina passou a 30 ppm, em média, pelo mesmo regulamento (Song e Ma, 2003).

Inúmeros governos em todo o mundo vêm adotando novos limites de regulação de concentração de compostos sulfurados de até no máximo 10 ppm num futuro próximo.

2.2 Gasolina

A gasolina é uma mistura de mais de 400 hidrocarbonetos, entre eles oleofínicos, naftênicos, parafínicos, aromáticos cuja faixa de destilação varia de 30°C a 220°C, na faixa de 3 a 15 carbonos (variando de acordo com o petróleo utilizado na produção e condições do

processo de refino), sendo que a maior parte possui entre 5 e 8 carbonos. Inflamável e volátil, a gasolina é amplamente utilizada como combustível automotivo (Guérios, 2007).

Inicialmente, a gasolina era produzida por destilação fracionada, que consiste na separação direta de frações mais valiosas e mais voláteis do petróleo cru. Porém, para aumentar seu rendimento de produção, a gasolina passou a ser produzida por outros processos, tais como, craqueamento térmico e catalítico.

Devido à complexidade de sua composição química, a caracterização e determinação da qualidade de uma amostra de gasolina é um processo bastante difícil. Além disso, a determinação da composição é um processo muito oneroso, tanto em termos de tempo quanto financeiramente.

Atualmente, a maior parte da gasolina consumida no Brasil é produzida a partir da Nafta Craqueada (nafta de FCC) sem hidrotreatamento e da Nafta de Destilação Direta (Nafta DD). Outro importante componente da gasolina brasileira é o AEAC (álcool etílico anidro combustível), cuja participação na formulação varia na faixa de 20 a 25% em volume.

Embora diversas propriedades da gasolina estejam se tornando mais restritivas (metais como o chumbo, compostos químicos como o benzeno, etc), a concentração de enxofre é a que tem recebido maior atenção e vem sendo reduzida radicalmente, conforme ilustrado na Figura 2.1. Observa-se, na Figura 2.1, que em 2009 o valor especificado corresponde a apenas 2,5% daquele tolerado em 1994. Essa restrição drástica na concentração de enxofre exige modificações no esquema de produção com a introdução de processos de tratamento específicos para esse fim.

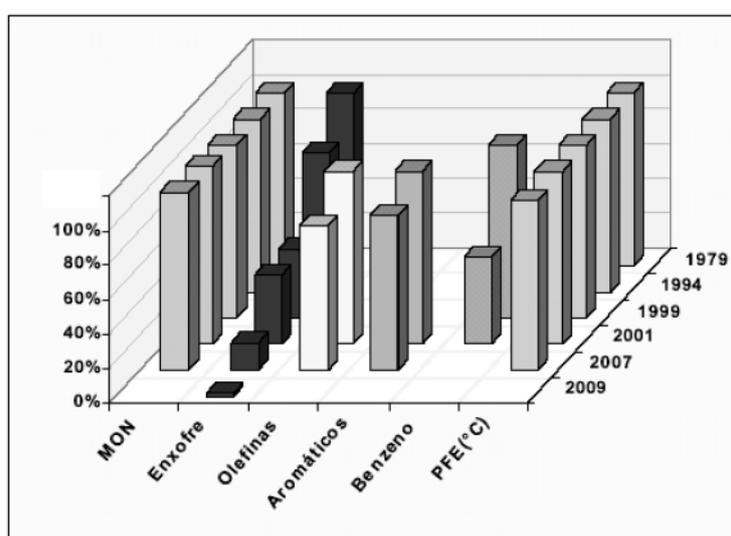


Figura 2.1 - Evolução da especificação de algumas propriedades da gasolina brasileira (Dauzacker e Palombo, 2003).

2.3 Compostos orgânicos de enxofre

A gasolina comercial e o diesel contêm uma grande quantidade de compostos orgânicos sulfurados, mesmo depois da hidrodessulfuração, com concentrações de 300 e 500 ppm, respectivamente, que é a principal fonte de emissão de SO_x dos veículos (Xue *et al.*, 2005).

Existem três tipos principais de combustíveis de transporte: a gasolina, o óleo diesel e o querosene de aviação, que têm diferentes composições e propriedades. De acordo com Song e Ma (2003), os tipos mais comuns de compostos de enxofre presentes nos combustíveis líquidos estão listados a seguir:

a. Faixa da Gasolina: nafta, nafta de craqueamento catalítico (FCC), produtos alquilados, reformados e isomerizados;

- mercaptanas; sulfetos e dissulfetos;
- tiofeno e seus derivados alquilados;
- benzotiofeno.

b. Faixa do querosene de aviação: nafta pesada, destilados médios;

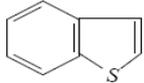
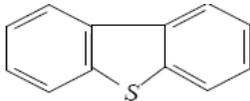
- benzotiofeno e seus derivados alquilados.

c. Faixa do diesel: destilados médios, óleo leve de reciclo (LCO);

- benzotiofenos alquilados;
- dibenzotiofeno e seus derivados alquilados.

Na Tabela 2.1 - Estruturas moleculares de compostos orgânicos de enxofre encontrados em combustíveis (Shorey, 1999), são apresentadas as estruturas moleculares de alguns dos compostos orgânicos de enxofre.

Tabela 2.1 - Estruturas moleculares de compostos orgânicos de enxofre encontrados em combustíveis (Shorey, 1999).

Mercaptanas	Tiofeno
$R - S - H$	
Sulfetos	Benzotiofeno
$R_1 - S - R_2$	
Dissulfetos	Dibenzotiofeno
$R_1 - S - S - R_2$	

2.4 Processos de remoção de compostos sulfurados

2.4.1 Hidrodessulfurização (HDS)

Nas refinarias, a remoção de contaminantes de combustíveis é executada através do processo de hidrotreatamento (hidrogenação catalítica), que também ajusta outras especificações dos combustíveis, tais como teores de aromáticos e/ou hidrocarbonetos instáveis. Especificamente, a remoção de enxofre é feita através do processo de hidrodessulfurização (Scherer *et al.*, 2009).

O processo de hidrodessulfurização tem como objetivo a eliminação (ou drástica redução) de compostos sulfurados, principal heteroátomo do corte de derivados do petróleo, através da quebra da ligação C-S e na posterior reação do enxofre liberado com o hidrogênio no reator para formar H₂S (Cunha, 2005).

Devido à baixa reatividade dos alquildibenzotiofenos substituídos nas posições 4 e/ou 6, o processo de hidrodessulfurização não é usualmente suficiente para obter combustíveis com percentuais de enxofre adequado às especificações mais recentemente impostas (Castellanos *et al.*, 2002; Rozanska *et al.*, 2002). A presença do grupamento alquila nessas posições diminui o contato do átomo de enxofre tiofênico com os sítios ativos do catalisador do processo de HDS (Rozanska *et al.*, 2002).

2.4.2 Dessulfurização por adsorção

Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Tais processos são bem menos complexos e partem do princípio de que adsorventes específicos são capazes de seletivamente capturar compostos como tióis (mercaptanas), tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização (Santos *et al.*, 2005).

O processo de dessulfurização baseia-se na capacidade de um material sólido (adsorvente), inicialmente livre de composto sulfurado, adsorver seletivamente compostos sulfurados presentes na corrente de refino. Nesse processo, o adsorvente, contido em uma coluna sob passagem de fluxo, torna-se saturado do composto sulfurado num determinado tempo caracterizando o “*breakthrough*” do composto saturado. Atingindo esse estágio, o adsorvente deve ser regenerado para evitar a contaminação da corrente tratada (Irvine, 1998).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorbato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade real e aparente, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, quanto à natureza do adsorbato, a adsorção depende: da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorbato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (Cooney, 1999; Ruthven, 1984; McKay, 1996).

As forças presentes na adsorção física dependem diretamente da natureza do sólido e do sorbato, podendo ser classificadas em forças dispersão-repulsão (Van de Walls), que estão sempre presentes, forças eletrostáticas (polarização e dipolo) e forças de interação sorbato-sorbato (Ruthven, 1984).

Para iniciar estudos em adsorção é importante entender as diferenças entre a adsorção física, ou fisissorção, e a adsorção química, ou quimissorção.

2.4.2.1 Tipos de adsorção

Os fenômenos adsorptivos podem ser classificados quanto às forças responsáveis em físicos e químicos. A Tabela 2.2 mostra aspectos comparativos entre esses dois tipos.

Tabela 2.2 - Principais diferenças entre adsorção física e química (Ruthven, 1984).

Físissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Não dissociação de espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significativa a baixas temperaturas	Possível em ampla variação de temperatura
Rápida, não-ativada, Reversível	Lenta, Pode ser ativada, irreversível
Sem transferência de elétrons	Transferência de elétrons
Monocamada ou multicamada	Monocamada somente

A adsorção física é intermediada por forças fracas (por exemplo, forças de van der Waals), e a adsorção química é resultado da ligação química entre a superfície do adsorvente e o adsorbato. Quando há adsorção química (quimissorção), anterior existiu a adsorção física (físissorção). Há situações em que não é possível distinguir se a adsorção ocorrida foi química ou apenas física.

A adsorção química é significativa a altas temperaturas. A catálise heterogênea geralmente envolve adsorção química dos reagentes como etapa inicial. Para ambos os tipos de adsorção, é de fundamental importância que o sólido adsorvente tenha uma grande superfície de contato, ou seja, deve ser altamente poroso, apresentando capilares através dos quais as moléculas de gás possam penetrar e “molhar” o sólido (Ruthven, 1984)

2.4.2.2 *Isotermas de adsorção*

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 2.2. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto na fase fluida (Sanhueza, 2000).

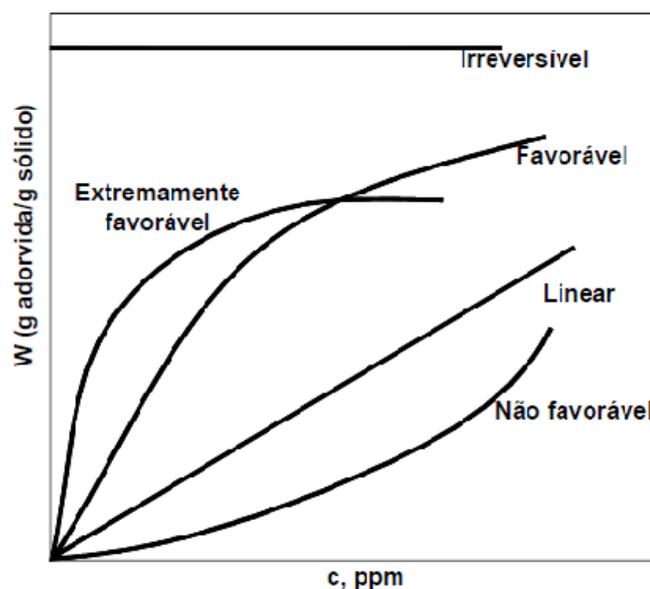


Figura 2.2 - Isothermas de adsorção (McCabe *et al.*, 1985)

2.4.2.3 Isotherma de Henry

A baixas concentrações, toda isoterma de adsorção deve aproximar-se a uma forma linear (lei de Henry), com uma inclinação limite constante, previstas pelas relações 2.1 e 2.2 (Ruthven, 1984):

$$q = k_H \cdot C \quad 2.1$$

$$q = k_H \cdot P \quad 2.2$$

onde q é a concentração da fase adsorvida (g/g ou mol/g). A concentração no fluido pode ser expressa como pressão parcial ou total (P , Pa) ou em unidade de concentração (C , mol/L).

2.4.2.4 Isotherma de Langmuir

Foi o primeiro modelo de equilíbrio de adsorção, que assumiu a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente. O modelo de Langmuir 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.

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

$$q^* = \frac{H.C}{1 + bC} \quad 2.3$$

em que H e b (L/g) são parâmetros do modelo de Langmuir, sendo a capacidade máxima da monocamada dada por $q_m = H/b$ e b é a constante de Langmuir.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{q}{C} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{b \cdot q_m}{1 + bC} \right) = b \cdot q_m \quad 2.4$$

2.5 Adsorvente

Os adsorventes são produtos de alto valor no setor farmacêutico, como excipiente de medicamentos, na indústria petroquímica, como catalisadores, indústria de detergentes, como seqüestradores de cátions, e outros (Mallmann *et al.*, 2006).

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorbato (C_e) em solução (Letterman, 1999.; Oscik e Cooper, 1982).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro conforme é observado na Figura 2.3:

- 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

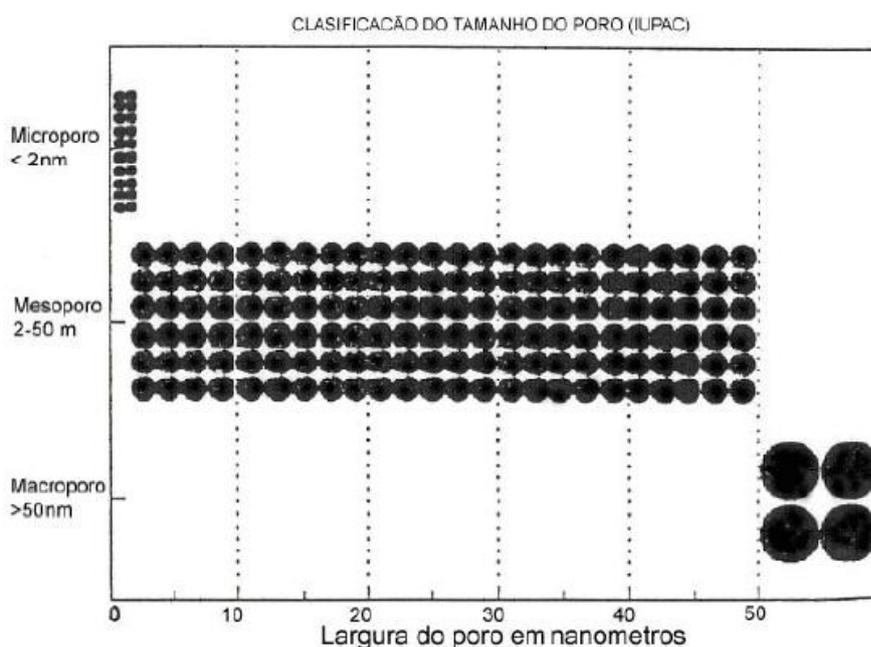


Figura 2.3 - Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982.

Os adsorventes podem ser classificados, de modo simplificado, em adsorventes amorfos e adsorventes cristalinos. Os adsorventes amorfos (Sílica-gel, carbono ativado, alumina) apresentam distribuição de tamanho de poros não uniforme, geralmente na faixa de tamanho de meso e macroporos. Estes materiais encontram amplas aplicações em diversos tipos de processos, devido a sua grande área específica, porém a especificidade da sua aplicação dependerá intrinsecamente da natureza da interação sólido-sorbato (Cavalcante Jr, 1998).

2.5.1 Carbono ativado

Os carbonos microporosos pertencem a uma classe de materiais importante, conhecido como carbono ativado (C.A), sendo de larga aplicação por sua alta produção mundial de aproximadamente 400.000 ton/ano (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1998). O carbono ativado é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador.

O carbono é um dos primeiros adsorventes conhecidos e um dos mais utilizados atualmente. Pode ser produzido de várias maneiras e suas características vão depender da matéria prima utilizada e da forma de ativação (Albarez, 2008).

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor (A.P), pode ser transformado em C.A, por exemplo, cascas de coco, carbonos minerais, turfas, madeiras, resíduos de petróleo e ligno-celulósicos em geral. Atualmente são utilizados como agentes precursores, os caroços e cascas de azeitona, cereja, damasco, pêsego, e ossos de animais. Em torno de 1/3 da produção mundial de C.A. é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos Estados Unidos da América e na Europa (Claudino, 2003). No Brasil, predominantemente, empregam-se madeira, carbono betuminoso e sub-betuminoso, osso e casca de coco (Di Bernardo, 2005).

O carbono ativado possui uma estrutura de poros bem desenvolvida e sua alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição do tamanho dos poros, área superficial e volume de poros (Soares, 1998). Este material é utilizado com frequência em processos de separação.

Este adsorvente possui uma área superficial interna na faixa de 500 – 1500 m²/g e esta extensa área faz dele um efetivo adsorvente (Kouyoumdjiev, 1992). A Figura 2.3 apresenta a estrutura do carbono ativado.



Figura 2.4 - Estrutura do carbono ativado.

Atualmente, os carbonos ativados têm sido estudados para aplicações de tratamento de água (Kim e Kang, 2007) e em aplicações mais efetivas como adsorção de poluentes orgânicos (Lillo-Ródenas *et al.*, 2005). O carbono ativado tem sido uma das melhores opções de adsorvente devido às suas propriedades hidrofóbicas e sua alta área superficial, além de ser útil para adsorver moléculas com peso molecular entre 45 e 130 u.m.a. (Foster *et al.*, 1992; Ruhl, 1993; Dolidovich *et al.*, 1999).

2.6 Leito fixo

Usualmente o adsorvente apresenta-se sob a forma de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa (Borba, 2006).

O leito fixo é constituído por uma coluna contendo o sólido adsorvente que irá remover a substância desejada diluída em um fluido. O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna ou porque o sólido é mantido empacotado e estático com filtros de contenção (*frits*) nas extremidades da coluna (Kleinubing, 2006).

Diferentes tecnologias são usadas industrialmente. Dentre elas verifica-se a adsorção com modulação de pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*), adsorção com modulação de temperatura (TSA - *Temperature Swing Adsorption*) e leito móvel simulado (SMB – *Simulated Moving Bed*) (Reinoso, 2004).

2.6.1 Curvas de Breakthrough

A variação de concentração à saída de um leito fixo como resposta a um degrau positivo de concentração à entrada é conhecida como curva de ruptura ou curva de *breakthrough*. A curva de *breakthrough* fornece informações relativas ao equilíbrio de adsorção do adsorbato no adsorvente contido na coluna e aos fenômenos cinéticos ocorrentes na zona de transferência de massa.

A capacidade de adsorção durante a operação da coluna em escala contínua pode ser estimada fazendo-se uso das curvas de *breakthrough*. O *breakpoint* ou ponto de ruptura é definido como o ponto quando uma quantidade específica do afluente seja detectada no efluente (La Grega *et al.*, 1994).

A área entre a ordenada e a curva de *breakthrough* é proporcional à quantidade do adsorbato removido ao longo do tempo testado. A quantidade de adsorbato removido por grama de adsorvente é obtido dividindo-se a quantidade total de adsorbato removido pela massa total de adsorvente na coluna (Subramani, 2002; Aksu *et al.* 2007). A Figura 2.4 apresenta a formação de uma curva de Breakthrough.

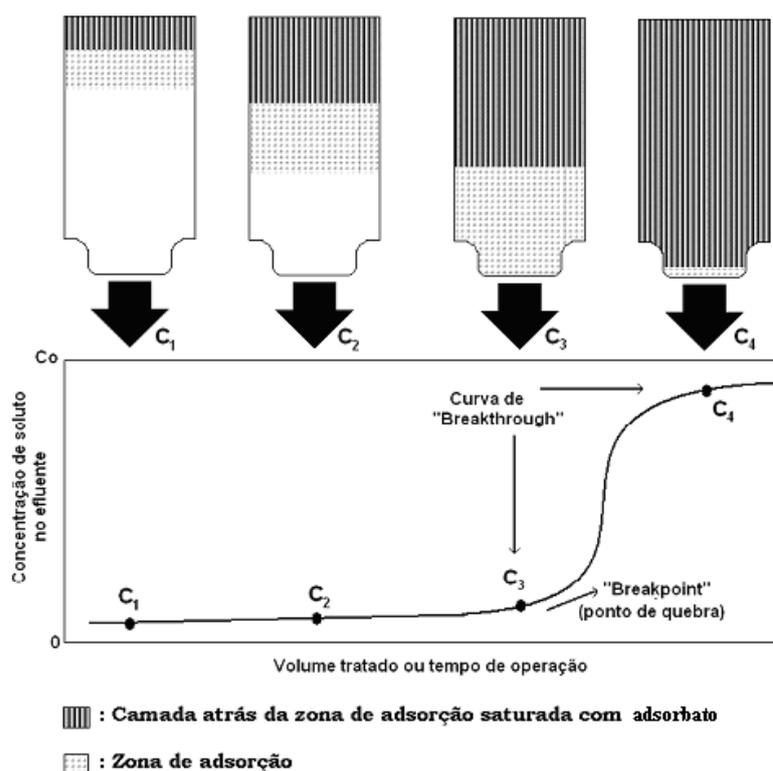


Figura 2.5 – Típica curva de *Breakthrough* (Peruzzo, 2003).

Admitindo um escoamento descendente vertical, um adsorbato contido numa solução percola através de uma camada de adsorvente inicialmente limpo. A camada superior de adsorvente, em contato com o líquido saturado que ingressa, adsorve o benzotiofeno rápido e efetivamente, e aos poucos o benzotiofeno que fica no líquido é removido quase em sua totalidade pelas camadas de adsorvente da parte baixa do leito. Neste instante de tempo, o efluente na camada de saída está completamente livre de benzotiofeno (ponto C_1). A parte superior da camada é praticamente saturada e o volume de adsorção tem lugar sobre uma estreita zona denominada zona de adsorção na qual rapidamente muda a concentração. Em um dado instante de tempo, a metade do leito é saturada com benzotiofeno, porém a concentração do efluente C_2 na saída é praticamente zero. Finalmente em C_3 a parte baixa da zona de adsorção alcançou o fundo do leito e a concentração de benzotiofeno tem um valor não - nulo pela primeira vez. Diz-se que o benzotiofeno atingiu o “*Breakpoint*” (ponto de ruptura). A concentração de benzotiofeno no líquido efluente agora aumenta rapidamente porque a zona de adsorção passa através do fundo da coluna e em C_4 praticamente atinge o valor inicial C_0 . No ponto C_4 a coluna está praticamente saturada com benzotiofeno. A porção da curva entre C_3 e C_4 é denominada de curva de “*Breakthrough*”. Pouca adsorção acontece com um fluxo posterior de líquido através da coluna e, para propósitos práticos, atingiu-se o equilíbrio.

A zona de adsorção ou de transferência de massa (ZTM) se move de maneira homogênea e velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante e a isoterma é favorável ou linear. Nestes casos, quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade (ausência de fenômenos cinéticos) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção (Kleinubing, 2006).

Se a zona de transferência de massa é estreita, a curva de breakthrough será pouco inclinada, tendendo a vertical, como pode ser observado na Figura 2.5 a, enquanto que, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada, como pode ser observado pela Figura 2.5 b (Kleinübing, 2006).

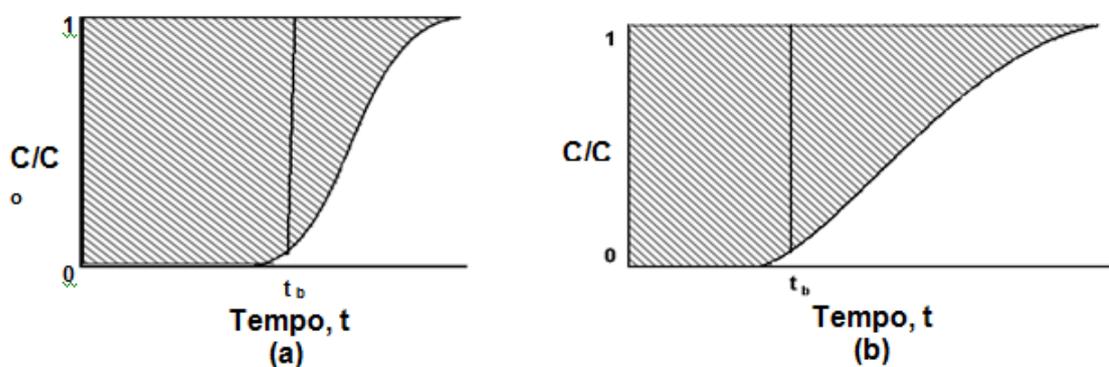


Figura 2.6 – Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla (Kleinubing, 2006).

Em cada experimento, a quantidade adsorvida em equilíbrio com a concentração de entrada pode ser calculada através da Equação 2.5, que representa um balanço integral do soluto num dado instante t , após a coluna estar completamente saturada.

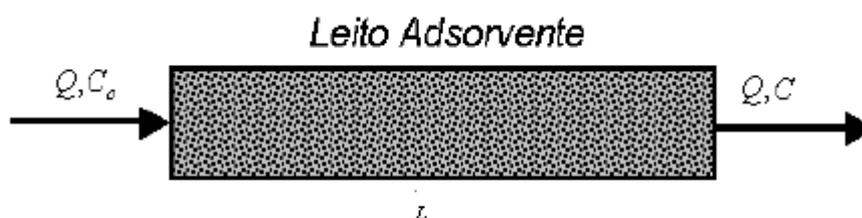


Figura 2.7 - Diagrama esquemático de um experimento de obtenção de uma curva de

Em que:

$$[\text{solute alimentado à coluna}] = [\text{solute acumulado na coluna}] + [\text{solute que deixou a coluna}]$$

$$\int_0^t Q C_o dt = V_{col} \varepsilon C_o + (1 - \varepsilon) V_c q_i^* + \int_0^t Q C dt \quad 2.5$$

Rearranjando a equação temos:

$$\int_0^t Q C_o dt - \int_0^t Q C dt = V_{col} \varepsilon C_o + (1 - \varepsilon) V_c q_i^*$$

Para calcular a capacidade de adsorção no leito, q_i^* , em equilíbrio com a concentração C_o :

$$q_i^* = \frac{C_o [Q \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt - \varepsilon V_{col}]}{(1 - \varepsilon) V_c} \quad 2.6$$

Se:

$$\int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt = A$$

Então:

$$q_i^* = \frac{C_o (A_i Q - \varepsilon V_c)}{(1 - \varepsilon) V_c} \quad 2.7$$

em que:

$$A_i = \int_{t_{morte}}^{\infty} \left[1 - \frac{C_i(t)}{C_o}\right] dt \quad 2.8$$

Nas Equações anteriores temos que C é a concentração na fase adsorvida (mmol de S/L) e C_o é a concentração na entrada da coluna (mmol de S/L), q^* é a quantidade de benzotiofeno adsorvido em (mmol de S/L) em estudo em equilíbrio com C_o e A_i é a área delimitada pela curva, por $t = t_{morte}$ e $C/C_o = 1,0$. A área A_i está ilustrada na Figura 2.8, como sendo a região hachurada da Figura representando a capacidade adsortiva do carbono ativado frente ao benzotiofeno.

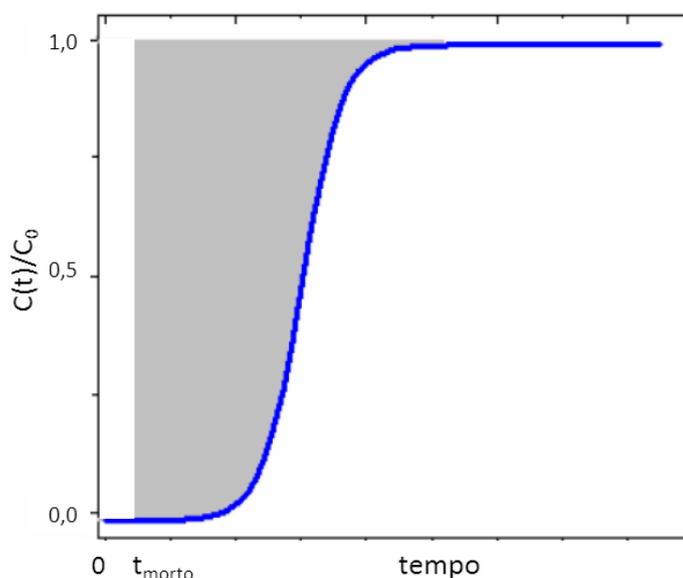


Figura 2.8 – C/C_0 x t típico, obtido à saída da coluna.

2.7 Remoção de sulfurados

Existe uma grande variedade de estudos sobre remoção de compostos da família dos sulfurados de combustíveis. O processo HDS tem sido amplamente utilizado nas indústrias por ser um método eficiente para remoção de sulfurados (mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e benzotiofenos) do diesel e da gasolina.

As altas pressões e temperaturas associadas com hidrodessulfurização não apenas aumentam significativamente o custo como também possuem um grande potencial em alterar as características desejáveis dos destilados. Portanto, existe um incentivo para desenvolver técnicas complementares efetivas de redução de enxofre, usando-se condições mais amenas como, por exemplo, pressões muito baixas e temperatura de até 75°C (Wismann e Gangwal, 2003). Diante disso, a dessulfurização por adsorção tem sido apontada como um processo promissor nos dias atuais para produzir combustíveis mais limpos para o futuro (Rocha, 2010).

A adsorção não se trata de um processo substitutivo da hidrodessulfurização, mas de um complemento a ela, já que as correntes contaminadas com compostos de enxofre remanescentes podem ser removidas em operações a temperatura e pressão ambiente (Babich e Moulijn, 2003).

No estudo de adsorção tiofeno/iso-octano e tiofeno/iso-ctano/tolueno em carbono ativado e Sílica MCM-22 em batelada a temperatura ambiente, Delitala *et al.* (2008), observaram que o carbono ativado tem maior facilidade para remoção do sulfurado do que a sílica, mesmo quando o aromático compete pelos sítios de adsorção.

No estudo de dessulfurização por adsorção de cobre suportado em zircônia, Baeza *et al.* (2008) observaram que a capacidade de adsorção aumenta juntamente com a quantidade de cobre chegando a um máximo com 3% de Cu suportado. Com uma capacidade máxima de adsorção do sulfurado de 0,49 mmolS/g_{ads} sem a presença do aromático e de 0,18 mmolS/g_{ads} com a presença deste. Semelhante diminuição na capacidade foi encontrada por Hernández-Maldonado *et al.* (2003).

No estudo de Xue *et al.* (2005), foi reportado que zeólitas NaY trocadas com metais CuY(Na), Ag-Y(Na) e CeY(Na) mostram boa capacidade adsorptiva para tiofeno e 1-Benzotiofeno (BT).

Velu *et al.* (2003) trabalharam com adsorventes à base de metais de transição (Cu, Ni, Zn, Pd, Ce) em zeólitas Y. Os combustíveis utilizados foram do tipo querosene de aviação, uma mistura modelo (MJF) e um real (JP-8). Dentre todos os adsorventes testados, o Ce-Y apresentou a melhor capacidade adsorptiva com 10 mg de enxofre / grama de adsorvente a 80°C para o MJF (510 ppm). Já para o JP-8 (750 ppm) o mesmo adsorvente exibiu uma capacidade de 4,5 mg de enxofre / grama de adsorvente. Quanto à seletividade, os resultados mostraram que Ce-Y apresentava uma alta seletividade para com os compostos de enxofre em relação aos aromáticos.

Zhang *et al.* (2005) investigaram a dessulfurização da gasolina utilizando o adsorvente Zn-Fe-O/Al₂O₃ impregnado com quatro teores diferentes de cério. Os resultados mostraram que o melhor teor de cério impregnado foi de 2,5 wt% CeO₂, além disso, confirmou-se que a adição desse elemento ao adsorvente favorece o processo adsorptivo.

Hernández-Maldonado e Yang (2003) reportaram um estudo feito sobre a dessulfurização de combustíveis líquidos comerciais (gasolina e diesel) por adsorção seletiva, usando-se para isso o adsorvente Cu(I)-Y. A operação foi realizada em coluna de leito fixo e à temperatura e pressão ambiente. Os cromatogramas mostraram que esses adsorventes adsorvem seletivamente tiofenos substituídos, benzotiofeno e dibenzotiofeno da gasolina e diesel, o que não seria possível obter-se por hidrodessulfurização convencional.

King e Li (2006), objetivando comparar e quantificar o desempenho de zeólitas Cu(I)Y e Cu(II)Y quanto à remoção de diferentes tipos de espécies de sulfurados presentes

numa mistura sintética da gasolina de baixa concentração de tiofeno concluíram que quando aromáticos ou olefinas estão presentes, a adsorção do tiofeno é fortemente comprometida em ambas zeólitas.

Particularmente, carbonos ativados têm sido adsorventes promissores para remoção de sulfurados contidos nos combustíveis (Deliyanni *et al.*, 2009). A remoção de tiofeno e dibenzotiofeno, compostos presentes na gasolina real, vem sendo muito estudada por diferentes autores.

Yu *et al.* (2008) estudaram a remoção desses sulfurados de óleos combustíveis, como gasolina e diesel, com carbono ativado como adsorvente antes e depois de tratados com HNO_3 a diferentes temperaturas em um reator tipo batelada. Os dados foram analisados usando um cromatógrafo gasoso (CG) e um detector de ionização de chama (FID). A eficiência para remoção do tiofeno foi apreciavelmente melhorada com a modificação dos carbonos ativados, não ocorrendo o mesmo, no entanto, para remoção do DBT. O tratamento com o ácido aumenta a superfície hidrofílica do adsorvente e pela maior polaridade do tiofeno em relação ao DBT, este é preferencialmente adsorvido.

Choi *et al.* (2008) utilizaram carbonos ativados impregnados com KI (iodeto de potássio) para remoção de sulfeto de hidrogênio. A dinâmica de adsorção dos adsorventes foi investigada numa coluna de leito fixo em função da concentração de sulfeto de hidrogênio, oxigênio e umidade relativa. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da concentração de sulfeto de hidrogênio aumenta a quantidade adsorvida, e que a capacidade adsortiva é diretamente proporcional à concentração de oxigênio.

Em diferentes trabalhos podemos observar a eficiência do carbono ativado modificado com metais do bloco d, especialmente o paládio. Wang *et al.* (2006) estudaram a dessulfurização por complexação- π com adsorventes impregnados com cobre e paládio e encontraram 0,032 mmolS/g_{ads} para o CuCl/AC e 0,1 mmolS/g_{ads} para o PdCl/AC comportamento esperado por cálculos baseados na teoria do orbital molecular.

A dessulfurização de um combustível modelo contendo 500 ppm de enxofre em 80% de n-octano e 20 % de benzeno por Cu(I)Y foi estudada em leito fixo. O combustível modelo foi preparado adicionando-se dois grupos oxigenados (etanol e metil terc-butil éter (MTBE) e água, na tentativa de investigar seu efeito sobre a adsorção do tiofeno. As amostras coletadas durante os experimentos foram analisadas usando um Cromatógrafo gasoso (GC) com um detector fotométrico de chama (FPD). Cálculos pela teoria do orbital molecular indicam que a energia de ligação para o etanol, MTBE e tiofeno em Cu(I)Y obedecem a

seguinte ordem: água>etanol> MTBE> tiofeno. A molécula de água facilmente desprotona Cu^+ em Cu^0 e Cu^{+2} , afetando sua habilidade de complexação- π . Além disso, a água é quase insolúvel no combustível modelo, sendo um forte inibidor na dessulfurização. Os grupos oxigenados também apresentam um efeito de inibição. O oxigênio por ser mais eletronegativo do que o enxofre, se prende mais fortemente a carga positiva do cobre, fazendo com que seja mais preferido pela zeólita do que o tiofeno (Li *et al.* 2006).

Yang *et al.* (2007), também no seu estudo de seletividade de dibenzotiofeno (DBT) em carbonos comerciais granulados (Beijing, China) e modificados com grupamentos oxigenados, investigaram a competição do sulfurado na presença de grupamentos funcionais aromáticos oxigenados. Observaram que depois de 5% em peso de tetrahidronaftaleno a capacidade adsortiva do carbono ativado AC_{WSN} (tratado por N_2 a 900°C) é diminuída em 60%. Em contraste, a capacidade do carbono ativado AC_{WS} (tratado por N_2 a 900°C e seguidamente tratado por H_2SO_4 a 250°C) é diminuída somente em 10%. Essa interação específica entre a molécula de DBT e a superfície ácida do grupo oxigenado em AC_{WS} pode ser responsável pela alta seletividade de DBT em carbonos modificados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, é apresentada a descrição dos materiais, equipamentos e procedimento experimental utilizados na realização dos experimentos.

3.1 Materiais

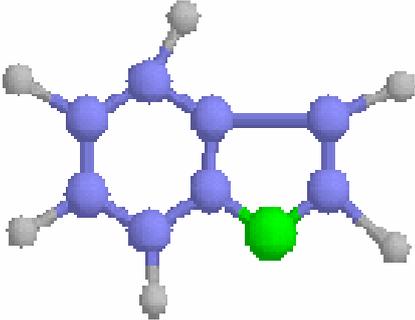
3.1.1 Solvente

O solvente utilizado foi o iso-octano (SIGMA ALDRICH, 99 %), hidrocarboneto representativo das parafinas presentes na gasolina.

3.1.2 Adsorbato

O adsorbato escolhido como composto para representar a classe dos compostos de enxofre foi o benzotiofeno (SIGMA ALDRICH, 99%). A Tabela 3.1 apresenta as principais propriedades físico-químicas do composto.

Tabela 3.1 – Propriedades do adsorbato benzotiofeno.

Estrutura Molecular	Propriedades Físico-químicas
	Massa Molar: 134,19 [g/mol] Ponto de Ebulição: 222[°C] Ponto de Fusão: 28-32[°C] Densidade: 1,15g/cm ³ Solubilidade em água: 0,13g/L[°C] Pressão de vapor, KPa a 20°C: 1,33hPa Ponto de fulgor: 91[°C] Temperatura de auto ignição: 510 [°C]

Fonte: International Chemical Safety Cards <Disponível em <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>>

3.1.3 Adsorvente

Nos experimentos realizados, foi utilizado o adsorvente comercial GAC 830W da Norit (Holanda). Antes da corrida experimental, as amostras passaram por um tratamento térmico para remoção de impurezas (umidade) e redução da granulometria. Escolheu-se uma faixa granulométrica de partículas entre 355 a 425 μm para obedecer à relação diâmetro da coluna/diâmetro do adsorvente igual a 10 e a obtenção de uma grande área superficial. O ajuste granulométrico foi feito em peneiras ABNT Tyler 35 e 42.

O tratamento térmico, ou seja, a regeneração do carbono ativado para dessorção de contaminantes, foi realizado em forno mufla com elevação programada da temperatura até 120°C, a uma taxa de aquecimento de 2°C/min, por um período de 2 horas.

3.2 Equipamentos

Para a caracterização da coluna, medição das isotermas de equilíbrio e de curvas de *breakthrough*, o sistema experimental representado na Figura 3.1 foi utilizado nos experimentos.

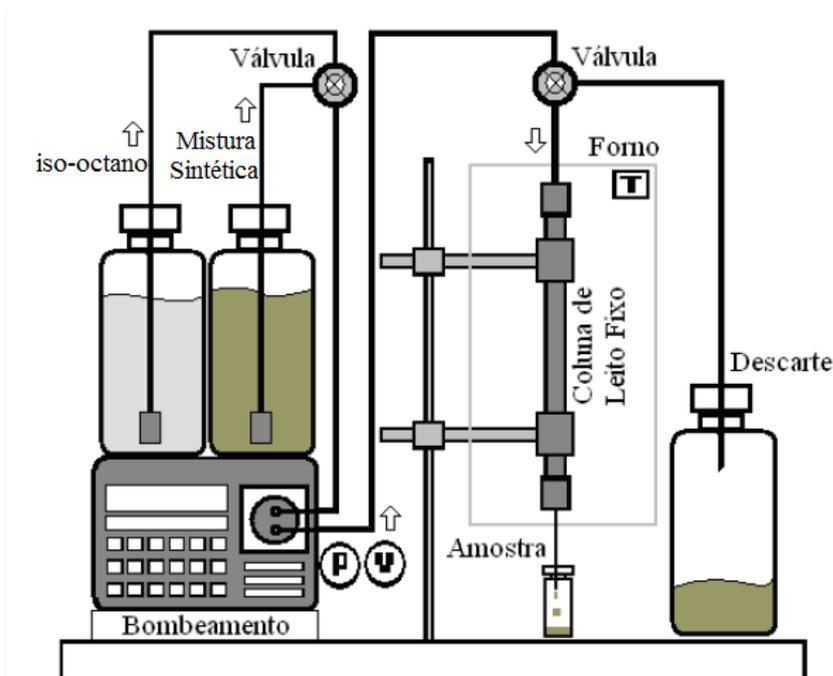


Figura 3.1 – Representação do sistema de adsorção em leito fixo.

Para a quantificação de enxofre nas soluções, foi utilizado o detector ANTEK (analisador de enxofre total de Fluorescência por Ultra Violeta), representado na Figura 3.2.

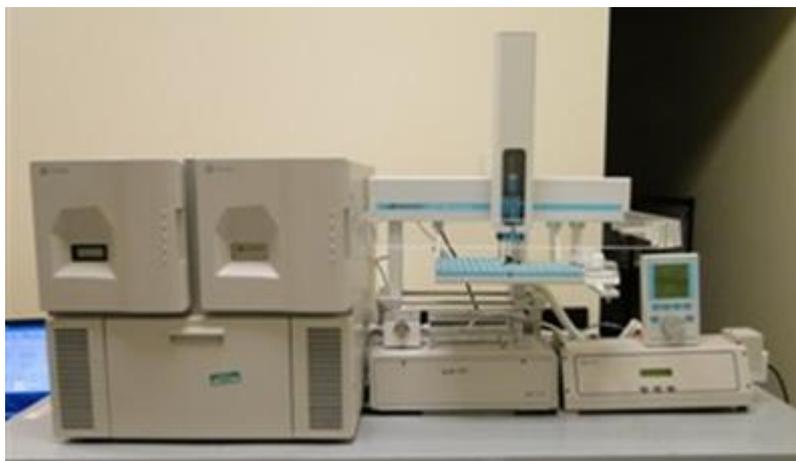
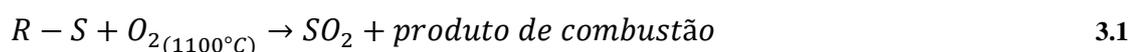


Figura 3.2 – Analisador de enxofre total de Fluorescência por Ultra Violeta (ANTEK).

O princípio da análise consiste em pirolizar a amostra, formando SO_2 , de acordo com a equação:



As moléculas de SO_2 resultantes são detectadas por um sistema óptico de Ultra Violeta.

3.3 Procedimentos Experimentais

3.3.1 Caracterização Textural do Adsorvente

O carbono utilizado foi caracterizado mediante isotermas de adsorção de N_2 a 77K, fornecendo informações a respeito da área superficial, volume de micro e macroporos, morfologia e distribuição do tamanho de poros.

O equipamento utilizado para as análises foi o Autosorb-1, modelo ASIMP. LP6, da Quantachrome (EUA). Seu princípio de funcionamento é baseado no método volumétrico, através do qual o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença entre a pressão inicial aplicada e aquela atingida após estabelecido o equilíbrio de adsorção com o sólido.

Esse mesmo equipamento dispõe de um sistema de aquisição de dados e software capaz de apresentar os gráficos dos experimentos e, assim, realizar os cálculos necessários para avaliar distintas propriedades texturais do material.

A área específica dos adsorventes foi obtida pelo método BET, desenvolvido em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller, sendo o método mais utilizado em laboratórios de pesquisa e em indústrias (Rouquerol *et al.*, 1999; Sing *et al.*, 1990). Este método se baseia na teoria da fisissorção em multicamadas, em que o equilíbrio estabelecido entre o gás na fase fluida livre e na fase adsorvida se dá com um número variável de camadas moleculares, indo desde a superfície livre do adsorvente até um número de camadas delimitado pelas dimensões dos poros.



Figura 3.3 – Autosorb-1, modelo ASIMP. LP6.

3.3.2 *Preparação das soluções*

Para as corridas experimentais em leito fixo à temperatura ambiente (25°C), soluções-modelo de benzotiofeno em iso-octano de concentrações de 100 e 200 ppmS e uma diluição da gasolina real à 110 ppmS foram utilizadas.

3.3.3 *Curva de calibração de quantificação de sulfurados*

Para a quantificação do benzotiofeno presente na solução padrão (benzotiofeno e iso-octano), curvas de calibração foram construídas com soluções monocomponentes de benzotiofeno. Para isso, 10 padrões foram preparados nas concentrações de 10 a 100 ppmS. Em seguida, todos os padrões foram injetados no ANTEK, em ordem crescente de concentração. Plotou-se as áreas dos picos contra a concentração injetada num gráfico e uma equação de regressão linear foi obtida a partir dos dados experimentais.

3.3.4 *Teste de adsorção em banho finito*

Para o estudo das isotermas, foi realizado um teste em batelada, onde uma série de frascos foi empregada. A cada frasco adicionou-se uma solução de benzotiofeno em iso-octano com concentração de 100 ppmS (volume 10mL), variando a quantidade de adsorvente adicionada de 10 a 110 mg.

Uma quantidade conhecida de adsorvente foi adicionada em cada frasco e o conjunto de frascos acondicionados em um agitador mecânico para favorecer a mistura da solução e o rápido atingimento do equilíbrio. Testes prévios determinaram que o tempo necessário para atingir o equilíbrio é aproximadamente de 24 horas.

Após o equilíbrio ser atingido, a quantidade de benzotiofeno que permanece na solução é determinada por quantificação no equipamento ANTEK. A diferença entre a quantidade inicial de benzotiofeno e a quantidade remanescente na solução fornece a quantidade adsorvida no carbono ativado.

A partir dos dados obtidos, realizou-se o ajuste dos dados experimentais conforme modelos clássicos de isotermas de equilíbrio de adsorção.

3.3.5 *Empacotamento da coluna*

Inicialmente pesou – se a coluna de aço inoxidável, de dimensões 3,86 mm de diâmetro e 15,3 cm de altura. Após o preenchimento da mesma, realizou – se uma nova pesagem. A quantidade de adsorvente utilizado, foi calculada por diferença entre as massas obtidas anteriormente.

3.3.6 *Caracterização do leito - Cálculo da porosidade do leito*

A porosidade do leito (ϵ) representa a fração de vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente. Pode ser estimada através da densidade de empacotamento do leito (ρ_e) conforme a equação (3.3), em que ρ_a é a densidade aparente do material adsorvente, encontrada na ficha de especificação do fornecedor dos materiais.

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho(\text{empacotamento})}{\rho(\text{aparente})} \quad 3.3$$

3.3.7 Medidas de Equilíbrio de Adsorção e estudo da dinâmica de adsorção em leito fixo (curvas de breakthrough)

Utilizando o sistema de leito fixo apresentado na Figura 3.1, equilibrou-se a coluna com iso-octano na vazão de 0,7 mL/min até que se estabelecesse uma linha de base estável que fosse detectada no ANTEK e não variasse o valor quantificado. Em seguida, no instante convencionado como $t = 0$, passou-se a bombear uma solução sulfurada com benzotiofeno (monocomponente) através da coluna por tempo suficiente para saturá-la completamente. Para isso, alíquotas foram colhidas entre o tempo de *breakthrough* e o tempo de saturação completa para posterior quantificação do enxofre.

O estudo da dinâmica foi realizado utilizando o mesmo método descrito em 3.1 para soluções sulfuradas monocomponentes (benzotiofeno) nas concentrações de 100 e 200 ppmS na vazão de 0,7 mL/min. Com o auxílio do sistema de aquisição de dados, curvas de *breakthrough* foram obtidas e, a partir delas, foi realizada a estimativa de parâmetros cinéticos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do adsorvente

A isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K do carbono ativado (AC 830 W) que foi utilizado em todos os experimentos está apresentada na Figura 4.1.

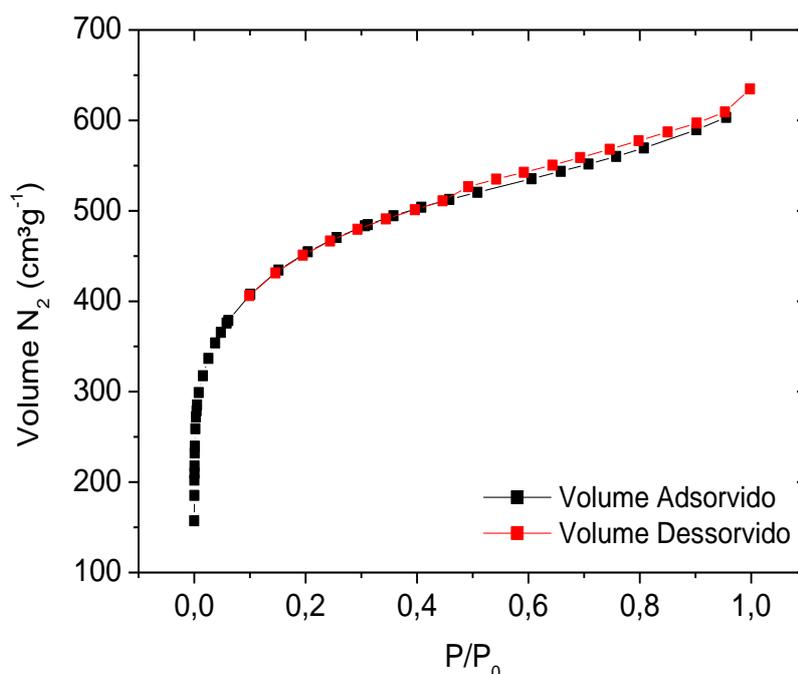


Figura 4.1 - Isoterma de adsorção/Dessorção de N₂ a 77K para o carbono 830W da Norit, Holanda (Rocha, 2010).

Para o carbono ativado 830W, podemos observar que a isoterma de adsorção segundo a classificação de BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller) é do tipo I caracterizando sólidos microporosos (poros com dimensões inferiores a 20Å). No entanto, a ausência de um patamar de concentração adsorvida constante e a elevação final da isoterma próximo a $P/P_0 = 1$ levam a crer que há também uma quantidade significativa de meso e macroporos.

As análises de adsorção de nitrogênio a 77K do carbono ativado (AC 830W) permitiram calcular parâmetros texturais que se encontram na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades texturais do adsorvente.

Carbônio Ativado	830W	Método
Área Superficial específica (m ² .g ⁻¹)	1454	B.E.T*
Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,98	V(P/P ₀ =0,98)*
Volume de microporos (cm ³ .g ⁻¹)	0,58	Dubinin-Raduschkevich (DR)*
Diâmetro médio de poros, (Å)	26,8	Horvath Kawazoe*

*Detalhes dos métodos podem ser encontrados em Rouquerol *et al.* (1999).

Observa-se através dos dados obtidos que o material apresentou uma elevada área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros quando comparada a Rocha (2010), cujos valores obtidos foram, respectivamente, 784 m²/g, 0,55 cm³/g e 12Å.

4.2 Curva de calibração de quantificação de sulfurados

A Figura 4.2 representa a curva de calibração para a quantificação do benzotiofeno presente na solução padrão (benzotiofeno e iso-octano).

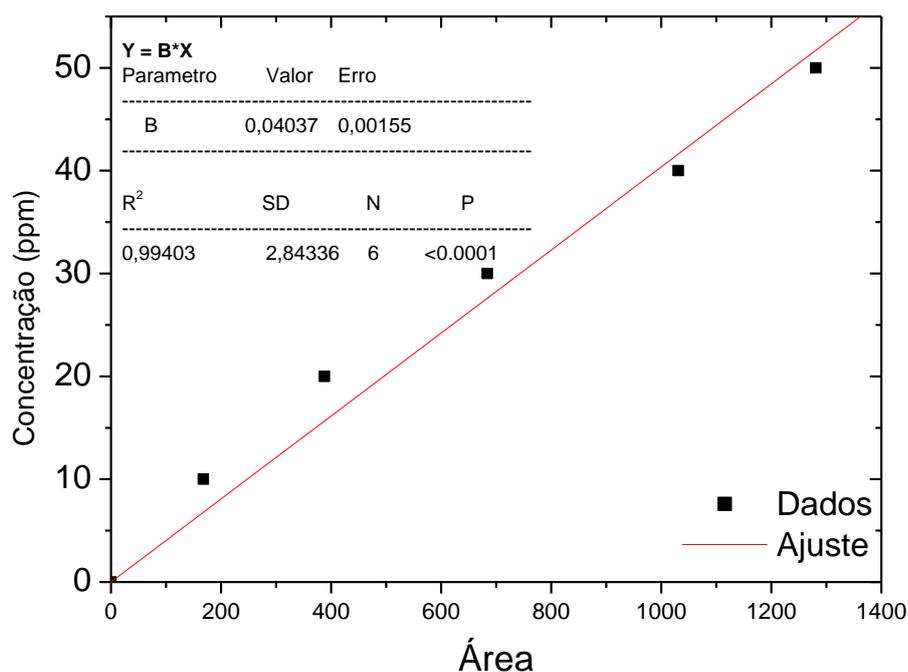


Figura 4.2 – Curva de calibração para a quantificação dos benzotiofenos.

Pode – se inferir do resultado que o comportamento da curva é linear. Essa curva foi utilizada como base para a quantificação das amostras obtidas no leito fixo.

4.3 Experimentos em banho finito

Os resultados de equilíbrio de adsorção para o carbono ativado é apresentado na Figura 4.3. As curvas de equilíbrio foram ajustadas segundo as equações de Langmuir e Henry, apresentando um valor de R^2 melhor ajustado aos dados experimentais o modelo de Langmuir, caracterizando assim um comportamento não linear.

A capacidade máxima de adsorção estimada foi $q_m = 0,746 \text{ mmolS/g}_{\text{ads}}$. Comparando o resultado obtido com o reportado em Baeza *et al.* (2008), que encontraram uma capacidade máxima de adsorção do sulfurado de 0,49 $\text{mmolS/g}_{\text{ads}}$ sem a presença do aromático e de 0,18 $\text{mmolS/g}_{\text{ads}}$ com a presença deste, vimos que o presente material apresentou uma capacidade adsorptiva superior ao trabalho mencionado.

A principal diferença entre o leito fixo e o método em batelada é que, no leito fixo, se está continuamente oferecendo uma dada concentração definida na fase líquida enquanto que, no banho finito, esta concentração vai variando à medida de que tempo passa com a transferência de massa da fase líquida para a fase sólida. Pode acontecer da quantidade de soluto presente no líquido ser insuficiente para chegar à quantidade adsorvida em equilíbrio, um problema para o caso de isotermas muito favoráveis ou ainda, a quantidade no líquido ser significativamente superior em relação à massa de adsorvente disponível, que praticamente não se observa variação da fase fluida detectável pelo método analítico. Logo, pode-se concluir que a confiabilidade dos dados de banho finito é muito sensível à razão sólido/líquido.

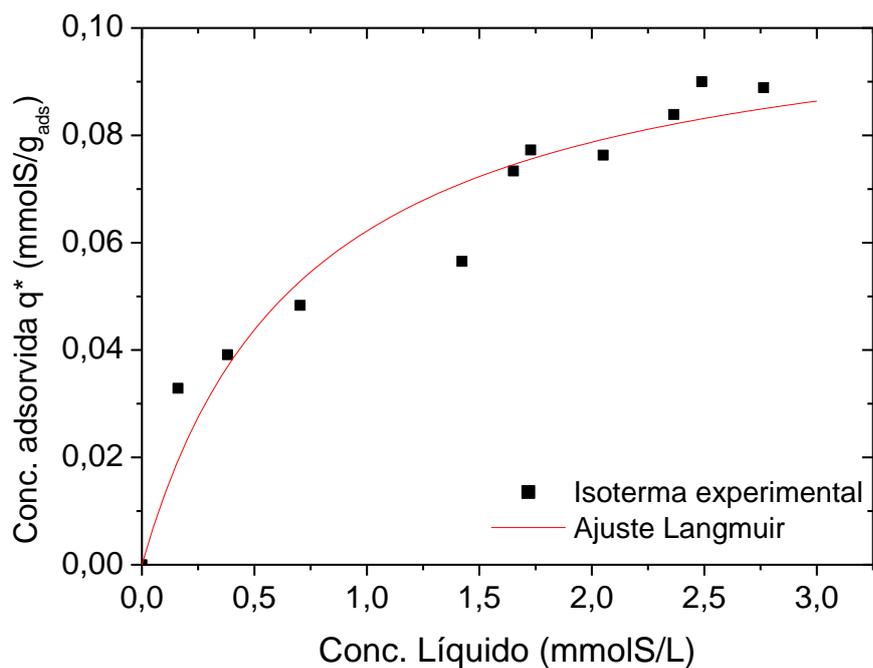


Figura 4.3 – Quantidade de carbono adsorvida em mmolS/g.

Tabela 4.2 - Valores obtidos através dos ajustes de Langmuir e Henry.

Isoterma	Valor de K	Valor de b (L/mmol S)	Valor de q _m (mmolS/g _{ads})	R ²
Langmuir	0,148	1,38	0,746	0,9377

4.4 Caracterização do Leito (parâmetros hidrodinâmicos)

A Tabela 4.3 a seguir apresenta os valores obtidos na caracterização do leito com o carbono ativado.

Tabela 4.3 – Valores obtidos para a caracterização do leito.

Coluna	Carbono ativado
Densidade de empacotamento da coluna (ρ) (g/ml)	0,66
Densidade aparente do material (ρ) (g/ml)	1,16
Volume da coluna (cm ³)	1,79
Porosidade do leito (ϵ)	0,43

*A porosidade do leito foi calculada a partir da Equação 3.3.

4.5 Medidas de equilíbrio de adsorção

Experimentos em leito fixo foram realizados utilizando soluções sintéticas de benzotiofeno com concentrações de 100 e 200 ppmS e gasolina real diluída a 110 ppmS. A Figura 4.4 apresenta a curva de *breakthrough* do composto sulfurado (benzotiofeno) para o carbono ativado a uma concentração de alimentação de 100 ppmS a 25°C. Observa-se que a curva obtida reflete muito bem a variação da concentração de adsorbato com o tempo à saída da coluna, permitindo calcular um ponto na isoterma de adsorção. Verifica-se que o breakpoint ocorre a 50 minutos, quando a concentração de saída se eleva até 48 ppmS. Em seguida a concentração se eleva muito lentamente, um comportamento normalmente associado à presença de resistência ao transporte de massa no leito, particularmente aquelas associadas à difusão lenta do adsorbato nos poros mais estreitos do adsorvente. Uma discussão a ser feita acerca dessa curva é quanto a sua capacidade de remoção de sulfurado. O valor obtido da capacidade adsortiva através da curva de *breakthrough*, foi de 0,211 mmolS/g_{ads}, como apresentado na Tabela 4.4. Considerando a isoterma obtida pelo método do banho finito e calculando o valor para a mesma concentração de alimentação de 100 ppmS, obtém-se uma capacidade adsortiva de 0,746mmolS/g_{ads}, o que confere a veracidade do ajuste da isoterma de Langmuir.

As Figuras 4.5 e 4.6 exibem as curvas de adsorção/dessorção do composto sulfurado na coluna contendo carbono ativado a uma concentração de alimentação de 200 ppmS à uma temperatura de 25° C. O experimento foi realizado até o *breakpoint*, que definiu-se como 84 ppm (C₀), valor compatível com os limites máximos atualmente exigidos para combustíveis líquidos.

A Figura 4.7 exhibe a curva de *breakthrough* para a gasolina real a uma concentração de 110 ppmS a 25°C. Cada curva reflete a variação da concentração de adsorbato com o tempo na saída da coluna.

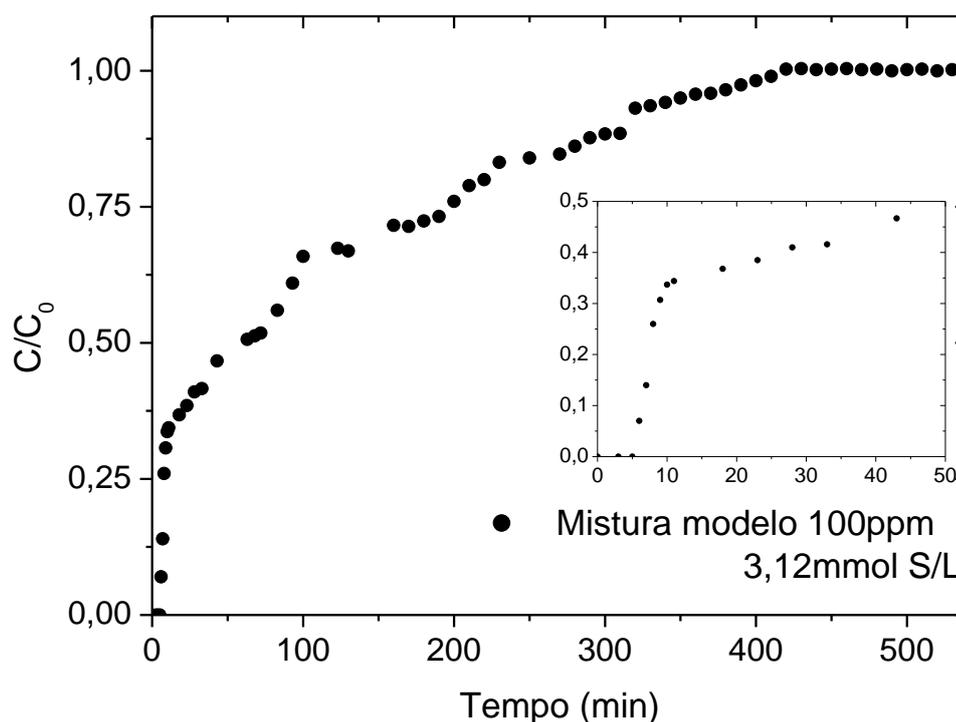


Figura 4.4 – Curva de *breakthrough* (experimental) para o benzotiofeno (BT) com concentração de alimentação de 100 ppm, em carbono ativado ($Q = 0,70$ mL/min) Temperatura de 25° C.

Observa-se que o presente experimento apresenta uma alta resistência à transferência de massa, expressado pelo comportamento da curva de ruptura e pelo despendioso tempo de análise. Outro fator relevante é a competição existente entre o solvente (iso-octano) e o adsorbato (benzotiofeno). Tal fato se deve pelo material adsorvente ser orgânico e ter preferência em adsorver soluções orgânicas.

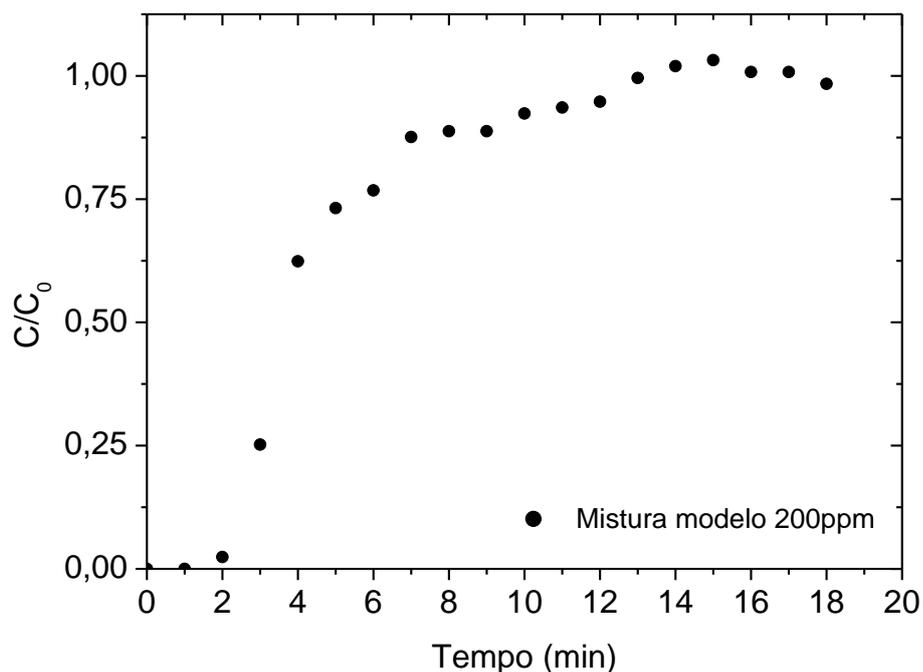


Figura 4.5 – Curva de adsorção (experimental) para o benzotiofeno (BT) com concentração de alimentação de 200 ppm até o breakpoint ($C_0 = 84\text{ppm}$), em carbono ativado ($Q = 0,70\text{ mL/min}$). Temperatura de 25° C.

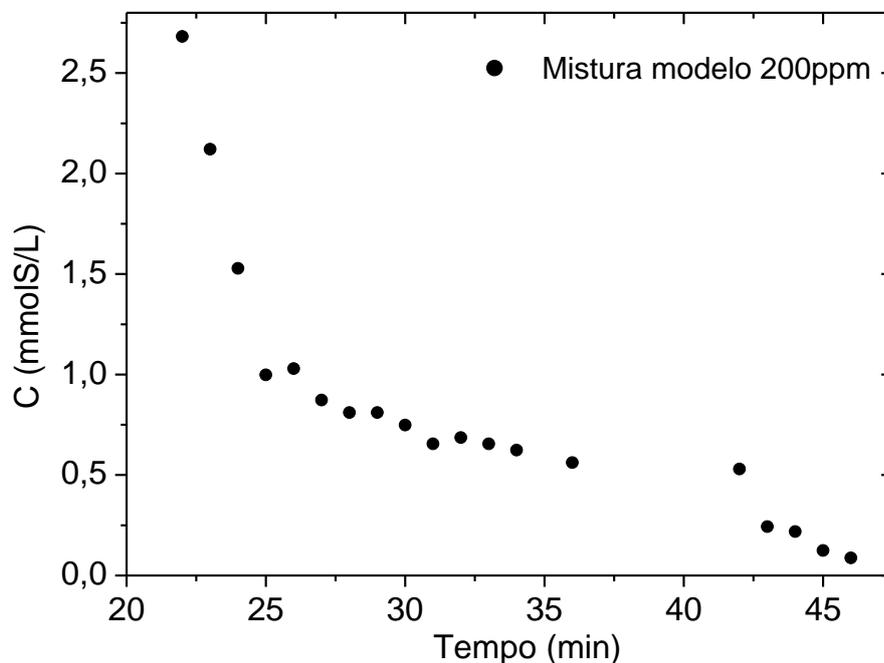


Figura 4.6 – Curva de dessorção (experimental) para o benzotiofeno (BT) com concentração de alimentação de 200 ppm até breakpoint ($C_0 = 84\text{ppm}$), em carbono ativado ($Q = 0,70\text{ mL/min}$). Temperatura de 25° C.

Uma discussão entre as Figuras 4,5 e 4.6 é quanto à análise da quantidade adsorvida até o *breakpoint* frente à dessorvida quando se passa somente solvente puro. Podemos observar que os valores obtidos nas duas capacidades adsorptivas foram valores bem distintos, sendo o maior deles apresentado na adsorção, o que justifica que o carbono ativado é um ótimo adsorvente. Porém, o mesmo não apresentou uma boa capacidade de regeneração.

A curva de dessorção foi avaliada através da área sob a curva de dessorção do leito, o que está relacionado com a quantidade de sulfurados que foram recuperados da coluna. Observa-se a partir da Figura 4.6 o longo tempo requerido para a remoção completa dos compostos sulfurados quando comparado à adsorção (o que era esperado pelo fato da isoterma de adsorção ser favorável). Desconsiderando as não-idealidades, este tipo de isoterma resulta em frente de adsorção compressivas e frentes de dessorção dispersivas. Uma melhoria no processo de dessorção do sulfurado seria a utilização de altas temperaturas, viabilizando, assim, tal remoção.

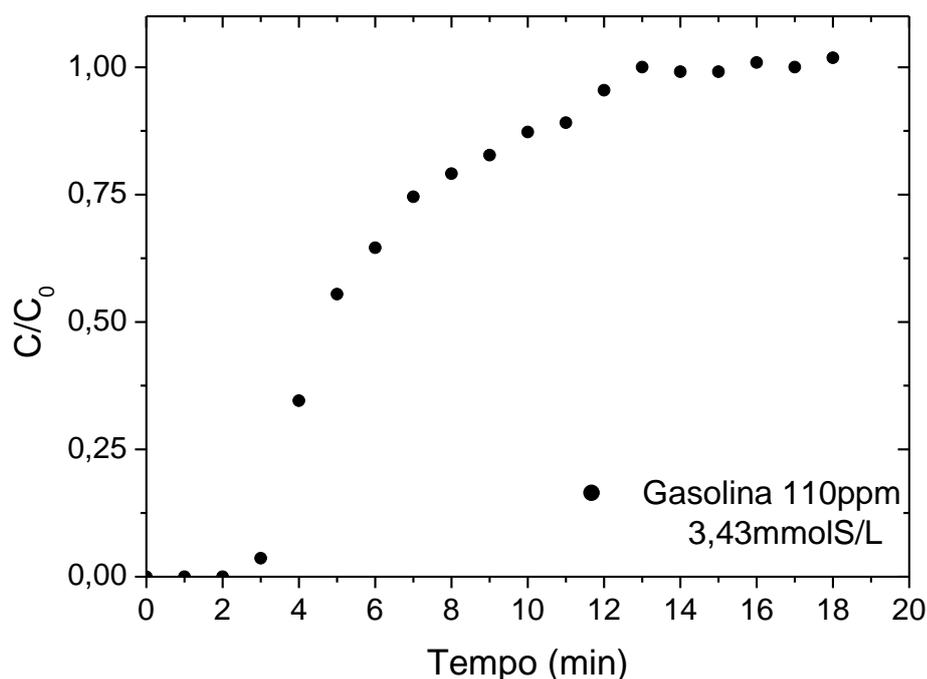


Figura 4.7 – Curva de breakthrough (experimental) para a gasolina real com concentração de alimentação de 122 ppm, em carbono ativado ($Q = 0,70$ mL/min). Temperatura de 25° C.

A gasolina real apresenta uma mistura de mercaptanas, aromáticos, sulfurados e hidrocarbonetos orgânicos, o que pode ser responsável pela rápida ruptura dos compostos sulfurados. Isso observa-se devido à alta competição entre os compostos frente ao material

adsorvente. Esse resultado, apesar de ser uma solução real, não apresenta uma boa comparação frente às soluções-modelo. Seria necessário avaliar na solução modelo um experimento contendo um aromático e/ou outro composto sulfurado para efeitos de comparação.

A tabela 4.4 apresenta os valores obtidos de área e capacidade adsortiva de cada experimento realizado no presente trabalho. A área é calculada através da equação 2.8 da seção 2.6.1.

Tabela 4.4 – Valores obtidos de área e capacidade adsortiva dos experimentos.

Experimentos	Área	Capacidade adsortiva q_i^* (mmol S/g _{ads})
1. Adsorção 100ppm	109,63 (min)	0,211
2. Adsorção 200 ppm (<i>breakpoint</i> à 84 ppm)	5,16 (min)	0,016
3. Dessorção 200 ppm (<i>breakpoint</i> à 84 ppm)	17,93 (mmol.min/L)	0,0034
4. Adsorção Gasolina 110ppm	6,02 (min)	0,011

O valor obtido na capacidade adsortiva para o experimento 1 demonstra que o carbono ativado adsorve bastante benzotiofeno, mas requer um longo tempo de equilíbrio devido às resistências à transferência de massa. Ou seja, na prática, não seria um adsorvente adequado para dessulfurização deste adsorbato, pois quando o *breakpoint* acontece, a coluna ainda está longe de atingir sua capacidade de equilíbrio. Isto se confirma no experimento 2, onde o ensaio de *breakthrough* avançou somente até 84 ppm e a capacidade retida é menos que 10% da capacidade do ensaio inicial com $C_0 = 100$ ppm, que se realizou até o final. Os distintos valores obtidos entre as áreas de adsorção/dessorção para os experimentos 2 e 3, são justificados pelo fato da área de dessorção ter sido dimensionalizada para a realização do cálculo da sua capacidade adsortiva. Para o experimento 3, foi apresentada uma capacidade adsortiva de 0,011 mmolS/g_{ads}, que justifica-se pelo fato de a gasolina ser uma mistura de vários compostos, além dos sulfurados, o que acarretou numa competição entre eles para serem adsorvidos.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram descritos e comentados estudos de adsorção do benzotiofeno em carbono ativado comercial 830W da Norit, visando à redução do teor de enxofre de soluções sintéticas benzotiofeno/iso-octano. Verificou-se, através da isoterma de adsorção de N₂ a 77 K, que o adsorvente em questão é do tipo microporoso, apesar de conter também uma fração considerável de mesoporos. Este carbono ativado possui um potencial para adsorção em virtude desta estrutura porosa, que lhe propicia alta área superficial, e da afinidade deste material por espécies orgânicas.

Através dos experimentos em leito fixo, foi possível avaliar a capacidade de adsorção do carbono ativado 830W em condições dinâmicas, numa situação mais próxima do que ocorre em unidades industriais. Foram obtidas curvas de *breakthrough* de benzotiofeno em concentrações de 100 e 200 ppmS e solução da gasolina diluída a 110 ppmS.

O experimento em banho finito permitiu a obtenção de uma isoterma de adsorção para o benzotiofeno a 25°C, a qual seguiu um comportamento não-linear e uma alta capacidade máxima de saturação quando comparada à estudos anteriores que utilizaram esta mesma técnica. No entanto, as capacidades de adsorção assim obtidas são consideravelmente inferiores que aquelas medidas em condições dinâmicas.

Verificou-se que o benzotiofeno difunde-se muito lentamente no leito de CA, apesar de ser significativamente adsorvido na ausência de outros compostos sulfurados e aromáticos. No entanto, quando se requer um breakpoint de 84 ppm para a parada da coluna, a capacidade de retenção atingida é muito inferior àquela alcançada no equilíbrio. Além disso, a etapa de dessorção (e regeneração do leito adsorvente) tende a ser ainda mais lenta que a etapa de adsorção, tendo em vista que a isoterma é favorável, o que acarreta em frentes dispersivas durante a dessorção. Deve se testar poros mais largos. Para misturas reais, a dinâmica de adsorção é muito mais rápida, porém a capacidade de retenção de S também é significativamente reduzida. Deve-se funcionalizar o adsorvente para aumentar sua seletividade por sulfurados.

Perspectivas futuras poderiam ser consideradas realizando novos experimentos de adsorção/dessorção com o carbono ativado 830W funcionalizado com metais (conforme sugerem estudos recentes da literatura) visando avaliar se há aumento da capacidade de adsorção de enxofre e da seletividade frente a aromáticos, assim como realizar a caracterização da química superficial desse carbono ativado impregnado.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, A.; SEN CAGATAY, S.; GONEN, F. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus Arrhizus*: Determination of column capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 362-371, 2007.

ALBANEZ, N. E. F. K. Preparação e caracterização de nanocompósitos preparados com argilas esmectitas (bentonita), amido e sacarose. Tese de Doutorado, São Paulo, 2008.

ANIA, C. O.; BANDOSZ, T. J. Importance of Structural and Chemical Heterogeneity of Activated Carbon Surfaces for Adsorption of Dibenzothiophene. *Langmuir*, 21, 7752-7759, 2005.

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

BAEZA P.; AGUILA G.; GRACIA F.; ARAYA P. Desulfurization by adsorption with copper supported on zircônia. *Catalysis Communications*, 9, 751-755, 2008.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

CASTELLANOS, J.; ALCARAZ, A.; CUELLAR, J., SANCHEZ, G. Optimisation of the mexican refinig system for low sulphur diesel production. 17th World Petroleum Congress. RJ-Brazil: CD-ROM, 2002.

CHOI, D-Y.; LEE, J-W.; JANG, S-C. Adsorption dynamics of hydrogen sulfide in impregnated activated carbon bed. *Adsorption*, 14, 433-538, 2008

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.

CUNHA, J. B. M. Critérios na Distribuição de Petróleos para o Parque de Refino Nacional. Projeto Final de Curso. ANP, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

DAUZACKER, E.R.; PALOMBO, F. Impactos das Futuras Especificação na Formulação da Gasolina Brasileira. Bol. Técnico, Petrobrás, 46, 256-269, 2003.

DELITALA, C.; CADONI, E.; DELPIANO D.; MELONI D.; MELIS S.; FERINO I. Liquid-phase thiophene adsorption on MCM-22 zeolite and activated carbon. Microporous and Mesoporous Materials, 110, 197-215, 2008

DELIYANNI, E.; SEREDYCH, M.; BANDOZS, T. J. Interactions of 4,6-Dimethyldibenzothiophene with the Surface of Activated Carbons. Langmuir, 25 (16), 9302-9312, 2009.

DE SOUZA, F. B. Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção. Dissertação de Mestrado, Florianópolis, SC, 2009.

DI BERNARDO, L. Métodos e técnicas de tratamento de água - 2 V. ABES, 1566 p. 2 Ed, 2005.

DOLIDOVICH, A. F.; AKHREMKOVA, G. V. Nobel technologies of VOC decontamination in fixed, moving and fluidized catalyst-adsorbent beds. Can J. Chem. Eng, 77(2), 342-355, 1999.

DOS SANTOS F. K. G., Remoção de enxofre na mistura ciclohexenopropanotiol através de processos de adsorção sobre AIPO e MeAPOS, Campina Grande, PB, 2005.

FARAH, A.M. Caracterização de Petróleo e Derivados- Parte I e II, Petrobrás, Rio de Janeiro, 1999.

FERNANDES, D.; D'Elia, E.; Miranda, J; Troise, M. H. Determinação de enxofre elementar em frações e derivados do petróleo, 1^o P&D Petro, Natal, RN, 2001.

FOSTER, K. L.; FUERMAN R.G.; ECONOMY, J.; LARSON, S.M.; ROOD, M. J. Adsorption characteristics of trace volatile organic compounds in gas streams onto activated carbon fibers. Chem Mater, 4(5), 1068-1073,1992.

GUERIOS, B. J. Estimativa das propriedades físico – químicas da gasolina utilizando um modelo termodinâmico, Curitiba, PR, 2007.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via p-Complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y Zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 123-129, 2003.

IRVINE, R.L. US Patent 5,730,860, 1998.

KAISER, C.R.; BORGES, J.L.; SANTOS, A.; AZEVEDO, D. D.; D'AVILA L.A. Quality control of gasoline by ^1H NMR: Aromatics, olefinics, paraffinics, and oxygenated and benzene contents, *Fuel*, 89, 99-104, 2010.

KIM, J.; KANG, B. DBPs removal in GAC filter-adsorber, *Buyeo Korea*, 42, 323-953, 2007.

KING, D.L.; LI, L. Removal of Sulfur Components from low Sulfur gasoline using Copper exchanged Zeolite Y at ambient temperature. *Catalysis Today*, 116, 526-529, 2006.

KLEINUBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.

KROPP, K.G.; ANDERSON, J.T.; FREDORAK, P. M. Bacterial Transformations of 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophene and Dibenzothiophene. *Appl. Environ. Microbiol.*, 63, 3032-3042, 1997.

KOUYOUMDJIEV, M.S. Kinetics of Adsorption from Líquid Phase on Activated Carbon. Thesis of doctor at the Eindhoven University of technology, 1992.

LA GREGA, M.; BUCKINGHAM, D.; EVANS, J.C. Hazardous Waste Management. McGraw-Hill Inc.; Singapoure, 1994

LETTERMAN, R.D. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, c1999. 1 v.

LI, Y.; YANG, F. H.; QI, G.; YANG, R. T. Effects of oxygenates and moisture on adsorptive desulfurization of liquid fuels with Cu(I)Y zeolite. *Catalysis Today*, 116, 5412-518, 2006.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations, *Carbon*, 43, 1758-1767, 2005.

MALLMANN, C. A; DILKIN, P.; GIACOMINI, L.Z; RAUBER, R.H; Critérios para seleção de um bom sequestrante para micotoxinas. Trabalho publicado nos anais da Conferência APINCO de Ciência e Tecnologia Avícolas, 213-224, 2006.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill, 1985.

MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of Pollutants from wasterwaters*. Editora CRC. Press, Boca Raton, Florida, 1996.

MELLO, P. A. Determinação de enxofre em petróleo pesado resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema. Dissertação de Mestrado, Santa Maria, RS, 2007.

OSCIK, J.; COOPER, I.L. *Adsorption*. John Wiley & Sons, 1982

PERUZZO, L.C. Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da indústria Têxtil em Colunas de Leito Fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 93f. Florianópolis – SC, 2003.

REINOSO, F.R. *Adsorbentes en La Solución de algunos Problemas Ambientales*. Red Iberoamericana de Adsorbentes para la Protección Ambiental. CYTED, 2004

ROCHA, A.V.P. Estudo de adsorção de tiofeno em carbono ativado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2010.

ROCHA, S. P. B.; SILVA, G. C. S.; MEDEIROS, D. D. Análise dos impactos ambientais causados pelos postos de distribuição de combustíveis: uma visão integrada. XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Florianópolis, SC, 2004.

RODRIGUES-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of carbons microporous. *Advances in colloid and interface Science*, 76-77, 271-294, 1998.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders; Porous Solids**, Academic Press, San Diego, 1999.

ROZANSKA, X.; VAN SANTEN, R. A.; HUTSCHKA, F.; HAFNER, J. A periodic density functional theory study of thiophenic derivate cracking catalyzed by mordenite. *Journal of Catalysis* 205, 388-397, 2002.

RUHL, M. J. Recover VOCS via adsorption onto activated carbon. *Chem. Eng. Prog.*, 89 (7), 37 - 41, 1993.

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

SANHUEZA, J. T. Problemas ambientais con soluciones catalítica. Universidade de Maringá, Brasil, ISSN 1517-8048, 2000.

SANTOS, F. K. G.; ARAÚJO, J. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; BARBOSA, C. M. B. M.; ALSINA, O. L. S., Processo de dessulfurização da gasolina: estudo cinético utilizando MeAPOS como adsorvente, 3º Congresso brasileiro P&D Petróleo e Gás, Campina Grande, PB, 2005.

SCHERER, R. P; MALVESTI, A. L; PERGHER S. B. C. Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno edibenzotiofeno, Departamento de Química. *Química Nova RS - Brasil*, Vol. 32, No. 1, 34-37, 2009.

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.

SING, K.; ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. London: Academic Press, 1990.

SOARES, J.L. Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

SONG, C.; MA, X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Appl. Catal. B: Environ.*, 41, 207 – 238; 2003.

SUBRAMANI, A. Adsorption of Organic Pollutants onto Natural Adsorbents. Dissertação de Mestrado. Faculty of Mississippi State University in the Department of Chemical Engineering. 2002.

TAKAHASHI, A.; YANG, F.H.; YANG, R. T. New sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 41, 2487-2496, 2002.

ULLER, A.; PEREIRA, R.; COHEN, B.; MENDES, M. T.; RODRIGUES, H. Projeto CTPETRO Tendências tecnológicas. Nota técnica 07: Capacidade Inovativa do Segmento Refino, 2003.

VASCONCELOS, E. C. A, Educação Ambiental – Aspectos Legais, Rio de Janeiro, 2003.

VELU, S.; MA, X.L.; SONG, C.S. Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (21), 5293-5304, 2003.

WANG, Y.; YANG F. H.; YANG R. T.; HEINZEL J. M.; NICKENS A. D. Desulfurization of High-Sulfur Jet Fuel by π -Complexation with Copper and Palladium Halide Sorbents. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 45, 7649-7655, 2006

WISMANN, W.; GANGWAL, S.K. Process for desulphurization of petroleum distillates. United States Patent 6,565,741, 2003.

XIAOLIANG Ma.; LU Sun.; CHUNSHAN Song. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications, University Park, PA 16802, USA, 2002.

XUE M.; CHITRAKAR R.; SAKANE K.; HIROTSU T.; OOI K.; YOSHIMURA Y. FENG Q.; SUMIDA N. Selective adsorption of thiophene and 1-benzothiophene on metal-ion-exchanged zeolites in organic medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 487-492, 2005

YANG, Y.; LU, H.; YING, P.; JIANG, Z.; LI, C. Selective dibenzothiophene adsorption on modified activated carbons. *Carbon*, 25, 3042-3059, 2007

YU, C.; QIU, J.S.; SUNG, Y. F.; LI, X. H.; CHEN, G.; ZHAO, Z. B. Adsorption removal of thiophene and dibenzothiophene from oils with activated carbon as adsorbent: effect of Surface Chemistry. *J. Porous Mater*, 15, 151-157, 2008

ZHANG, J.C.; SONG,L.F.; HU, J.Y.; ONG, S.L.; NG,W.J.; LEE, L.Y.;WANG, Y.H.; ZHAO, J.G.; MA, R.Y. Investigation on gasoline deep desulfurization for fuel cell applications. *Energy Conversion and Management*, 46, 1-9, 2005.

7 ANEXO

7.1 LUBNOR

Utilizando os dados da isoterma obtida no experimento com a solução modelo, simulou-se no programa g-Proms o tempo para que a concentração final no tanque seja ≤ 50 ppm (permitido pela legislação), e assim, foi possível obter a produção em litros de gasolina dentro desta especificação.

Considerando que a LUBNOR em Fev/2007 produziu 610barril/dia de gasolina, ou seja:

$$Q = 99826\text{L}/\text{dia} = 69\text{L}/\text{min}.$$

Admitindo uma coluna industrial de leito fixo com as seguintes dimensões: 50cm de largura x 12m de comprimento.

Dados de entrada do g-Proms:

#Parâmetros - Padrões

L:=1200;

D:=50;

epsilonE:=0.43;

cef:=43.2; (alimentação de 2000ppm = 43,2mmolS/L)

F:=69000;

qm:=0.148;

Dax:=4.71E-05;

K:=1.38;

KL:=0.25;

A Figura 7.1 apresenta a Curva de breakthrough simulada no g-Proms para uma concentração de alimentação de 2000ppm:

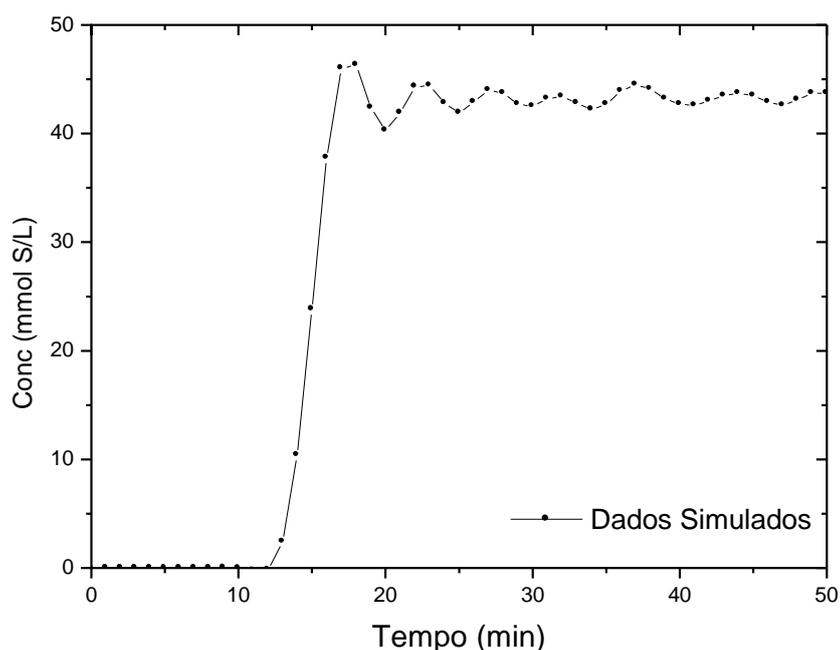


Figura 7.1 – Curva de breakthrough simulada no g-Proms para uma alimentação de 2000 ppm.

Deve-se, agora, calcular qual o tempo de parada dessa unidade para que a concentração final no tanque de estocagem não ultrapasse a concentração permitida pela ANP ($C \leq 50\text{ppm} = 1,08 \text{ mmolS/L}$).

Temos que:

Tabela 7.1 - Cálculo do tempo de parada da unidade.

Tempo	C_{saida}	V_{tanque}	$V_{\text{final tanque}}$	C_{final}
0	0	0	0	0
1	0	69	69	0
2	0	69	138	0
3	0	69	207	0
4	0	69	276	0
5	0	69	345	0
6	0	69	414	0
7	0	69	483	0
8	0	69	552	0
9	0	69	621	0
10	0	69	690	0
11	0	69	759	0
12	0	69	828	0
13	2,41	69	897	0,185384615

Tempo	C _{saida}	V _{tanque}	V _{final tanque}	C _{final}
14	10,4	69	966	0,915
15	23,8	69	1035	2,28
16	37,76	69	1104	3,8475
17	46	69	1173	4,927058824
18	46,3	69	1242	5,127777778
19	42,4	69	1311	4,668421053
20	40,3	69	1380	4,135
21	41,9	69	1449	3,914285714
22	44,3	69	1518	3,918181818
23	44,4	69	1587	3,856521739
24	42,8	69	1656	3,633333333
25	41,9	69	1725	3,388
26	42,9	69	1794	3,261538462
27	44	69	1863	3,218518519
28	43,7	69	1932	3,132142857
29	42,7	69	2001	2,979310345
30	42,5	69	2070	2,84
31	43,2	69	2139	2,764516129
32	43,4	69	2208	2,70625
33	42,8	69	2277	2,612121212
34	42,2	69	2346	2,5
35	42,7	69	2415	2,425714286
36	43,9	69	2484	2,405555556
37	44,5	69	2553	2,389189189
38	44,1	69	2622	2,331578947
39	43,2	69	2691	2,238461538
40	42,7	69	2760	2,1475

Este é o tempo de parada, pois a concentração final no tanque é $\leq 1,08$ mmol S/L

Ou seja, para que a concentração final no tanque seja ≤ 50 ppm, é necessário um corte na unidade em 14 minutos, onde a concentração de saída na coluna industrial é de 10,4mmol S/L ou 482ppm e houve uma produção de 966L dentro da especificação.

Nesse instante ($t = 14$ min), deve então ser descarregado o tanque de armazenamento para nova coleta. Podemos então adotar uma série de 4 leitos trabalhando alternadamente, para que em 1h, possamos recolher um volume de 3184L e enquanto o 2º tanque processa a gasolina, no 1º tanque ocorre a lavagem e assim sucessivamente.

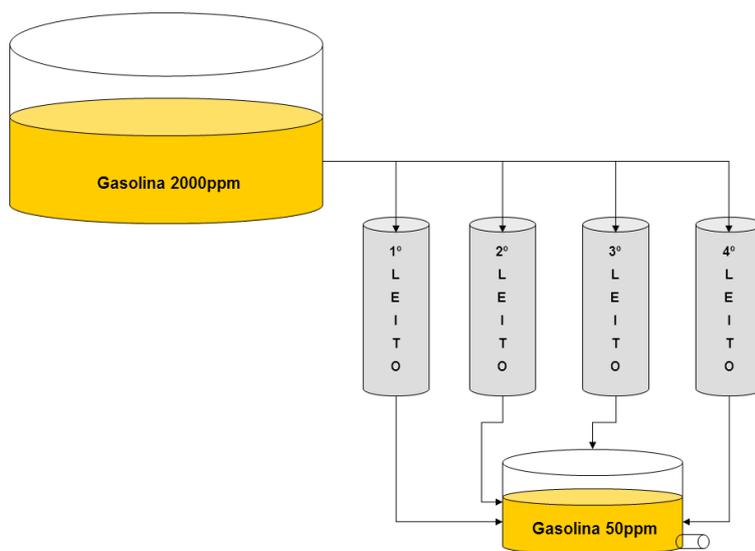


Figura 7.2 – Esquema com 4 leitos trabalhando alternadamente.