



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

JOSY ELIZIANE TORRES RAMOS

CARBONO ATIVADO COM METAIS SUPORTADOS COMO ADSORVENTES
PARA DESSULFURAÇÃO PROFUNDA DA GASOLINA COMERCIAL

FORTALEZA

2013

JOSY ELIZIANE TORRES RAMOS

**CARBONO ATIVADO COM METAIS SUPOSTADOS COMO ADSORVENTES
PARA DESSULFURAÇÃO PROFUNDA DA GASOLINA COMERCIAL**

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Diana Cristina S. Azevedo.

Co-orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

R143c

Ramos, Josy Eliziane Torres.

Carbono ativado com metais suportados como adsorventes para dessulfuração profunda da gasolina comercial / Josy Eliziane Torres Ramos. – 2013.

182 f. : il., color., enc. ; 30 cm.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2013.

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva Azevedo.

Coorientação: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

1. Adsorção. 2. Dessulfuração. 3. Carbono ativado. I. Título.

CDD 660

JOSY ELIZIANE TORRES RAMOS

**CARBONO ATIVADO COM METAIS SUPOSTADOS COMO ADSORVENTES
PARA DESSULFURAÇÃO PROFUNDA DA GASOLINA COMERCIAL**

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Aprovada em 25 de Fevereiro de 2013.

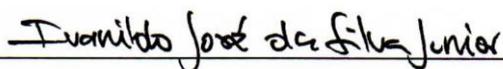
BANCA EXAMINADORA



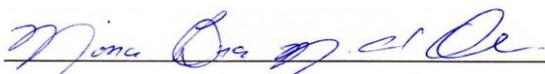
Prof^ª. Dr^ª. Diana Cristina Silva de Azevedo (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof^º. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof^º. Dr. Ivanildo José da Silva Junior
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof^ª. Dr^ª. Mona Lisa Moura de Oliveira
Instituto Federal do Ceará (IFCE)



Rinaldo dos Santos Araújo
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Agradecimentos

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, por ter me concedido o dom da vida, força, saúde e principalmente determinação para que eu pudesse finalizar este trabalho.

Aos meus pais, Josemir e Elizabeth, pelo grande amor, apoio, compreensão e solidariedade em todos os momentos de minha vida, me ensinando sempre a caminhar, mas deixando-me tropeçar por horas para aprender a não mais cair e ainda acreditar que eu seria capaz de conseguir o que desejaria nesta grande batalha que é a vida.

Ao meu irmão, Josemir Emmerson, por toda compreensão e incentivo nessa etapa e a sua noiva Nágila Lima, por toda amizade e companheirismo.

Minha lembrança também a minha avó-madrinha Leny, que sempre teve um amor imenso por minha pessoa e minha bisavó Laura que, ao longo de seus 96 anos, mostra sempre que “o lado bom da vida é viver”.

A minha orientadora, Professora Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo, pela atenção, amizade, conselhos, e até ombro amigo toda vez que necessitei, pela confiança de que este trabalho seria concretizado, por todo o conhecimento que adquiri com sua orientação e toda paciência que teve comigo, principalmente nos momentos difíceis que tive ao longo dessa caminhada. Não sabes a gratidão que tenho por tudo isso.

Ao Professor Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior, pela oportunidade, mais uma vez concedida, de fazer parte do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA, ambiente indispensável para a execução do meu trabalho.

Aos Professores Murilo, Ivanildo, Rinaldo e Monalisa, por toda atenção dispensada e pelas críticas e sugestões que contribuíram para o aprimoramento de minha Tese e ao professor e amigo Moisés Neto, pelas críticas e sugestões na etapa de qualificação e toda ajuda dada na reta final da tese.

A todos os meus professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, pelos conhecimentos transmitidos não só na graduação, mas também em algumas disciplinas ao longo da minha Pós-graduação.

Aos meus valiosos amigos que levo no coração sempre, Yara Vidal, Nyanne e Cássia (minhas irmãs do peito), Cristiane e Fabrícia (Família Pão com Ovo), Melina Castrillon (minha irmã colombiana), Alexandro (plequeto), Iuri (mar), Nazareno, Terciana, Jordana, Bete, Artemis, Carla Palmeira, Viviane Peraes, Juliana Rezende, Thareja, Heuvulla, Karol mimiú, por todos os momentos de descontração vivenciados.

As minhas “Filhotas do coração”, Anne Kerolaine, Ticiane Cavalcante, Luciana Limaverde e Karen Kathleen, por fazer parte não só da minha vida científica, mas por vivenciar de uma forma tão carinhosa o meu “Eu” e aos filhotes científicos que eu ganhei nesse doutorado, Riamburgo e Jimmy, vocês foram essenciais nesta caminhada.

As amigadas conquistadas na Faculdade Ateneu (FATE), Magda Pires, Rejane Barbosa, Leyla Beatriz, Priscila Barreto, Wenderson Nunes, Leonardo, Selma Alcantara e Adriana Sousa.

A minha nova casa, UFERSA, a todos os profissionais amigos que conquistei, e a todos os alunos nos quais tenho a responsabilidade de plantar uma sementinha na esperança de colher um fruto promissor.

Aos irmãos que Deus me deu, na nova vivência de Mossoró-RN, Claudia Muniz, Paula Valença, Sanderlir Dias, Álvaro Pinheiro, Marcelo e Thamara Marques, obrigada por toda amizade, apoio, ombro nas horas difíceis e, principalmente, por acreditarem em mim.

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

A todos que contribuíram na minha caminhada.

*Os dias prósperos não vêm por acaso, nascem
de muita fadiga e persistência.*

Henry Ford

Resumo

No presente estudo foram preparados materiais carbonosos modificados mediante a impregnação de metais (cobre, prata e paládio) para a remoção de enxofre a partir de soluções sintéticas de benzotiofeno numa concentração de 50 a 400ppm em iso-octano e em amostras de gasolina comercial. A adsorção do benzotiofeno em solução de iso-octano (mistura modelo) foi avaliada através de experimentos em coluna de leito fixo recheada com carbonos ativados com e sem impregnação de metais em três temperaturas distintas: 30, 45 e 60°C. Curvas de *breakthrough* foram simuladas de acordo com um modelo matemático que considera operação isotérmica, equilíbrio de adsorção não linear, fluxo com dispersão axial e transferência de massa descrita por uma aproximação de força motriz linear (LDF). Os resultados confirmaram a eficiência da utilização dos carbonos ativados em processos de adsorção de compostos sulfurados, principalmente quando se modifica sua superfície com metais. Foram obtidas capacidades máximas de adsorção significativas para os materiais utilizados de 1,08 mmol S/g_{ads} para o carbono ativado GF45; 2,00 mmolS/g_{ads} para o carbono ativado GF45/CuCl₂; 2,38 mmolS/g_{ads} para o carbono ativado GF45/AgCl e 2,71 mmolS/g_{ads} para o carbono ativado GF45/PdCl₂, quando se utilizou a mistura modelo. Para a gasolina real, obtiveram-se 0,14 mmolS/g_{ads} para o carbono ativado GF45/AgCl, 0,23 mmolS/g_{ads} para o carbono ativado GF45, 0,30 mmolS/g_{ads} para o carbono ativado GF45/CuCl₂ e 1,00 mmolS/g_{ads} para o carbono ativado GF45/PdCl₂, evidenciando uma melhoria ao se trabalhar na adsorção com materiais impregnados com metais. Em termos de seletividade foi observado um maior valor para este parâmetro nos estudos realizados com o carbono impregnado com paládio. Com relação à reversibilidade do processo foi observado que a quantidade adsorvida foi, em geral, o dobro da quantidade dessorvida quando da passagem de solvente puro sem mudança da temperatura para todos os materiais estudados. Este fato demonstra que o carbono ativado não possui uma boa regenerabilidade, ou seja, o carbono ativado retém parte do adsorbato mesmo após a purga, o que acaba diminuindo a quantidade de sítios ativos do mesmo ao longo de ciclos sucessivos de adsorção/dessorção, embora se espere uma melhor recuperação a temperaturas mais elevadas. O modelo de transporte dispersivo foi empregado para reproduzir o comportamento das curvas *breakthrough* e estimar parâmetros de transferência de massa, utilizando o *solver* comercial gPROMS. Assim, processos adsorptivos para a remoção de componentes sulfurados a baixas concentrações podem ser uma alternativa viável como complemento à unidades de hidrodessulfuração (HDS).

Palavras-chave: Adsorção; dessulfurização; benzotiofeno; carbono ativado; metais do bloco d; curvas de *breakthrough*.

Abstract

In this study, modified carbonaceous materials were prepared by metals impregnation (copper, silver and palladium) for removing sulfur from synthetic solutions of benzothiophene in iso-octane solutions and also in commercial gasoline. Benzothiophene adsorption of iso-octane solutions (mixture model) was measured by fixed bed experiments filled with activated carbons with and without metal impregnation in three different temperatures: 30, 45 and 60°C. Breakthrough curves were simulated according to a mathematical model that considers operation nonlinear isothermal adsorption equilibrium, axial dispersion flow and mass transfer described by Linear Driving Force model (LDF). The LDF model for gas adsorption kinetics is frequently and successfully used for analysis of adsorption column dynamic data and for adsorptive process designs because it is simple, analytic, and physically consistent. The results confirmed the efficiency of activated carbons used in sulfur compounds adsorption, especially when its surface is modified with metals. Adsorption capacities, q_m , were significant obtained for materials used, values in order of 1.08 mmol S/g_{ads} for GF45 activated carbon, 2.00 mmol S/g_{ads} for GF45/CuCl₂ activated carbon, 2.38 mmol S/g_{ads} for GF45/AgCl activated carbon and 2.71 mmol S/g_{ads} to GF45/PdCl₂ activated carbon to the mixture model and 0.14 mmol S/g_{ads} for GF45/AgCl activated carbon, 0.23 mmol S/g_{ads} to GF45 activated carbon, 0.30 mmol S/g_{ads} for GF45/CuCl₂ activated carbon and 1.00 mmol S/g_{ads} for GF45/PdCl₂ activated carbon, showing an improvement when working with materials impregnated with metals. In terms of selectivity, there was a better value for this parameter studies in material impregnated with palladium. With respect to process reversibility, it was observed that adsorption area was twice value of desorption area for all materials. This demonstrates that activated carbon has no good reversibility, ie, activated carbon retains part of adsorbate even after purging, which will ultimately decreasing the amount of same active sites over successive cycles of adsorption/desorption. Adsorptive processes for removing sulfur components can be a viable alternative to complement the HDS process.

Keywords: Adsorption; desulphurization; benzothiophene; activated carbon; metals d-block; breakthrough curves.

Lista de Figuras

Capítulo 2

- Figura 2.1:** Evolução da especificação do teor de enxofre na gasolina do ano 2000 para 2010 (Fonte: Hart Downstream Energy Services) 12
- Figura 2.2:** Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do processo chave para remover enxofre. Babich e Moulijn (2003) 13
- Figura 2.3:** Ilustração de isotermas de adsorção (McCabe *et al.*, 1985) 22
- Figura 2.4:** Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982. 29
- Figura 2.5:** Curva típica de “*Breakthrough*” (Portal Laboratórios virtuais de Processos Químicos, 2013). 35
- Figura 2.6:** Diagrama esquemático de um experimento de obtenção de uma curva de ruptura (“*breakthrough*”). 36
- Figura 2.7:** Gráfico típico de C/C_0 versus tempo, obtido à saída da coluna de experimentos em leito fixo, numa dada concentração de alimentação C_0 . 38

Capítulo 3

- Figura 3.1:** Sistema ICP EOS para determinação dos metais presente nos materiais carbonosos. 47
- Figura 3.2:** Sistema de adsorção em leito fixo para compostos sulfurados utilizados neste trabalho. 50
- Figura 3.3:** Curva de dessorção, com destaque para a área delimitada pela curva, característica da capacidade de dessorção do material adsorvente. 56
-

Capítulo 4

- Figura 4.1:** Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K de carbono ativado GF45 sem impregnação e impregnado com os diversos metais em estudo. 62
- Figura 4.2:** Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do material carbonoso (a) GF45, (b) GF45/PdCl₂ e (c) GF45/AgCl. 66
- Figura 4.3:** Deconvolução da região do material GF45 monitorada por XPS. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) N 1s; (d) Na 1s e (e) P 2p. 67
- Figura 4.4:** Deconvolução da região do material GF45/PdCl₂ monitorada por XPS. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) N 1s; (d) Na 1s; (e) P 2p; (f) Cl 2p e (g) Pd 3d. 68
- Figura 4.5:** Deconvolução da região do material GF45/AgCl monitorada por XPS. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Cl 2p; (d) Ag 3d; (e) N 1s; (f) P 2p. 69
- Figura 4.6:** Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do material carbonoso (a) GF45 e (b) GF45/PdCl₂ após utilização nos experimentos em leito fixo. 71
- Figura 4.7:** Deconvolução da região do material GF45 monitorada por XPS. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) N 1s e (d) P 2p após utilização nos experimentos em leito fixo utilizando as soluções modelo e gasolina comercial. 72
- Figura 4.8:** Deconvolução da região do material GF45/PdCl₂ monitorada por XPS, (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Pd 3d; (d) Cl 2p e (e) S 2p após utilização nos experimentos em leito fixo utilizando as soluções modelo e gasolina comercial. 73
- Figura 4.9:** Curvas de *breakthrough* de benzotiofeno (BT) em colunas empacotadas com adsorvente (a) GF45, (b) GF45/PdCl₂, (c) GF45/CuCl₂ e (d) GF45/AgCl a $C_0 = 300$ ppm S e Temperaturas de 30, 45 e 60°C. 77
- Figura 4.10:** Isotermas de Adsorção de BT em (a) GF45 sem impregnação, (b) GF45/PdCl₂, (c) GF45/CuCl₂ e (d) GF45/AgCl nas temperaturas de 30, 45 e 60°C. 79
- Figura 4.11:** Isoterma de Adsorção de BT em GF45 a (a) T= 30°C e (b) T=45°C segundo isoterma de Langmuir. 80
- Figura 4.12:** Isoterma de Adsorção de BT em GF45 a (a) T= 60°C e (b) GF45/PdCl₂ a T= 30°C segundo isoterma de Langmuir. 80
- Figura 4.13:** Isoterma de Adsorção de BT em GF45/PdCl₂ a (a) T= 45°C e (b) T= 60°C segundo isoterma de Langmuir. 81
- Figura 4.14:** Isoterma de Adsorção de BT em GF45/CuCl₂ a (a) T= 30°C e (b) a T= 45°C segundo isoterma de Langmuir. 81

- Figura 4.15:** Isoterma de Adsorção de BT em GF45/ CuCl₂ a (a) T= 60°C e (b) 82
GF45/AgCl a T= 30°C segundo isoterma de Langmuir.
- Figura 4.16:** Isoterma de Adsorção de BT em GF45/AgCl a T= 45°C e (b) a T= 60°C 82
segundo isoterma de Langmuir.
- Figura 4.17:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 85
ppmS em GF45. T = 30°C.
- Figura 4.18:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 86
ppmS em GF45. T = 45°C.
- Figura 4.19:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 86
ppmS em GF45. T = 60°C.
- Figura 4.20:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 87
ppmS em GF45/PdCl₂. T = 30°C.
- Figura 4.21:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 87
ppmS em GF45/PdCl₂. T = 45°C.
- Figura 4.22:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 88
ppmS em GF45/PdCl₂. T = 60°C.
- Figura 4.23:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 88
ppmS em GF45/CuCl₂. T = 30°C.
- Figura 4.24:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 89
ppmS em GF45/ CuCl₂. T = 45°C.
- Figura 4.25:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 89
ppmS em GF45/ CuCl₂. T = 60°C.
- Figura 4.26:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 90
ppmS em GF45/AgCl. T = 30°C.
- Figura 4.27:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 90
ppmS em GF45/AgCl. T = 45°C.
- Figura 4.28:** Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 91
ppmS em GF45/AgCl. T = 60°C.
- Figura 4.29:** Curvas de adsorção e dessorção para para gasolina comercial com 200 92
ppmS em GF45/PdCl₂. T = 30°C.
- Figura 4.30:** Curvas de adsorção e dessorção para para gasolina comercial com 200 93
ppmS em GF45/ CuCl₂. T = 30°C.
- Figura 4.31:** Curvas de adsorção e dessorção para gasolina comercial com 200 ppmS 93

em GF45/AgCl. $T = 30^{\circ}\text{C}$.

Figura 4.32: Curvas de Breakthrough para solução modelo e gasolina a 300ppm S em (a) GF45, (b) GF45/PdCl₂, (c) GF45/CuCl₂ e (d) GF45/AgCl. 95

Figura 4.33: Curvas de Breakthrough para solução real de gasolina a 300ppmS utilizando os materiais sem impregnação e impregnados com metais. 96

Figura 4.34: Isotermas de adsorção aparente de enxofre total para solução de gasolina a 30°C nos materiais adsorventes utilizados no presente estudo. 97

Figura 4.35: Isoterma de adsorção de sulfurados presente na gasolina em (a) GF45, (b) GF45/PdCl₂, (c) GF45/CuCl₂ e (d) GF45/AgCl a $T = 30^{\circ}\text{C}$ segundo isoterma de Langmuir. 98

Figura 4.36: Ensaio de imersão realizado com gasolina em contato com os materiais adsorventes GF45, GF45/PdCl₂, GF45/CuCl₂ e GF45/AgCl (a) no tempo inicial (1 minuto de contato) e (b) após 24h de contato. 103

Figura 4.37: Gráfico $\ln K$ versus $1/T$ para cálculo do calor de adsorção do benzotiofeno (BT) sobre os materiais utilizados sem impregnação e impregnado com metais. 110

Figura 4.38: Curvas de *breakthrough* da solução modelo a 300ppm S na temperatura de 30°C nos materiais adsorventes (a) GF45, (b) GF45/CuCl₂, (c) GF45/AgCl e (d) GF45/PdCl₂. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,019 \text{ min}^{-1}$). 113

Figura 4.39: Curvas de *breakthrough* da solução modelo a 300ppm S na temperatura de 45°C nos materiais adsorventes (a) GF45, (b) GF45/CuCl₂, (c) GF45/AgCl e (d) GF45/PdCl₂. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,1 \text{ min}^{-1}$). 114

Figura 4.40 - Curvas de *breakthrough* da solução modelo a 300ppm S na temperatura de 60°C nos materiais adsorventes (a) GF45, (b) GF45/CuCl₂, (c) GF45/AgCl e (d) GF45/PdCl₂. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,19 \text{ min}^{-1}$). 115

Figura 4.41: Curvas de *breakthrough* da gasolina a 300ppm S na temperatura de 30°C nos materiais adsorventes (a) GF45, (b) GF45/CuCl₂, (c) GF45/AgCl e (d) GF45/PdCl₂. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) 116

utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,019 \text{ min}^{-1}$).

Lista de Tabelas

Capítulo 2

- Tabela 2.1:** Características das frações que podem compor a gasolina (Dauzacker & Palombo, 2003). 08
- Tabela 2.2:** Representação dos principais compostos orgânicos de enxofre constituintes do petróleo (Ma *et al.*, 1994; Speight, 1998; Rozanska, 2002). 09
- Tabela 2.3:** Especificações dos teores de enxofre na gasolina e diesel (Ma *et al.*, 2002; Castellanos *et al.*, 2002; CETESB, 2010, Resolução nº 40/2013 ANP, 2013). 11
- Tabela 2.4:** Modelos de isotermas monocomponentes (Do , 1998; Knaebel, 1999). 25

Capítulo 3

- Tabela 3.1:** Propriedades das substâncias utilizadas no estudo de adsorção. 44
- Tabela 3.2:** Característica do leito adsorvente na adsorção dos compostos sulfurados. 51
- Tabela 3.3:** Caracterização da gasolina comercial tipo C, coletada em postos de gasolina em Fortaleza – CE (Janeiro/2013) utilizada para análise de composição em ensaios cromatográficos. 53
- Tabela 3.4:** Condições de Operação do Cromatógrafo para caracterização e identificação dos compostos presente na gasolina comercial. 55
- Tabela 3.5:** Parâmetros do modelo matemático utilizado no gPROMS para estimação do parâmetro k_p . 60
-

Capítulo 4

Tabela 4.1: Propriedades texturais dos materiais adsorventes.	64
Tabela 4.2: Energias de ligação (eV) dos materiais adsorventes.	65
Tabela 4.3: Energias de ligação (eV) dos materiais adsorventes após utilização com soluções modelo e gasolina comercial.	71
Tabela 4.4: Estimativa das concentrações de Ag, Cu e Pd, em mg/Kg, com seus respectivos desvios padrão, obtidos por ICP OES, em lixiviados de amostras de carvão (n = 4).	75
Tabela 4.5: Parâmetros hidrodinâmicos.	76
Tabela 4.6: Tempo de saturação a 30°C para a adsorção de benzotiofeno nos materiais estudados.	78
Tabela 4.7: Parâmetros ajustados de Langmuir para a adsorção de benzotiofeno sobre os carbonos ativados a diferentes temperaturas.	83
Tabela 4.8: Parâmetros ajustados de Langmuir para a adsorção de enxofre total em gasolina sobre os carbonos ativados a 30°C.	99
Tabela 4.9: Comparação capacidades de adsorção de enxofre reportadas na literatura, obtidas a partir do uso de soluções reais de combustíveis e/ou soluções sintéticas de compostos organossulfurados através de ensaios em leito fixo.	101
Tabela 4.10: Teor de substâncias presente na gasolina comercial no tempo de contato inicial (branco e em contato com os materiais adsorventes), tempo inicial = 1 minuto em temperatura ambiente, analisadas por GCMS.	105
Tabela 4.11: Teor de substâncias presente na gasolina comercial no após 24h (branco e em contato com os materiais adsorventes), em temperatura ambiente, analisadas por GCMS.	106
Tabela 4.12: Seletividade dos materiais adsorventes utilizando a gasolina comercial frente a solução modelo de isoctano em benzotiofeno.	109
Tabela 4.13: Parâmetro da isoterma de Langmuir em cada material adsorvente utilizado para o cálculo do calor ou entalpia de adsorção.	110
Tabela 4.14: Calor de adsorção dos materiais adsorventes em soluções de	111

benzotiofeno.

Lista de Símbolos

Símbolo Descrição

\bar{q}	Concentração média da fase adsorvida (sólido + poros internos), mmol L ⁻¹
\bar{D}_p	Diâmetro médio das partículas, cm
ΔG	Energia Livre de Gibbs, J mol ⁻¹
ΔH	Entalpia Molar, J mol ⁻¹
Δp	Perda de carga, Pa
ΔS	Entropia, J mol ⁻¹ K ⁻¹
ΔH_0	Calor ou entalpia de adsorção (Equação de Van't Hoff), cal mol ⁻¹
ΔH_{ads}	Entalpia absoluta de adsorção, cal mol ⁻¹
ΔH_{solv}	Calor de adsorção do solvente, cal mol ⁻¹
ΔU_{ap}	Calor de adsorção aparente, cal mol ⁻¹
A_i	Área delimitada pela curva, por $t = t_m$ e $C/C_0 = 1,0$
K	Constante de Langmuir, L mmol ⁻¹
B	Constante característica da isoterma de BET
C	Concentração na fase fluida, mmol S L ⁻¹
C_0	Concentração inicial, mmol S L ⁻¹
C_{eq}	Concentração na fase líquida em equilíbrio, mmol S L ⁻¹
C_f	Concentração final, mmol S L ⁻¹
C_i	Concentração inicial, mmol S L ⁻¹
C_{sol}	Solubilidade do componente em um dado solvente na temperatura do sistema, mmol L ⁻¹
D_{ax}	Coefficiente de dispersão axial, cm ² min ⁻¹
D_{int}	Diâmetro interno da coluna, cm
D_m	Difusão molecular, cm ² min ⁻¹
d_p	Diâmetro da partícula, μm
F	Fator de atrito, adimensional

H	Constante de adsorção linear (constante de Henry), $L g^{-1}$
K'	Parâmetro indicador da capacidade de adsorção dos sítios ativos (equação de Freundlich)
k_p	Coefficiente de transferência de massa global, min^{-1}
K_o	Fator de Van'tHoff
L	Comprimento do leito, cm
m_{ads}	Massa de adsorvente, g
M_L	Massa de adsorvente que compõe o leito, g
N	Parâmetro indicador da intensidade da energia de adsorção (equação de Freundlich)
Pe	Número de Peclet, adimensional
Q	Vazão volumétrica de trabalho, $mL min^{-1}$
q^*	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida, $mmol S g^{-1}$
q_m	Capacidade máxima de adsorção, $mmol S g^{-1}$
R	Constante universal dos gases, $cal mol^{-1} K^{-1}$
Re	Número de Reynolds, adimensional
R_p	Raio da partícula adsorvente, cm
T	Temperatura, K
t_m	Tempo morto, min
t_r	Tempo de retenção, min
V_c	Volume da coluna, cm^3
V_L	Volume do leito adsorvente, cm^3
V_m	Volume morto, cm^3
V_{sol}	Volume da solução, L

Siglas

<i>Sigla</i>	<i>Descrição</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADS	Dessulfurização por adsorção
ANP	Agência Nacional do Petróleo
BT	Benzotiofeno
CAG	Carbônio ativado granular
CAP	Carbônio ativado em pó
CGMS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
DEDS	Dissulfeto de dietila
DBT	Dibenzotiofeno
EMS	Sulfeto de metila e etila
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
HDS	Hidrodessulfurização
ICP EOS	Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
NAFTA DD	Nafta de Destilação Direta
NAFTA FCC	Nafta de Craqueamento Catalítico de Fluido (nafta craqueada)
NAFTA FCC HDS	Nafta Craqueada Hidrodessulfurizada
NO	Número de octanagem
PSA	Pressure Swing Adsorption
SMB	Simulated Moving Bed
T	Tiofeno
THT	Tetrahidrotiofeno
TSA	Temperature Swing Adsorption
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Símbolos Gregos

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>
α	Seletividade
ε	Porosidade do leito, adimensional
μ	Viscosidade do fluido, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
P	Densidade do Fluido, g cm^{-3}
v_z	Velocidade intersticial, cm min^{-1}
N	Velocidade espacial, min^{-1}

Sumário

<i>Resumo</i>	VII
<i>Abstract</i>	VIII
<i>Lista de Figuras</i>	IX
<i>Lista de Tabelas</i>	XIII
<i>Lista de Símbolos</i>	XV
1 Introdução	01
1.1 Visão geral do Estado da Arte	02
1.2 Descrição dos conteúdos da Tese	05
2 Aspectos Específicos	06
2.1 A gasolina comercial	07
2.1.1 Propriedades da gasolina	07
2.2 O enxofre	08
2.2.1 Restrições aos compostos de enxofre	10
2.2.2 Remoção dos compostos de enxofre	12
2.3 A adsorção	15
2.3.1 Dessulfurização por adsorção sobre um sólido adsorvente	17
2.3.2 Adsorção por complexação π	19
2.3.3 Isotermas de equilíbrio de adsorção	21
2.3.3.1 Isotermas de Langmuir	22
2.3.3.2 Outras isotermas	24
2.4 Seleção do material adsorvente	25
2.4.1 Capacidade de adsorção	25
2.4.2 Seletividade de adsorção	26
2.4.3 Regenerabilidade do material adsorvente	26
2.4.4 Cinética da transferência de massa	26
2.4.5 Compatibilidade	27
2.4.6 Adsorventes nanoporosos	27

2.5 Adsorção em Leito fixo	32
2.5.1 Fundamentos	32
2.5.2 Curvas de <i>Breakthrough</i>	33
2.5.3 Modelagem matemática em leito fixo	38
2.6 Calor de Adsorção	41
3 Materiais e Métodos	43
3.1 Materiais	44
3.1.1 Solvente	44
3.1.2 Adsorbato	44
3.2 Adsorventes	45
3.2.1 Impregnação dos metais	45
3.3 Métodos	46
3.3.1 Caracterização textural dos adsorventes	46
3.3.2 Análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	46
3.3.3 Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	47
3.3.3.1 Materiais, reagentes e amostras	48
3.3.3.2 Preparo das soluções de calibração	48
3.3.3.3 Preparo das soluções de leitura	49
3.3.4 Experimentos em leito fixo	49
3.3.5 Condições de operação do leito	50
3.3.6 Ensaio com soluções sintéticas	51
3.3.7 Gasolina comercial	52
3.3.8 Caracterização química da gasolina comercial por CGMS	53
3.3.9 Tratamento dos dados	55
3.3.10 Seletividade dos materiais	56
3.3.11 Calor de adsorção	57
3.3.12 Estimação do parâmetro k_p	58
4 Resultados e Discussões	61
4.1 Caracterização dos adsorventes	62
4.1.1 Isotermas de adsorção de N ₂	62
4.1.2 Análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)	65
4.1.3 Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP	74

OES)	
4.2 Caracterização dos leitos (parâmetros hidrodinâmicos)	75
4.3 Medidas de equilíbrio de adsorção	76
4.3.1 Determinação de isothermas de adsorção em leito fixo utilizando mistura modelo	76
4.3.2 Comparativo entre as curvas de adsorção e dessorção de mistura modelo (BT/isooctano)	85
4.3.3 Comparativo entre as curvas de adsorção e dessorção utilizando a gasolina comercial	92
4.3.4 Determinação de isothermas de adsorção em leito fixo utilizando a gasolina comercial	94
4.4 Caracterização da gasolina comercial por cromatografia gasosa (CGMS)	102
4.5 Seletividade dos materiais	108
4.6 Calor de adsorção	109
4.7 Estimativa do parâmetro k_p	112
5 Conclusões	118
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	121
6 Referências Bibliográficas	122
7 Anexos	134

1

Introdução

Neste capítulo será apresentada uma visão geral do estado da arte sobre os estudos abordados neste trabalho e os objetivos específicos da pesquisa.

1.1 Visão geral do estudo da arte

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 não sustentável dos oceanos entre outros, o que tem levado ao despertar de uma consciência ecológica. 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, em 2012, consumiu 39 bilhões de litros de gasolina automotiva e, atualmente, produz 41 bilhões de litros de gasolina por ano com até 800ppm de enxofre (ANP, 2013). Com esta quantidade de enxofre e diante das preocupações ambientais já mencionadas, a dessulfurização profunda de combustíveis automotivos vem recebendo a atenção crescente na comunidade científica (Xiaoliang, 2002). O controle da qualidade da gasolina é executado por refinarias, por companhias da distribuição e por serviços de inspeção do governo brasileiro (Kaiser *et al.*, 2010).

O enxofre está presente nos combustíveis na forma de enxofre elementar, mercaptanas, sulfetos, tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados alquílicos (Kropp *et al.*, 1997; Farah, 1999), sendo 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 hidrotratamento 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).

Propostas têm surgido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina via processos de adsorção. 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 e permitir a reutilização do leito em ciclos posteriores (Irvine, 1998).

Estudos anteriores (Yang, R. T., 2003 e 2003^a; Ma & Song, 2002) tem demonstrado que compostos que contêm enxofre e insaturações podem ser adsorvidos por complexação decorrente da presença de metais de transição na estrutura do adsorvente (Takahashi *et al.*, 2002; Yang, R. T., 2003). Esta classe de adsorventes é conhecida como adsorventes de complexação- π . Em princípio, qualquer sólido que contiver metais de transição na sua estrutura pode potencialmente adsorver compostos com elétrons livres nos orbitais π (caso do enxofre e compostos insaturados, particularmente os aromáticos).

Yang *et al.* (2003) prepararam adsorventes do tipo Y, incorporando Cu^+ e Ag^+ por troca iônica. Ambos adsorventes foram capazes de remover seletivamente compostos da classe dos tiofenos de amostras de gasolina e diesel, tendo o adsorvente com cobre apresentado melhor eficiência. Entretanto, devido às dimensões reduzidas do poro da zeólita Y (8 a 12 Å), moléculas sulfuradas derivadas do BT e DBT não foram adsorvidas por estarem excluídas da estrutura porosa devido ao seu tamanho. Deste modo, faz-se necessário buscar matrizes mesoporosas nas quais se possam depositar, de maneira homogênea e num estado de oxidação adequado, metais com orbitais d vazios de modo a favorecer do fenômeno da complexação- π e das dimensões de poro adequadas a estas moléculas maiores.

Alguns processos de dessulfurização por adsorção, incluindo complexação π , tecnologias IRVAD, S-Zorb, LADS e SARS têm sido estudados fortemente, utilizando diferentes adsorventes, como zeólitas, metais óxidos (alumina, zircônia e magnésia), metais de transição suportados em sílica gel e carbono ativado (Yang *et al.*, 2007; Takahashi *et al.*, 2002; Larrubia *et al.*, 2002; Salem & Hamid, 1997; Lee *et al.*, 2002; Ma *et al.*, 2002). Dos inúmeros adsorventes testados, o carbono ativado se destaca devido a sua estrutura porosa bem desenvolvida e suas propriedades superficiais diferenciadas, isto é, grupos funcionais de superfície contendo oxigênio que podem ser modificados.

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; Yu *et al.*, 2008), bem como realizar a impregnação de metais do bloco 3d com o intuito de melhorar a capacidade de remoção desses compostos sulfurados recalcitrantes. No presente trabalho, foram utilizados materiais carbonosos modificados com impregnação dos metais a base de paládio (Pd), cobre (Cu) e prata (Ag), através de impregnação úmida (Yang *et al.*, 2002) e utilizando gás nitrogênio, com o intuito de obter materiais com altas capacidades adsorptivas para a remoção de enxofre.

O objetivo geral do presente estudo é avaliar o desempenho de um carbono ativado comercial, modificado superficialmente pela impregnação de metais, quanto à capacidade de adsorção por benzotiofeno em solução orgânica modelo e em gasolina comercial.

Como objetivos específicos buscou-se:

- ✓ Caracterizar o adsorvente carbonoso sem impregnação e modificado mediante impregnação úmida de metais em termos de textura (BET) e química superficial (XPS e ICP EOS);
- ✓ Realizar estudo dinâmico e de equilíbrio da adsorção em leito fixo, utilizando misturas sintéticas de benzotiofeno em iso-octano e gasolina comercial, diluídas a várias concentrações e com dopagem de benzotiofeno sobre o carbono ativado;
- ✓ Determinar a capacidade de adsorção de enxofre total em solução pelo carbono ativado em diferentes temperaturas e avaliar sua capacidade de regeneração;
- ✓ Obter valores de entalpias de adsorção de benzotiofeno para o carbono ativado antes e após a inclusão de metais;
- ✓ Avaliar a influência da modificação da superfície do material adsorvente na capacidade de remoção de sulfurados.
- ✓ Realizar a modelagem e simulação do processo em leito fixo visando reproduzir o comportamento das curvas de *breakthrough* obtidas experimentalmente e estimar parâmetros de transferência de massa, utilizando o solver comercial gPROMS.

1.2 Descrição dos conteúdos da Tese

A apresentação deste trabalho foi dividida em cinco capítulos, sendo os mesmos estruturados a seguir:

CAPITULO II – Aspectos específicos: Apresenta informações sobre a gasolina comercial e suas propriedades, processos de dessulfurização, dando ênfase ao processo adsorativo, tipos de adsorventes utilizados, evidenciando a adsorção dos sulfurados em materiais via complexação π , entre outros. Proporciona também um conhecimento sobre os temas de estudo que vem sendo desenvolvidos por outros pesquisadores, na área de dessulfurização de combustíveis por adsorção, seja por processos em leito fixo ou em batelada. São aqui apresentadas as equações governantes dos modelos matemáticos propostos para descrever o comportamento da dinâmica da adsorção em coluna de leito fixo.

CAPITULO III – Procedimento Experimental: Este capítulo apresenta a metodologia utilizada para a realização dos experimentos de adsorção em leito fixo. Também descreve-se o conjunto de análises que compõem a caracterização dos adsorventes e modificação do mesmo, utilizando a impregnação úmida para a inserção de metais nos materiais.

CAPITULO IV – Resultados e Discussões: Neste capítulo, os resultados obtidos de equilíbrio de adsorção através do levantamento das curvas de ruptura em leito fixo são apresentados e discutidos. Estes dados experimentais são comparados com os dados simulados para posterior validação do modelo matemático proposto. Os resultados da caracterização dos adsorventes também são mostrados e analisados para melhor entendimento do fenômeno de adsorção.

CAPITULO V – Conclusões e sugestões: As conclusões e considerações finais, bem como as sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros estão presentes neste capítulo.

CAPITULO VI – Referências Bibliográficas: São apresentadas as literaturas utilizadas neste trabalho e a posteriore os Apêndices com todas as informações complementares.

2

Aspectos Específicos

Neste capítulo será apresentada a fundamentação e o estado da arte sobre os estudos específicos abordados neste trabalho.

2.1 A gasolina comercial

A gasolina, por definição, é uma mistura complexa de mais de 400 hidrocarbonetos líquidos inflamáveis e voláteis, com faixa de ebulição entre 40°C e 220°C, tendo como seus principais constituintes os octanos. Tem diversas aplicações, pois, além de ser utilizada como combustível em motores de combustão interna, é também utilizada como solvente. Apresenta características que lhe confere uma melhor empregabilidade como combustível para os motores veiculares, como por exemplo uma alta energia de combustão, alta volatilidade e sua compressibilidade. A sua formulação pode demandar a utilização de diversas correntes oriundas do processamento do petróleo como nafta leve (produto obtido a partir da destilação direta do petróleo), nafta craqueada que é obtida a partir da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), nafta reformada (obtida de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (de um processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas), etc.

O combustível é classificado segundo seu poder antidetonante, em número de octanagem (NO). Quanto maior for o “NO”, mais antidetonante será o combustível e, por conseguinte maior será a sua capacidade de suporte as altas compressões sem sofrer a detonação. No Brasil, atualmente encontram-se no comércio vários tipos de gasolina que são: gasolina do tipo A (73 octanas - gasolina amarela), gasolina do tipo B (82 octanas - gasolina azul), gasolina do tipo C (76 octanas - gasolina + álcool) e a gasolina verde, cujo número de octanagem varia de 110 a 130, e é somente utilizada na aeronáutica. A gasolina empregada nos motores deve possuir os seguintes requisitos: volatilidade média, ausência de impurezas, alto poder calorífico e alta resistência à detonação.

2.1.1 Propriedades da gasolina

Os componentes presentes na composição da gasolina estão apresentados na Tabela 2.1. Cada fração possui compostos químicos típicos, cujas características podem ser desejáveis, indesejáveis ou indiferentes às propriedades do combustível, conforme ilustrado pelo código de cores.

Tabela 2.1: Características das frações que podem compor a gasolina (Dauzacker & Palombo, 2003).

Frações	Propriedades				
	Octanagem	Enxofre	Aromáticos	Benzeno	Olefinas
Nafta DD	Baixa	Médio	Baixo	Baixo	Nula
Nafta FCC	Elevada	Elevado	Médio	Médio	Elevada
Nafta FCC HDS	Elevada	Baixo	Médio	Médio	Elevada
Alquilado	Elevada	Baixo	Nulo	Nulo	Nula
Isomerizado	Média	Baixo	Nulo	Nulo	Nula

	ELEVADA influência, favorável na propriedade
	BAIXA influência na propriedade
	ELEVADA influência, desfavorável na propriedade

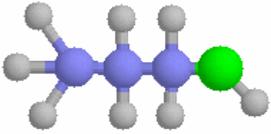
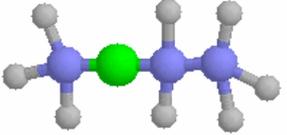
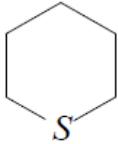
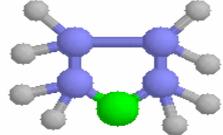
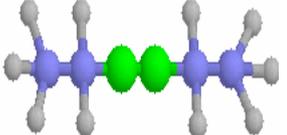
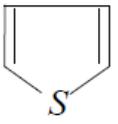
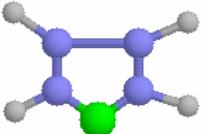
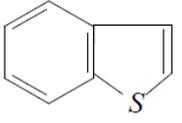
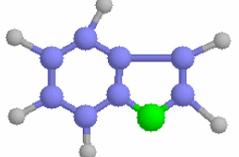
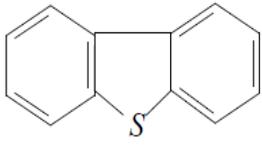
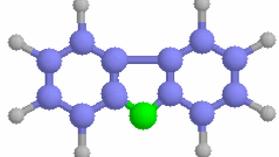
As principais características da gasolina (motor OTTO) são apresentadas segundo a Resolução 57 da ANP, 2012 (Agência Nacional do Petróleo) e o Regulamento Técnico ANP 07/2011. Deve haver uma composição de: Teor alcoólico num percentual de 19 a 21%; Destilação 10% numa temperatura máxima de 65°C; Destilação P.F.E numa temperatura máxima de 220°C; Número de Octano Motor mínimo de 82; Goma atual (lavada) máxima de 5mg/100ml de solução; Teor de Olefinas com percentual máximo de 30%; Teor de Aromáticos máximo de 45% e por fim, Teor de Enxofre máximo de 800mg/kg, o que em termos ambientais ainda é considerado um valor extremamente alto.

2.2 O enxofre

A ocorrência natural de enxofre no petróleo é inversamente proporcional à sua densidade. Conseqüentemente, associada à diminuição das reservas mundiais de petróleo leve, serão exigidos continuamente processos de dessulfurização, cada vez mais eficientes, a fim de se adequar à matéria-prima contendo percentuais de enxofre crescentes, e especificações ambientais com limites de enxofre permissíveis, nos derivados do petróleo, decrescentes. Na

Tabela 2.2 são apresentados os principais compostos orgânicos de enxofre encontrados no petróleo.

Tabela 2.2: Representação dos principais compostos orgânicos de enxofre constituintes do petróleo (Ma *et al.*, 1994; Speight, 1998; Rozanska, 2002).

Classificação	Fórmula estrutural	Composto orgânico de enxofre	Estrutura molecular
Tióis (mercaptanas)	RSH	Propanotiol	
Sulfetos	RSR'	Sulfeto de metila e etila (<i>EMS</i>)	
Sulfetos cíclicos		Tetrahidrotiofeno (<i>THT</i>)	
Dissulfetos	$RSSR'$	Dissulfeto de dietila (<i>DEDS</i>)	
Tiofeno		Tiofeno (<i>T</i>)	
Benzotiofeno		Benzotiofeno (<i>BT</i>)	
Dibenzotiofeno		Dibenzotiofeno (<i>DBT</i>)	

A presença de compostos orgânicos de enxofre no petróleo e posteriormente nos combustíveis é altamente indesejada, devido aos mais diversos problemas causados, dentre os quais podem ser citados:

1) Refinarias: aumento da taxa de corrosão de equipamentos e tubulações; envenenamento de catalisadores empregados no tratamento catalítico.

2) Motores de combustão interna: promovem a corrosão de peças metálicas constituintes do motor; diminuem a resistência dos óleos lubrificantes à oxidação, quando presentes em concentrações relativamente altas; aumentam a deposição de sólidos nas partes internas dos motores (Riazi *et al.*, 1999).

3) Meio Ambiente: a combustão desses compostos liberta dióxido de enxofre (SO₂), um dos principais poluente atmosférico e responsável pelas chuvas ácidas (Denone *et al.*, 1993; Alves *et al.*, 1999). O dióxido de enxofre, juntamente com o trióxido de enxofre (SO₃), reagem com o vapor d'água presente na atmosfera, gerando os ácidos sulfuroso e sulfúrico respectivamente. Estes são precipitados junto à água das chuvas, causando a acidificação dos solos, a corrosão em superfícies metálicas, entre outras consequências.

4) Homem: o dióxido de enxofre, produzido na combustão desses compostos, torna-se nocivo ao homem, quando em concentrações superiores a 100 ppm, provocando irritações nas mucosas (Schimdt *et al.*, 1973), sendo letal, para concentrações na ordem de 400-500 ppm, já que provoca a dilatação das membranas mucosas e espasmos dos músculos dos brônquios (Alves *et al.*, 1999).

2.2.1 Restrições aos compostos de enxofre

Em virtude dos problemas ambientais oriundos da combustão dos compostos orgânicos de enxofre, órgãos ambientais, nos principais países exploradores de petróleo do mundo, dentre eles o Brasil, têm especificado limites permissíveis continuamente decrescentes ao longo das últimas décadas, com restrições ainda mais severas estipuladas em cada década. Tais especificações impostas variam de país para país de acordo com a legislação ambiental corrente. Na Tabela 2.3 são apresentadas as especificações dos teores

máximos de enxofre permissíveis na gasolina e no diesel, ao longo do tempo, para diferentes países.

De acordo com Cerutti (2007), mudanças drásticas aconteceram em muitos países a respeito dos regulamentos de enxofre dos combustíveis de transporte na última década. Na Figura 2.1 pode se observar a evolução das especificações do teor de enxofre na gasolina do ano 2000 e a prevista para o ano 2010 na América do Norte, América Latina, Europa Ocidental, Europa Oriental, Ásia, Oriente Médio e África.

Tabela 2.3: Especificações dos teores de enxofre na gasolina e diesel (Ma *et al.*, 2002; Castellanos *et al.*, 2002; CETESB, 2010, Resolução nº 40/2013 ANP, 2013).

Região	Ano	Especificação	
		Gasolina (ppm)	Diesel (ppm)
Estados Unidos	1994	300	500
	2006	30	15
União Européia	2000	200	350
	2005	30	50
Brasil	1980	2500	13000*
	1994	2000	10000
	1998	1500	3500
	2001	1000	2000
	2005	800	500
	2009	400	50
	2014	50	10

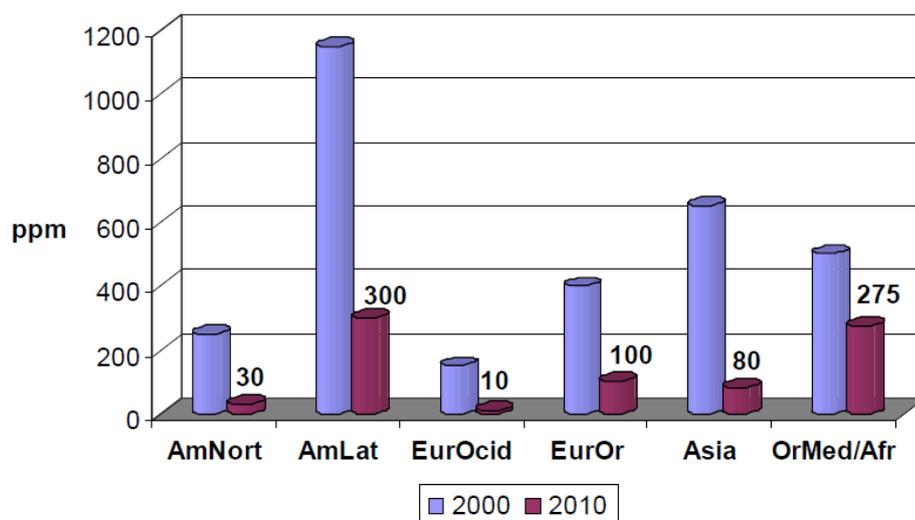


Figura 2.1: Evolução da especificação do teor de enxofre na gasolina do ano 2000 para 2010
(Fonte: Hart Downstream Energy Services)

Em função da constatação da grave poluição ambiental nos grandes centros urbanos no início de 1980, o Brasil implementou uma política nacional para controle dos poluentes atmosféricos originados da queima de combustível em veículos automotores. Uma especificação para a gasolina, proposta em 2001, designava uma quantidade de 1000ppm de enxofre (Portaria ANP 309, 2001) e as próximas especificações deveriam ser cumpridas em duas fases: a primeira de 400 ppm na gasolina comum em 2007 e a segunda, de 50 ppm para 2009 (Fase L6 do Proconve – Resolução ANP nº 38).

A primeira fase não entrou em vigor em 2007, pois novas tecnologias estavam sendo desenvolvidas e a segunda de 50 ppm encontra-se em fase de implementação. Em Janeiro de 2014, passa a vigorar a nova gasolina, Resolução ANP 38 com as principais mudanças: Ponto final de destilação de 220°C para 215°C; Teor de enxofre de 1000mg/kg (0,10%) para 50ppmS e Teor de olefínicos de 30% para 25%. A medida está prevista na Resolução 40/2013, publicada no Diário Oficial da União (DOU de 30/10/2013), e reduzirá a emissão de enxofre na atmosfera em 94%, contribuindo para a melhoria da qualidade do ar e para a diminuição de doenças respiratórias. No Brasil, infelizmente, ainda têm-se presente uma

quantidade significativa de enxofre presente na gasolina que está totalmente discrepante de outras realidades encontradas em países desenvolvidos.

2.2.2 Remoção dos compostos de enxofre

A remoção dos compostos orgânicos de enxofre dos produtos do petróleo é realizada, na maioria das refinarias, por processos de extração e hidrotreatamento, sendo este último o mais empregado (Speight, 1998). As diversas razões pelas quais se efetuam os processos de remoção dos compostos de enxofre podem ser sintetizadas, entre as mais relevantes: redução da corrosão durante o refino, ou no uso dos derivados; produtos com odor aceitável de acordo com as especificações; redução da quantidade de fumos liberada, principalmente pelo querosene; aumento da performance e estabilidade da gasolina e redução dos danos ambientais, causado pela combustão desses compostos sulfurados. De acordo com Babich e Moulijn (2003), as tecnologias para a remoção de enxofre podem ser classificadas segundo a natureza do processo. A Figura 2.2 apresenta as principais tecnologias utilizadas com o objetivo de dessulfurizar correntes de combustíveis.



Figura 2.2: Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do processo chave para remover enxofre. Babich e Moulijn (2003).

Compostos orgânicos de enxofre pertencentes a diversas classes tais como tióis, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e dibenzotiofeno são facilmente dessulfurizados utilizando os catalisadores clássicos à base de molibdênio-cobalto e níquel-cobalto (Mo-Co e Ni-Co) (Landau, 1997; Rozanska *et al.*, 2002). Contudo, devido a baixa reatividade dos alquildibenzotiofenos, substituídos nas posições 4 e/ou 6 do anel benzênico, o processo de hidrodessulfurização não viabiliza a obtenção de combustíveis com percentuais de enxofre adequado às especificações impostas (Castellanos *et al.*, 2002; Rozanska *et al.*, 2002). Outro tipo de composto organossulfurado, como o benzotiofeno, é de difícil remoção quando se utiliza o processo HDS, necessitando de um novo processo que possa remover com seletividade esse sulfurado presente na gasolina.

Em virtude destes fatos, novas tecnologias têm sido desenvolvidas no sentido de adequação às normas nas refinarias. As tecnologias disponíveis atualmente empregam processos de hidrotreamento (hidrodessulfurização). Nestes processos, os compostos orgânicos de enxofre são convertidos, através de reações de hidrogenação catalítica, em sulfeto de hidrogênio (H_2S) e no respectivo hidrocarboneto. Entretanto, os processos de hidrodessulfurização apresentam inconvenientes, dentre os quais: alto consumo de hidrogênio, condições de temperatura e pressão elevadas, baixa eficiência à hidrogenação dos compostos refratários, tais como, dibenzotiofeno e seus derivados e redução do número de octanagem, devido à saturação de olefinas (Hielscher, 2013).

O processo de adsorção surge como uma nova alternativa para fazer o polimento final do processo HDS na remoção desses compostos sulfurados. Trabalhos da comunidade acadêmica (McKinley e Angelici, 2003; Yang *et al.*, 2003; Hernandez-Maldonado e Yang, 2004; Jeevanandam *et al.*, 2005; Ng *et al.*, 2005; Sano *et al.*, 2005; Bhandari *et al.*, 2006; Jiang e Ng, 2006; King e Faz, 2006; Farag, 2007, Thomas *et al.*, 2010, Moosavi *et al.*, 2012) têm investigado o processo de remoção de enxofre de combustíveis utilizando materiais adsorventes e que compostos que contêm enxofre e insaturações (ligações duplas) podem ser adsorvidos por complexação decorrente da presença de metais de transição na estrutura do adsorvente (Takahashi *et al.*, 2002, Yang, 2003 e Hernandez-Maldonado e Yang, 2004^a). Esta classe de adsorventes é conhecida como adsorventes de complexação π . Em princípio, qualquer sólido que contiver metais de transição na sua estrutura pode potencialmente

adsorver compostos com elétrons livres nos orbitais π (caso do enxofre, compostos insaturados e com anéis aromáticos).

2.3 A adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido – fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá – las dos demais componentes dessas soluções. É essencialmente um fenômeno de superfície, no qual as moléculas da fase fluida são atraídas para a superfície do adsorvente, decorrente de dois tipos de forças de interação que possam existir: forças de dispersão-repulsão (também chamadas de forças de London ou de van der Walls), e forças eletrostáticas. As forças de dispersão-repulsão, descritas pelo potencial de Lennard Jones, são específicas para cada sistema (Ruthven, 1984), e características por iterações moleculares. As forças eletrostáticas são decorrentes de polarizações, dipolos e quadrupolos existentes nas moléculas do adsorbato ou em grupos superficiais do adsorvente.

Nos fenômenos adsorptivos as forças de dispersão-repulsão são sempre observadas, sendo as forças eletrostáticas particulares de sistemas nos quais o adsorbato ou adsorvente envolvidos possua em sua estrutura grupamentos iônicos. Para os casos em que a superfície do adsorvente seja polar, ter-se-á como resultado um campo elétrico, que irá induzir a formação de um dipolo permanente na molécula do adsorbato, resultando em um aumento do grau de adsorção. Similarmente, uma molécula de adsorbato que apresente momento dipolo permanente, irá efetuar a polarização da superfície não polar do adsorvente, aumentando desta forma a atração adsorvente adsorbato.

Como consequência das diferentes forças de interações possíveis no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção) (Treybal, 1980). Ambos os processos são exotérmicos, sendo os calores de adsorção envolvidos, um dos parâmetros utilizados na distinção da adsorção física ou quimissorção. Segundo Crittenden e Thomas (1998), a adsorção física é normalmente caracterizada pela liberação de calor entre 10 e 40 kJ/mol, por isso a necessidade de obter parâmetros relacionados ao Calor de adsorção.

Na adsorção física o adsorbato interage com a superfície do adsorvente mediante forças intermoleculares relativamente fracas. Ao contrário, na quimissorção, as forças de interação adsorbato-adsorvente são relativamente superiores, quando comparadas às observadas na adsorção física. Na quimissorção há a formação de uma “ligação química” entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente, o que direciona o fenômeno na constituição de uma monocamada de moléculas adsorvidas. A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar em certos casos até 50%.

Uma vez que os componentes se encontram adsorvidos na superfície do sólido, quanto maior for esta superfície por unidade de massa, mais favorável será a adsorção. Segundo Haghseresht *et al.* (2002), a capacidade de adsorção de um líquido sobre um sólido depende de três fatores principais:

1º) da natureza do adsorvente e seu modo de ativação: adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente pode ser afetado pelo tipo de adsorvente, pelo seu modo de preparação e ativação (química ou física), que condiciona os tipos de grupos funcionais presentes em sua superfície.

2º) da natureza do adsorbato: tamanho e o peso da molécula, polaridade e hidrofobicidade, solubilidade do adsorbato no solvente utilizado, além da acidez ou basicidade, que é determinada pelo grupo funcional da molécula, podem afetar a capacidade de adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente.

3º) das condições do processo: os principais fatores que podem influenciar na adsorção são: a temperatura, polaridade do solvente, velocidade da agitação, relação sólido – líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorbato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente.

A adsorção é um fenômeno físico espontâneo que ocorre com diminuição da energia livre superficial (ΔG). Uma molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional que outra molécula na fase fluida e assim, desta forma, a mudança de entropia na adsorção é necessariamente negativa (Equação 2.1). Assim, em um processo adsorptivo, o sorbato passa

de um estado energético maior para outro menor havendo a liberação de energia para as vizinhanças do sistema caracterizando um fenômeno tipicamente exotérmico.

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

O calor de adsorção, ΔH , pode ser utilizado para caracterizar o equilíbrio e sua magnitude pode indicar a intensidade das forças que atraem as moléculas do adsorbato à superfície sólida e, desta forma, é frequentemente usado para diferenciar a fisissorção da quimissorção (Smith *et al.*, 2000), como será apresentado neste trabalho. Definições para diferentes tipos de calor de adsorção podem ser encontradas na literatura dependendo das condições experimentais utilizadas para sua medição (Dunne *et al.*, 1996).

2.3.1 Dessulfurização por adsorção sobre um sólido adsorvente

A dessulfurização por adsorção (ADS) é um processo em que um adsorvente sólido tem a habilidade de adsorver seletivamente compostos orgânicos sulfurados das correntes de refinarias de petróleo. Baseado no mecanismo de interação que existe entre o composto de enxofre e o adsorvente, podemos dividir a ADS em dois grandes grupos: dessulfurização adsortiva e dessulfurização por adsorção reativa.

A dessulfurização adsortiva é baseada na adsorção física de compostos orgânicos de enxofre na superfície sólida do adsorvente. A regeneração do adsorvente é feita geralmente percolando o leito de adsorvente com um dessorvente, tendo por resultado um fluxo com elevada concentração do composto orgânico de enxofre.

A dessulfurização por adsorção reativa emprega a interação química entre os compostos orgânicos sulfurados e o adsorvente. O enxofre é fixado no adsorvente, geralmente como sulfeto, e o hidrocarboneto livre de S é liberado na corrente purificada do combustível. A regeneração do adsorvente gasto resulta na eliminação do enxofre como H_2S , S, ou SO_x , dependendo do processo final aplicado.

A principal limitação do processo de dessulfurização por adsorção reativa está relacionada com o rápido sobrecarregamento do adsorvente no caso de correntes da refinaria com teor elevado de enxofre. O teor elevado de enxofre requer uma grande quantidade de

adsorvente ou uma configuração de processo apropriada, baseada na cinética das reações de ativação-regeneração. De acordo com Babich e Moulijn (2003), para correntes que contem baixo teor de enxofre, a adsorção reativa requer o tratamento de grandes volumes de reagentes diluídos de enxofre, porém resulta num elevado consumo de energia devido ao bombeamento dos hidrocarbonetos através do reator.

Pode-se avaliar a eficiência da dessulfurização principalmente pelas propriedades do adsorvente, das quais as mais importantes são sua capacidade de adsorção, seletividade para os compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade.

Existe uma grande oportunidade para o desenvolvimento de novos adsorventes e novas aplicações na separação e purificação usando ligações químicas e incluindo varias formas de ligações de complexação. Na literatura encontram-se novos adsorventes para distintas aplicações considerando os princípios de complexação π , a serem definidos na Seção 2.3.2, que incluem:

a. Separações de olefina/parafina (Rege *et al.*, 1998; Huang *et al.*, 1998; Huang *et al.*, 1999; Padin e Yang, 2000),

b. Separação ou purificação dieno/olefina (Padin *et al.*, 1999; Jarayaman *et al.*, 2001; Takahashi *et al.*, 2001),

c. Separação e purificação de aromático-alifáticos (Takahashi *et al.*, 2001; Takahashi *et al.*, 2000; Takahashi e Yang, 2002),

d. Dessulfurização de combustíveis (Yang *et al.*, 2001, Takahashi *et al.*, 2002, Yang *et al.*, 2003, Song, 2003, Haji and Erkey, 2003, McKinley and Angelici, 2003, Chica *et al.*, 2004, Hernández-Maldonado and Yang, 2004a, Hernández-Maldonado e Yang, 2004b, Ng *et al.*, 2005, Jeevanandam *et al.*, 2005, Kim *et al.*, 2006, King e Faz, 2006, Jiang e Ng, 2006, Laborde-Boutet *et al.*, 2006, Etemadi e Yen, 2007, Seredych e Bandosz, 2007, Ko *et al.*, 2007, Yang *et al.*, 2007, Cao *et al.*, 2008, Nuntang *et al.*, 2008, Landau *et al.*, 2008, Yang *et al.*, 2008, Wang *et al.*, 2006, Wang e Yang, 2007, Wang *et al.*, 2008, Wang *et al.*, 2009, Landau *et al.*, 2009, Jeon *et al.*, 2009, Jiang e Ng, 2010, Nair and Tatarchuk, 2010,

Samokhvalov *et al.*, 2010, Thomas *et al.*, 2010, Samokhvalov *et al.*, 2011, Seredych and Bandosz, 2011 and Seredych *et al.*, 2011).

Percebe-se claramente uma atenção da comunidade científica quanto aos estudos de remoção de enxofre, principalmente os de difíceis remoção, utilizando combustíveis de modo a minimizar os impactos ambientais inerentes aos produtos de queima dos combustíveis, principalmente os utilizados em automotores e em processos industriais.

Os adsorventes comerciais estão divididos em quatro grandes classes: alumina ativada, sílica, zeólitas e carbonos ativados. A faixa típica de área superficial destes grupos varia de 100 até 1200 m²/g, podendo chegar até 3000m²/g para o carbono ativado, material mais comumente utilizado, frente a sua considerável área superficial disponibilizada e sua distribuição de poros, que são propriedades texturais que interferem diretamente na adsorção (Namasivayam & Kavitha, 2002).

Yang *et al.*, (2001) utilizaram materiais à base de zeólitas como adsorventes seletivos para a dessulfurização de combustíveis líquidos, modificados pela inserção de metais Cu⁺ e Ag⁺. Tiofeno e benzeno foram utilizados como moléculas modelo do sistema, e isotermas em fase vapor foram obtidas. Comparando-se estes adsorventes com a NaY, verificou-se que os mesmos adsorvem maiores quantidades de tiofeno e de benzeno a baixas pressões como consequência da complexação π com Cu⁺ e Ag⁺ e a seletividade de remoção foi do tipo tiofeno > benzeno para o material impregnado com Cu⁺ > Ag⁺.

2.3.2 Adsorção por complexação π

A ligação de complexação π é um tipo de ligação fraca formada entre um adsorbato e um adsorvente, sendo estes comumente nomeados de adsorventes de complexação π , com aplicação a nível industrial. A separação por complexação π é um subgrupo da complexação química onde a mistura está em contato com uma segunda fase contendo o agente complexante (King, 1987). Yang (2003) apresentou a complexação π como um grande potencial para aplicações na separação e purificação, ambas para a indústria química, petroquímica e aplicações ambientais.

Como sugerido por King (1987), ligações de complexações químicas são geralmente mais fortes do que as interações de van der Waals (dando origem assim a seletividades mais elevadas), encontradas comumente na adsorção física. Yang (2003) destacou que empiricamente a adsorção é “reversível” quando a energia de ligação está abaixo de 15 – 20 kcal/gmol, isto é, sendo requerida somente essa quantidade de energia, a dessorção pode ser alcançada facilmente por operações simples da engenharia, tais como variações moderadas de pressão e temperatura para que o material retorne a sua configuração inicial e possa remover novamente mais compostos sulfurados.

A complexação π pertence ao grupo principal de metais de transição do bloco d da Tabela periódica dos elementos químicos, desde Sc a Cu, Y a Ag, e La a Au, perfazendo um total de 27 elementos. Ao interagir com uma molécula de gás ou de soluto, estes metais e seus íons podem formar as ligações habituais com seus orbitais s e, além disso, seus orbitais d podem retro-doar densidade de elétron ao orbital π não ligado da molécula para ser unida (Yang, 2003). Esta interação entre o adsorbato e o adsorvente depende de:

- Vacância do orbital s do nível exterior do cátion que esta na superfície do adsorvente,
- A quantidade de elétrons π na molécula adsorbato e a facilidade com que estes elétrons π podem ser doados ao orbital s do cátion,
- A quantidade de elétrons de orbital d do cátion e a facilidade com que eles podem ser doados para a molécula adsorbato.

De acordo com Yang (2003), existem três tipos de adsorventes que realizam a complexação π : carbono ativado (a); zeólitas de troca iônica (b) e resinas de troca iônica (c). Entre estes três grandes tipos, o tipo (a) e o tipo (c) são usados para separações de fases e o tipo (b) é empregado para purificação. Neste trabalho serão reportados apenas os adsorventes de complexação π do tipo carbono ativado como suporte para a monocamada de sais que contém o metal da série de transição. Na síntese de adsorventes de complexação π , tanto a forte ligação do cátion-adsorbato como o número total de cátions presentes no adsorvente são importantes.

Wang *et al.* (2008) estudou vários materiais adsorventes com complexação π que apresentassem a capacidade de remover seletivamente moléculas organossulfurados a partir de combustíveis comerciais. Como conclusão em seu trabalho observou-se que metais

suportados em carbonos ativados impregnados com CuCl ou PdCl₂ apresentaram alta seletividade na dessulfurização do JP-5, um combustível de aviação com alta quantidade de enxofre (1172 ppmS) quando comparado a material impregnado com metal suportado em alumina. Outros estudos também avaliaram a capacidade de remoção de enxofre utilizando materiais carbonosos (Kim *et al.*, 2006 e Velu *et al.*, 2003).

2.3.3 *Isotermas de equilíbrio de adsorção*

A adsorção de um composto presente numa fase fluida para a superfície de um material num sistema específico conduz a uma distribuição dessa substância entre as fases, quando o sistema alcança o equilíbrio termodinâmico. A isoterma de adsorção é justamente a relação existente entre as concentrações desse composto nas fases fluida e sólida do material adsorvente (Do, 1998).

Para cada tipo de isoterma (Figura 2.3) é sugerido um formato de curva que apresenta as características de um processo específico de adsorção. As isotermas que são convexas para cima são chamadas favoráveis porque uma carga de adsorbato relativamente alta nos sólidos pode ser obtida em baixas concentrações de fluidos. Um caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, em que a quantidade adsorvida é independente da concentração até valores muito baixos. A isoterma que é convexa para baixo é chamada desfavorável porque uma carga de adsorbato relativamente baixa nos sólidos é obtida e também por conduzir a zonas de transferência de massa relativamente longas em leitos (Knaebel, 1999).

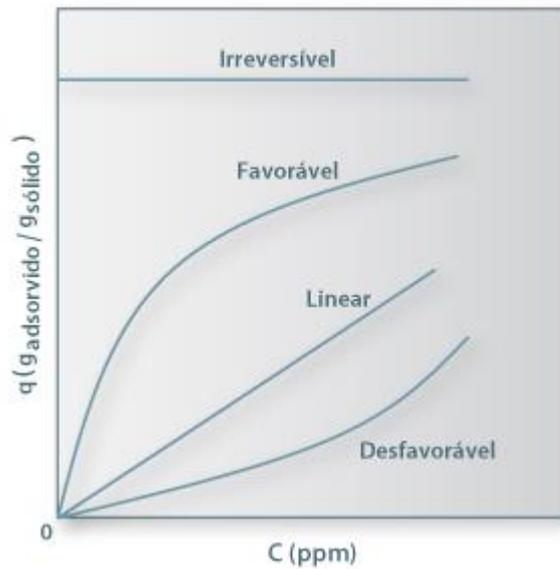


Figura 2.3: Ilustração de isotermas de adsorção (McCabe *et al.*, 1985).

De acordo com a Figura 2.3, temos uma isoterma do tipo linear, admitindo-se uma adsorção ocorrendo numa superfície uniforme e a baixas concentrações, onde todas as moléculas são isoladas da sua vizinhança. Este tipo de isoterma de adsorção, aproximada por uma relação linear, segue a lei de Henry. A lei de Henry descreve a fase adsorvida como análoga a uma fase de gás ideal e, desta maneira, corresponde à situação em que a fase está tão diluída que não há competição na superfície dos sítios nem interações significativas entre as moléculas adsorvidas (Ruthven, 1984).

Para correlacionar as concentrações no equilíbrio são utilizados modelos matemáticos. Várias são as equações encontradas na literatura para o tratamento de dados de equilíbrio, sendo um dos mais utilizados para adsorção monocomponente o modelo de Langmuir (Do, 1998).

2.3.3.1 Isotermas de Langmuir

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para representar a adsorção química, sem sítios distintos de adsorção, de gases e vapores em materiais sólidos. Uma das características da isoterma de Langmuir é presumir a formação de

uma monocamada e assumir uma aproximação da quantidade limite de adsorção. Este modelo assume as seguintes hipóteses:

- O sólido adsorvente possui um número definido de sítios disponíveis para a adsorção de determinadas espécies;
- Todos os sítios possuem o mesmo nível de atividade;
- A adsorção em um sítio não influencia os sítios vizinhos;
- Cada sítio pode ser ocupado por somente uma molécula da espécie a ser adsorvida, a adsorção é limitada a uma monocamada.

Para casos em que a adsorção ocorre em fase líquida, a equação que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 2.2.

$$q^* = \frac{KC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (2.2)$$

em que K e b (L/g) são parâmetros do modelo de Langmuir, sendo a capacidade máxima da monocamada dada por $q_m = K/b$ e b é a constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção, C_{eq} é a concentração na fase líquida não adsorvida em equilíbrio e q é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio.

A isoterma de Langmuir, para baixas concentrações, reduz-se à lei de Henry, indicando ser um modelo termodinamicamente consistente, de acordo com a Equação 2.3:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{q}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{b \cdot q_m}{1 + bC} \right) = b \cdot q_m = K \quad (2.3)$$

Os parâmetros b e q_m são constantes que apresentam significado físico. O parâmetro b representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção. Altos valores de b indicam forte afinidade do sorbato pelos sítios do material muito utilizado nos estudos de adsorção devido à sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção.

Os procedimentos normalmente sugeridos para o teste do ajuste do modelo de Langmuir com dados experimentais envolvem a correlação de suas formas linearizadas (Equações 2.3), o que certamente fornece os valores dos parâmetros b e q_m . O parâmetro q_m representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente. Assim, ambos os parâmetros refletem adequadamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar desempenhos da adsorção. Apesar de todas as limitações, o modelo de Langmuir tem sido muito utilizado nos estudos de adsorção devido à sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção.

Embora desenvolvido originalmente para a quimissorção, o modelo de Langmuir tem sido largamente utilizado para a adsorção física em sólidos microporosos. Porém, a heterogeneidade energética das superfícies reais pode conduzir a uma discrepância entre a teoria e os resultados experimentais (Talu e Myers, 1988).

2.3.3.2 Outras isothermas de adsorção

Existem na literatura as isothermas de adsorção e estes modelos podem ser de natureza semi-empírica, oriundos de derivações de equações de estado ou da termodinâmica estatística, muitas vezes baseiam-se em suposições bastante particulares, que devem ser consideradas pelo sistema em equilíbrio estudado para que possam ser aplicados com eficácia.

Vários modelos baseados na termodinâmica foram propostos, evoluindo dentro de uma escala de complexidade desde sistemas monocomponentes em sólidos homogêneos a sistemas multicomponentes em sólidos heterogêneos (Talu e Myers, 1988; Do, 1998; Knaebel, 1999). Alguns modelos de isothermas propostos na literatura para a adsorção monocomponente são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Modelos de isotermas monocomponentes (Do , 1998; Knaebel, 1999).

Isoterma	Modelo
Freundlich	$q = K_F C_{eq}^n$
Langmuir-Freundlich	$q = \left(\frac{a \cdot C_{eq}^v}{1 + b C_{eq}^v} \right)$
Sips	$q = \left(\frac{a \cdot C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \right)^v$
Toth	$q = \frac{a \cdot C_{eq}}{(b + C_{eq}^v)^{1/v}}$
Redlich-Peterson	$q = \frac{a \cdot C_{eq}}{(1 + b C_{eq}^v)}$

onde a e b são parâmetros de capacidade e energia de adsorção.

Para melhor compreender as características do equilíbrio de adsorção, muitos esforços foram voltados à procura de explicações fenomenológicas que pudessem expressar de forma eficaz as relações entre diversos sistemas adsorvente/adsorbato em condições distintas.

2.4 Seleção do material adsorvente

A seleção do adsorvente adequado para o processo é uma das principais etapas do desenvolvimento do projeto de adsorção, já que a viabilidade do processo de separação depende, principalmente, desta etapa. Existem algumas características que são primordiais para a escolha de um bom adsorvente e as mesmas são mencionadas a seguir.

2.4.1 Capacidade de Adsorção

Esta é a característica mais importante do material adsorvente a ser escolhido. A capacidade pode ser definida como sendo a quantidade de adsorbato que é retido no

adsorvente por unidade de massa ou volume do adsorvente, dependendo da temperatura, da concentração da fase fluida e de outros parâmetros. A capacidade é de extrema importância para os cálculos de custo de uma unidade porque indica a quantidade total de adsorvente requerida e o volume dos sistemas adsorvedores (Knaebel, 1999).

2.4.2 *Seletividade de adsorção*

Seletividade é definida como sendo a razão da capacidade de adsorção de um componente em relação a outro, a uma dada concentração na fase fluida. É dada pela relação entre as concentrações dos dois componentes nas duas fases. Se um dado processo de separação é governado pelo equilíbrio termodinâmico dos componentes, ou seja, a adsorção é rápida e a resistência à transferência de massa é desprezível, a relação entre as concentrações serão as próprias das isotermas de equilíbrio. Entretanto, em processos em que o princípio deve ser o controle das taxas de transferência de massa, geralmente a difusão no interior dos microporos, deve-se levar em consideração a variação das concentrações nas fases fluida e adsorvida com o tempo (Knaebel, 1999; Yang, 2003).

2.4.3 *Regenerabilidade do material adsorvente*

Em níveis industriais, é desejável que um material adsorvente tenha a capacidade de, ao final de um ciclo de adsorção/dessorção, seja capaz de manter o seu desempenho. Isto significa que cada componente adsorvível (adsortivo ou adsorbato) deve ter o processo de adsorção de forma reversível. A regeneração pode ser realizada por variação térmica, variação de pressão e atividade química (deslocamento, eluição ou extração crítica), ou, às vezes, pela combinação destes. A regeneração de um adsorvente afeta a fração da capacidade original. Frequentemente, a perda da capacidade de trabalho ocorre durante os primeiros ciclos, geralmente seguida por uma deterioração gradual, devido ao envelhecimento, envenenamento, ou outras causas não relacionadas com a regeneração (Knaebel, 1999).

2.4.4 *Cinética da transferência de massa*

Este é um termo relacionado à resistência à transferência de massa do fluido para o sólido, importante porque controla o tempo do ciclo de um processo de adsorção. A cinética

de adsorção detalha as resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorvente desde a fase líquida externa até as regiões microporosas do adsorvente. Para cada tipo de resistência, há um mecanismo distinto de difusão (Yang, 2003).

2.4.5 *Compatibilidade*

A compatibilidade do material adsorvente com os fluidos ou com as condições de processo é fundamental, pois podem existir possíveis ataques físicos e/ou químicos que poderiam reduzir a vida útil do adsorvente. Assim, o adsorvente e os grupos de superfície (dependendo do tipo de adsorvente) deveriam ser inertes para o carreador ou o solvente, e não deveriam reagir irreversivelmente com produtos ou contaminantes (Knaebel, 1999).

2.4.6 *Adsorventes nanoporosos*

Os materiais adsorventes nanoporosos podem ser classificados quanto ao seu tipo em adsorventes orgânicos e inorgânicos. O adsorvente orgânico de maior destaque e mais largamente utilizado é o carvão ativado, sendo utilizado em pesquisas desde a remoção de contaminantes orgânicos de efluentes industriais até separação e captura de dióxido de carbono (Luna, 2008). Os adsorventes inorgânicos são minerais naturais ou sintéticos, que são utilizados em inúmeros processos; dentre seus representantes pode-se destacar as aluminas, argilas, alumino fosfatos e alumino silicatos.

2.4.6.1 *Carbonos ativados*

Os carbonos ativados são materiais que se caracterizam por terem estruturas porosas e grandes superfícies internas. São fabricados a partir de madeira, carvão, casca de coco, pneus reciclados, entre outros. 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 carvão, 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).

Estes materiais apresentam grandes áreas superficiais efetivas, geralmente, na faixa de 300 a 2000 m²/g. Comumente, carbonos que possuem as maiores áreas superficiais são escolhidos como materiais para estudo visando uma melhor capacidade de adsorção, mas nem sempre isso é verdade. Deve-se fazer um estudo de todas as características relevantes tais como capacidade, seletividade, dentre outros, para avaliar sua eficiência em determinado processo.

Dentro da grande classe de carbonos ativados, existem os carbonos microporosos, sendo de larga aplicação através de sua reconhecida produção mundial de aproximadamente 400.000 ton/ano (Rodríguez-Reinoso e Sabio-Molina, 1998). O carbono ativado é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador.

Os carbonos ativados são materiais porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carbono apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade.

A característica incomparável do carbono é a larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (Rodríguez-Reinoso e Sabio-Molina, 1998). O carbono ativado pode ser adquirido em pó ou granulado. Para a utilização do carbono ativado em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, em água bruta, enquanto o uso do carbono ativado granular (CAG), pode-se preencher colunas de leito fixo para remover algum composto de interesse que tenha afinidade por este material. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro, de acordo com a Figura 2.4:

- 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

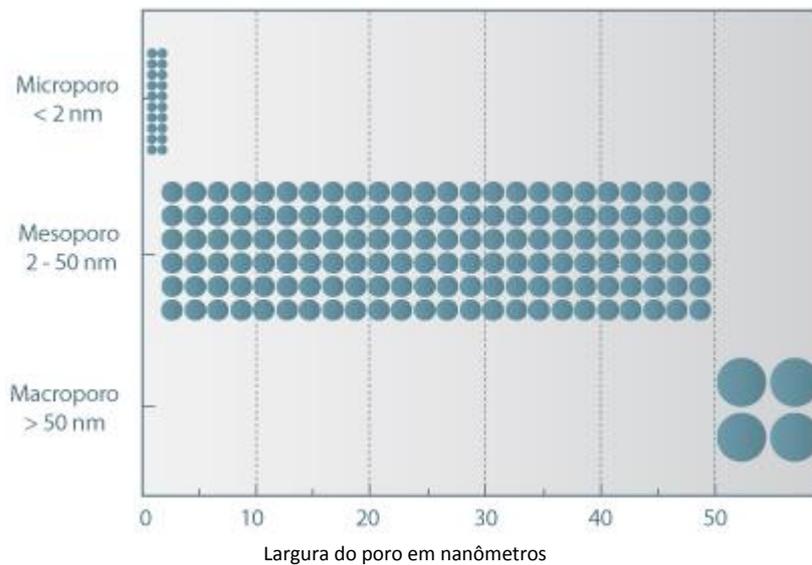


Figura 2.4: Classificação do tamanho do poro segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, 1982.

Atualmente, os carbonos ativados têm sido estudados para aplicações de tratamento de água (Sublet *et al.*, 2003; Phan *et al.*, 2006; Kim e Kang, 2007) e de efluentes para a retirada de compostos orgânicos (Lesage *et al.*, 2007), limpeza de gases emitidos contendo compostos orgânicos voláteis (especialmente solventes que podem ser recuperados) (Kim *et al.*, 2006) ou impregnados para promover maior seletividade em aplicações mais específicas (Laszlo, 2005; Lillo-Ródenas *et al.*, 2005; Guillarduci *et al.*, 2006).

A produção de carbono ativado está muito vinculada à purificação de produtos e à proteção do meio ambiente. Na medida em que as demandas de melhoramentos de produtos requerem processos mais sofisticados, essa classe de materiais apresenta-se útil por ser flexível e ter as mais variadas formas.

2.4.6.2 *Propriedades Texturais*

As propriedades texturais dos carvões ativados se fundamentam em duas características importantes que são: tamanho de poro e a área superficial. Uma metodologia para determinar a área superficial é a descrita por Brunauer-Emmett-Teller (BET) desenvolvida em 1938, determinada pela medida da isoterma de adsorção por moléculas de gás de Nitrogênio (IUPAC, 1982; Letterman, 1999). Tal análise possibilita estimar parâmetros texturais como área superficial, volume de poros, morfologia e distribuição do tamanho de poros (Rouquerol *et al.*, 1999). O método BET é o mais utilizado em laboratórios de pesquisa e em indústrias para efeito de avaliação de área superficial (Rouquerol *et al.*, 1999). Este método tem como base a teoria da fisissorção em multicamadas, na qual o equilíbrio estabelecido entre o gás na fase gasosa e na fase adsorvida é observado por um número variável de camadas moleculares.

Essa determinação das características texturais dos adsorventes pode ser realizada utilizando o equipamento Autosorb-1 MP da *Quantachrome Instruments* (EUA). O princípio de funcionamento deste equipamento é baseado no método volumétrico, ou seja, o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença de pressão antes e após o estabelecimento do equilíbrio de adsorção. O equipamento tem um sistema de aquisição de dados e aplicativos específicos capazes de apresentar os gráficos dos experimentos e realizar os cálculos necessários para avaliação das propriedades dos materiais.

2.4.6.3 *Análise por Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS)*

Outra análise que caracteriza a estrutura do material adsorvente quanto a sua superfície é a análise por Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-x (XPS). A Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy), também conhecida por Espectroscopia de elétrons para análise química (ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ou às vezes por Espectroscopia Röntgen de Fotoelétrons, é uma técnica experimental de análise que encontra grande aplicação em áreas onde o estudo físico-químico de amostras mostre-se importante. Em especial, é de grande valia em trabalhos na área da física do estado sólido.

Em essência, esta técnica consiste em se iluminar uma amostra com raios X e em coletar os fotoelétrons por ela emitidos em um analisador de elétrons, dispositivo esse capaz de resolvê-los em função das respectivas velocidades (energias cinéticas) e de, então, contá-los. Um gráfico de contagem de elétrons x velocidade (corrente versus energia cinética) é estabelecido por varredura, geralmente através de um mecanismo de coleta de dados automatizado, e um espectro de XPS é obtido.

Uma irradiação com fótons de raios-X é incidida e quando um fóton de energia $h\nu$ interage com um elétron num nível com uma energia de ligação (EB), a energia do fóton é transferida ao elétron, como resultado da emissão de um fotoelétron com uma dada energia cinética (EK), através da Equação 2.4:

$$EK = h\nu - EB - \phi \quad (2.4)$$

onde ϕ é a função de trabalho do equipamento, com seu valor muito pequeno e constante.

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) é uma técnica que permite o conhecimento do estado de oxidação e da natureza química das espécies presente na superfície do material analisado e o poder médio de penetração do raio varia entre 20-50Å, a depender do material analisado.

2.4.6.4 Carbonos ativados impregnados com metais

Dentre os materiais estudados para a remoção de enxofre presente nos combustíveis, diversos trabalhos (Takahashi et. al., 2006; Yang, 2003; Hernandez-Maldonado e Yang, 2004; Ma & Song, 2002; Li et. al., 2006) apontam os materiais carbonosos modificados com a inserção de metais da série de transição como mais eficazes na remoção de organossulfurados de mais difícil remoção se aplicado em outro tipo de processo de dessulfurização. Estes materiais além de conferir uma grande área superficial para a impregnação dos metais e remoção das moléculas sulfuradas, apresentam ligações mais fortes do que as ligações comumente apresentadas na fisissorção, podendo remover grandes moléculas de enxofre presente nos combustíveis, como por exemplo o benzotiofeno, molécula foco de estudo deste trabalho.

2.4.6.5 *Análise de carbono ativado utilizando a Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)*

Devido à complexidade da matriz do carvão, a decomposição completa das diferentes matérias que o compõem é, normalmente, um pré-requisito para a determinação quantitativa destes elementos. A transformação da amostra sólida em uma solução para posterior análise, uma vez que a maioria das técnicas requer a dissolução completa da amostra, pode ser feita através do uso de vários processos de decomposição, sendo os mais tradicionais os de decomposição por via úmida, por via seca e por fusão. Além dos processos de decomposições mencionados acima, frequentemente se utiliza outras maneiras de preparo da amostra de carvão, entre elas as que utilizam suspensões e as extrações ácidas assistidas por ultra-som (Krug, 2006).

Desta forma, com o intuito de investigar a eficiência da impregnação dos metais na matriz do carbono ativado, foi realizada decomposição parcial das amostras de carbono impregnadas pelos metais de transição a partir da extração ácida assistida por ultra-som, seguida da determinação dos teores de prata, cobre e paládio nas amostras de carbono pela técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). A técnica consiste na emissão de radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS do espectro por átomos e íons, após excitação eletrônica em um gás a alta temperatura e apresenta diversas vantagens, tais como: baixo nível de radiação de fundo, baixo limite de detecção, análise multielementar e rápida, ampla faixa de calibração, apresentando poucas interferências.

2.5 **Adsorção em Leito Fixo**

2.5.1 *Fundamentos*

O processo de adsorção utilizando colunas de leito fixo recheada de materiais adsorventes porosos é utilizado industrialmente para purificação de efluentes, recuperação de solutos e separação de componentes de misturas em geral. O processo é geralmente constituído por etapas de saturação e/ou carga e dessorção e/ou regeneração. Diversas

tecnologias podem ser utilizadas em processos industriais, sendo as principais: 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”) (Ruthven, 1984).

Os fatores que governam o funcionamento de uma coluna de adsorção podem ser classificados em fatores de equilíbrio e fatores cinéticos (dispersão axial/radial, transferência de massa no filme, transferência de massa intraparticular e transferência de calor) (Rodrigues e Tondeur, 1981).

A operação de adsorção em leito fixo pode ser planejada utilizando ferramentas de modelagem e simulação. Um modelo geral da adsorção em leito fixo utiliza:

- i) Equações de conservação (massa, energia, quantidade de movimento);
- ii) Leis de equilíbrio de adsorção na interface fluido/sólido;
- iii) Leis cinéticas de transporte (massa/calor) e/ou reação;
- iv) Condições iniciais e de contorno.

2.5.2 *Curvas de Breakthrough*

Várias características da dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo tornam a modelagem e simulação particularmente desafiadoras. Estas incluem as não linearidades nas isotermas de equilíbrio de adsorção, efeitos de interferência devido à competição do soluto por sítios adsorventes, resistências à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e o fenômeno de dispersão fluidodinâmica (Kaczmarski, 1997). A interação destes efeitos produz frentes de concentração com certo grau de inclinação, as quais se movem ao longo da coluna durante o processo de adsorção.

Em nível operacional, uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado por sua capacidade de adsorver o adsorbato, de tal forma que à saída do efluente se cumpram níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser expresso

mediante a denominada curva de “*Breakthrough*” ou curva de ruptura, como ilustrado na Figura 2.5.

Admitindo um escoamento descendente vertical, um adsorbato contido numa solução percola através de uma camada de adsorvente inicialmente livre de adsorbato. A camada superior de adsorvente, em contato com o líquido saturado que ingressa, adsorve o sulfurado rápida e efetivamente, e aos poucos o sulfurado 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 enxofre (ponto C_a). 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 sulfurado, porém a concentração do efluente C_b na saída é praticamente zero.

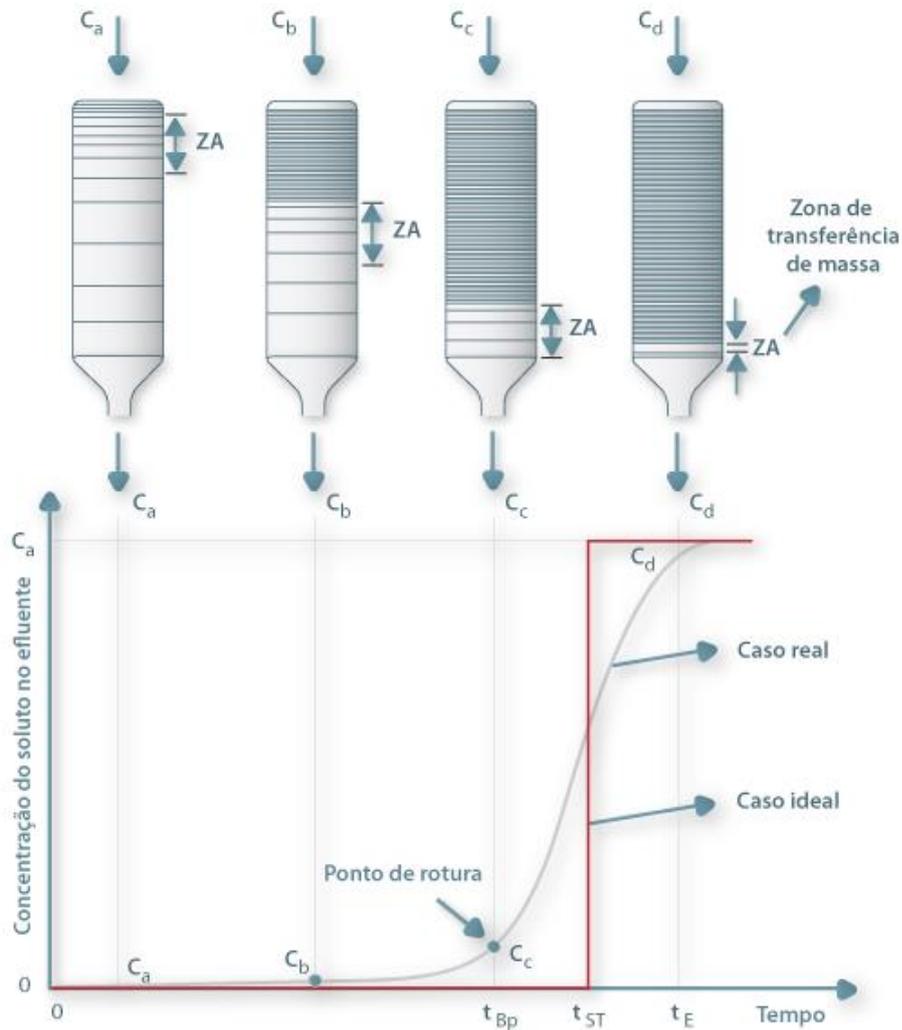


Figura 2.5: Curva típica de “Breakthrough” (Portal Laboratórios virtuais de Processos Químicos, 2013).

Finalmente em C_c a parte baixa da zona de adsorção alcançou o fundo do leito e a concentração de enxofre tem um valor apreciável pela primeira vez. Diz-se que o sulfurado atingiu o “Breakpoint” (ponto de rotura ou ruptura). A concentração de enxofre no líquido efluente agora aumenta rapidamente porque a zona de adsorção passa através do fundo da coluna e em C_d praticamente atinge o valor inicial C_0 . No ponto C_d a coluna está praticamente saturada com enxofre. A porção da curva entre C_c e C_d 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.

Segundo Peruzzo (2003), 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 curva usualmente tem forma de S, embora ela possa ser em degrau, relativamente plana e, em alguns casos, consideravelmente deformada. A taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial de enxofre, o comprimento e o diâmetro do adsorvedor têm influência na forma da curva de um sistema em particular.

O “*Breakpoint*” é claramente definido em alguns casos, porém em outros não. 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 enxofre (Bretschneider e Kurfurst, 1987). A Figura 2.6 descreve esquematicamente o experimento de obtenção de uma curva de ruptura (“*breakthrough*”) e a Figura 2.7 mostra a curva de *breakthrough* típica obtida.

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.

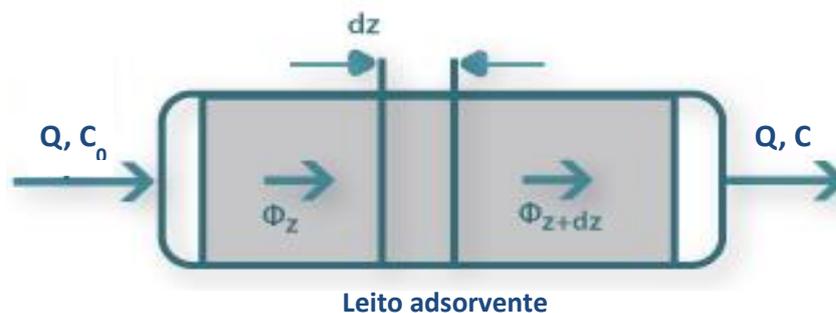


Figura 2.6: Diagrama esquemático de um experimento de obtenção de uma curva de ruptura (“*breakthrough*”).

em que:

[soluto alimentado à coluna] = [soluto acumulado na coluna] + [soluto que deixou a coluna]

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

Rearranjando a equação temos:

$$\int_0^t QC_o dt - \int_0^t QC dt = V_{col} \varepsilon C_o + (1 - \varepsilon) V_c q_i^* \quad (2.6)$$

Para calcular a capacidade de adsorção no leito, q_i^* , em equilíbrio com a concentração C_0 :

$$q_i^* = \frac{C_o [Q \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt - \varepsilon V_{col}]}{(1 - \varepsilon) V_c} \quad (2.7)$$

Se:

$$\int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt = A \quad (2.8)$$

Então:

$$q_i^* = \frac{C_o (A_i Q - \varepsilon V_c)}{(1 - \varepsilon) V_c} \quad (2.9)$$

em que:

$$A_i = \int_{t_{morto}}^{\infty} \left[1 - \frac{C_i(t)}{C_0}\right] dt \quad (2.10)$$

Nas Equações anteriores temos que C é a concentração na fase adsorvida (g/L) e C_0 é a concentração na entrada da coluna (g/L), q^* é a quantidade de açúcar adsorvido na resina (g/L) em estudo em equilíbrio com C_0 e A_i é a área delimitada pela curva, por $t = t_{morto}$ e C/C_0

= 1,0. A área A_i está ilustrada na Figura 2.7, como sendo a região hachurada da figura representando a capacidade adsortiva da resina frente ao açúcar.

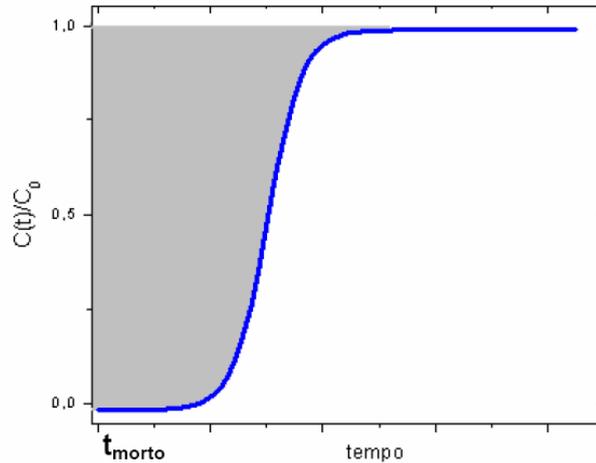


Figura 2.7: Gráfico típico de C/C_0 versus tempo, obtido à saída da coluna de experimentos em leito fixo, numa dada concentração de alimentação C_0 .

2.5.3 Modelagem matemática em Leito fixo

Os balanços diferenciais de massa para um volume infinitesimal de uma coluna de leito fixo, incluindo a fase fluida e o adsorvente dentro deste volume elementar, são a base do desenvolvimento de um modelo matemático fenomenológico, visando descrever o comportamento dinâmico do sistema.

Um adsorvente poroso em contato com uma fase fluida que contém uma espécie adsorvível pode apresentar três diferentes resistências à transferência de massa: resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão nos macroporos e resistência à difusão nos microporos. Dependendo das características de cada sistema particular, uma destas resistências pode ser dominante, sendo as demais desprezíveis, ou pode ter-se a necessidade de considerar uma combinação de tais fatores. Um parâmetro necessário para a caracterização

do leito é a porosidade do mesmo. A porosidade do leito (ϵ) representa a fração de vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente.

A resistência à transferência de massa externa às partículas relaciona-se com as características hidrodinâmicas do sistema, que determinam a existência ou não de uma camada laminar que envolve a partícula sólida (Ruthven, 1984). A difusão nos microporos está associada com efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos, que têm dimensões da mesma ordem de grandeza.

O modelo matemático utilizado para estimativa de parâmetros e/ou confrontar com os dados experimentais das curvas de breakthrough está detalhado abaixo e baseia-se nas seguintes hipóteses:

- queda de pressão constante ao longo do leito,
- vazão de fluido e velocidade intersticial constantes,
- partículas adsorventes esféricas e homogêneas,
- resistência à transferência de massa externa às partículas (filme) desprezível,
- resistência à transferência de massa interna descrita por uma aproximação de força motriz linear (LDF),
- equilíbrio de adsorção atingido instantaneamente na superfície externa das partículas adsorventes,
- escoamento em pistão com dispersão axial,
- equilíbrio de adsorção não-linear e temperatura constante.

O balanço de massa diferencial de um dado componente é descrito pela Equação 2.11:

$$\epsilon v \frac{\partial C_i}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \epsilon) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \epsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (2.11)$$

em que: i = organosulfurado (benzotiofeno); v = Velocidade intersticial (cm/min); C = Concentração na fase fluida livre (g/mL); ϵ = Porosidade (fração de vazios) externa (adimensional); \bar{q} é a concentração média da fase adsorvida (sólido + poros internos) (g/mL) e D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial (cm²/min).

O balanço de massa diferencial na fase sólida é descrito pela Equação 2.12:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{p_i} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (2.12)$$

em que: k_p é o coeficiente de transferência de massa interno (min^{-1}) e q_i^* é a concentração adsorvida em equilíbrio na superfície da partícula adsorvente (g/mL).

Adimensionalizando a Equação 2.12 pela mudança das variáveis para $\chi = z/L$ e $\tau = tv/L$ tem-se,

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \chi^2} - \frac{\partial C_i}{\partial \chi} \quad (2.13)$$

Já para o balanço de massa da fase sólida, têm-se:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \tau} = \alpha_i (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (2.14)$$

em que $q_i^* = f(C)$, isoterma de adsorção (2.15)

Com as condições de contorno:

$$\text{Em } \chi = 0, \quad C_{0i} = C_i(0, \tau) - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C_i}{\partial \chi} \quad (2.16)$$

$$\text{Em } \chi = 1, \quad \frac{\partial C_i}{\partial \chi}(1, \tau) = 0 \quad (2.17)$$

E as condições iniciais:

$$C_i(\chi, 0) = \bar{q}_i(\chi, 0) = 0 \quad (2.18)$$

O número adimensional α é dado por:

$$\alpha_i = \frac{Lk_{p_i}}{v} \quad (2.19)$$

Nas Equações 2.12 e 2.19, k_p é um parâmetro agrupado de transferência de massa que engloba todas as resistências à transferência de massa que ocorrem internamente às partículas adsorvente.

2.6 Calor de Adsorção

Em todo processo de adsorção, o adsorbato passa de um estado energético maior para outro menor havendo, portanto, liberação de energia para as vizinhanças do sistema adsorvente/adsorbato, caracterizando um fenômeno tipicamente exotérmico (Cavalcante Jr, 1998). De uma maneira geral, definem-se os calores de adsorção como a diferença entre a energia do adsorbato na fase fluida e a sua energia na fase adsorvida.

O calor de adsorção indica a intensidade das forças de ligação entre adsorbato-adsorvente, podendo sua magnitude distinguir, muitas vezes, a adsorção física da química. Além disto, a dependência dos calores de adsorção com a cobertura superficial fundamenta-se na heterogeneidade energética de muitas superfícies sólidas, pois os primeiros sítios de uma superfície a serem ocupados são aqueles que atraem mais fortemente o adsorvivo, liberando quantidades maiores de energia, implicando assim num decréscimo do calor de adsorção com a cobertura superficial (Smith *et al.*, 2000).

Tais calores de adsorção podem ser medidos de várias formas: através da equação de Clapeyron, técnicas cromatográficas ou calorimétricas. Quando ocorre adsorção em uma superfície uniforme a concentrações suficientemente baixas, onde todas as moléculas estão isoladas de suas vizinhanças, a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e na fase adsorvida será linear, sendo a constante de proporcionalidade chamada de constante de Henry.

A constante de Henry (H) é uma constante de equilíbrio termodinâmico e sua dependência com a temperatura segue a lei de van't Hoff apresentada conforme Equação 2.20:

$$\frac{d \ln H}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} \quad (2.20)$$

em que: $H = K = b \cdot q_m$ a partir da equação que descreve a isoterma de Langmuir (Equação 2.2).

3

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados para os estudos fundamentais de adsorção em leito fixo de sulfurados em carbonos ativados, a modelagem utilizada para condições futuras e a caracterização e propriedades físico-químicas dos adsorventes/adsorbatos.

3.1 Materiais

3.1.1 Solvente

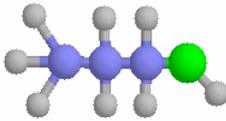
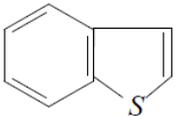
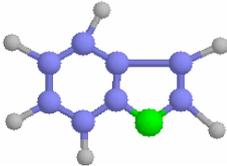
O solvente utilizado foi o iso-octano, fórmula C_8H_{18} , (Sigma Aldrich, 99%), hidrocarboneto representativo das parafinas presentes na gasolina.

3.1.2 Adsorbato

O adsorbato escolhido como composto para representar a classe dos compostos de enxofre foi o benzotiofeno (Sigma Aldrich, 99%). O benzotiofeno (BT) tem características importantes que justificam sua escolha como composto sulfurado de referência. Além de estar presente nos três principais combustíveis de transporte (gasolina, diesel e querosene de aviação), o benzotiofeno está no grupo dos compostos para os quais a hidrodessulfurização não possui uma boa eficácia de remoção.

A Tabela 3.1 apresenta as principais propriedades físico-químicas do solvente e do adsorbato utilizado.

Tabela 3.1: Propriedades das substâncias utilizadas no estudo de adsorção

Classificação	Fórmula estrutural	Propriedades Físico-químicas	Estrutura molecular
Iso-octano C_8H_{18}	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	Massa molar: 114,22g/mol Ponto de ebulição: 99,3°C Ponto de fusão: -107,38°C Densidade: 0,688g/cm ³ Solubilidade em água: nenhuma	
Benzotiofeno C_8H_6S		Massa molar: 134,2g/mol Ponto de ebulição: 221°C Ponto de fusão: 28-32°C Densidade: 1,15g/cm ³ Solubilidade em água: nenhuma	

Fonte: (International Chemical Safety Cards, 2010)

3.2 Adsorventes

Para adsorção de BT nas soluções sintéticas e de compostos sulfurados presentes na gasolina, o carbono ativado comercial GF-45 (Norit, Holanda) foi utilizado. Este carbono, preparado por ativação química, apresenta uma elevada área superficial, com uma importante quantidade de grupos oxigenados superficiais e tem um grande volume de poros, sendo um bom suporte para impregnação de metais. Antes do empacotamento da coluna, os *pellets* de carbono ativado foram reduzidos a partículas de granulometria na faixa de 355 a 425 μm para obedecer a uma razão de 10 entre o diâmetro da coluna e o diâmetro médio do adsorvente. O ajuste granulométrico foi feito em peneiras ABNT Tyler 35 e 42.

O tratamento térmico dos carbonos ativados para remoção de contaminantes e preparação para impregnação dos metais foi realizado em forno mufla com elevação programada da temperatura ambiente até 120°C numa taxa de aquecimento de 2°C/min, e a amostra permaneceria nesta temperatura por um período de 2 horas, antes do empacotamento na coluna de leito fixo.

3.2.1 Impregnação dos metais

O carbono ativado GF-45 sem impregnação foi submetido a três modificações para elaboração de materiais com superfícies modificadas mediante a impregnação de metais da série de transição. Os adsorventes foram modificados a partir de soluções de cloreto de cobre II (CuCl_2), cloreto de prata (AgCl) e cloreto de paládio (PdCl_2) (Sigma-Aldrich), mediante o método de impregnação úmida. Estudos anteriores (Yang e Ma, 2007; Yang *et al.*, 2006) atestam a eficácia desta técnica, utilizando gás Hélio como atmosfera inerte para secagem e ativação do material.

A técnica consiste em adicionar-se 3,15g de PdCl_2 , CuCl_2 ou AgCl a 5g de carbono ativado no balão que contém 15mL de uma solução 1M de HCl (GF45 branco). Essa mistura é posta em contato no interior de um equipamento de evaporação rotatória (Büchi, Suíça), que inclui o Rotavapor® R- 210, Bomba de Vácuo® V-700 e o Recirculador Chiller B-740p por 24h, a temperatura ambiente ($T= 25^\circ\text{C}$) sob agitação mínima e vácuo. Após 24h, a amostra foi

lavada com água deionizada até estabilizar pH= 5,0 e seca em atmosfera de nitrogênio a 120°C por 6h. Antes da realização dos experimentos, o material foi submetido a uma nova ativação mantida sob atmosfera de nitrogênio usando uma taxa de 2°C/min da temperatura ambiente até 120°C e mantida nessa temperatura por 2h.

3.3 Métodos

3.3.1 Caracterização textural dos adsorventes

Para caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes utilizados nos experimentos de dessulfurização foram medidas as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K. Tal análise possibilita estimar características texturais como área superficial, volume de poros, morfologia e distribuição do tamanho de poros (Rouquerol *et al.*, 1999). A determinação das características texturais dos adsorventes foi realizada utilizando o equipamento Autosorb-1 MP da *Quantachrome Instruments* (EUA). A determinação da área superficial dos adsorventes foi obtida pelo método BET, desenvolvido em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller. Este método tem como base a teoria da fisissorção em multicamadas, na qual o equilíbrio estabelecido entre o gás na fase gasosa e na fase adsorvida é observado por um número variável de camadas moleculares.

3.3.2 Análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Os espectros XPS foram obtidos com um espectrômetro Physical Electronics PHI5700, disponível na Universidad de Málaga (Espanha), equipado com uma fonte dupla de excitação de raios-X (MgK α , hv=1253,6 eV e AlK α , hv=1486,6 eV) e um analisador de elétrons hemisférico multi-canal Eletronics modelo 80-365B. As amostras são evacuadas com bomba turbo-molecular a aproximadamente 10⁻⁸ Torr antes de serem trasladadas à câmara de medição. A pressão residual nesta câmara foi mantida abaixo de 10⁻⁹ Torr durante a aquisição de dados. As energias de ligação são obtidas com uma precisão de 0,1 eV e utilizam o sinal do carbono adventício (284,8 eV) como referência para correção de efeito de carga.

3.3.3. Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Para as medidas instrumentais empregou-se um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, ICP OES, série 6000 modelo 300 (Thermo), equipado com componentes apropriados à introdução das amostras de carbono: tubo injetor de 2 mm de diâmetro interno, nebulizador do tipo V-groove e câmara ciclônica com restrição. O transporte da amostra é feito por um capilar, (bomba peristáltica) até o nebulizador, que converte o líquido a uma névoa fina. As gotículas nesta névoa são muito diferentes e grandes gotículas poderiam extinguir o plasma, sendo necessária a padronização na câmara de nebulização. Após a amostra passa pelo nebulizador, é alocada no sistema ótico, que, juntamente com o gerador de rádio-frequência e a chama de plasma do ICP é gerado no espectrômetro a emissão das partículas atômicas presentes nesta amostra. A Figura 3.1 apresenta equipamento ICP EOS com todos os seus principais constituintes.

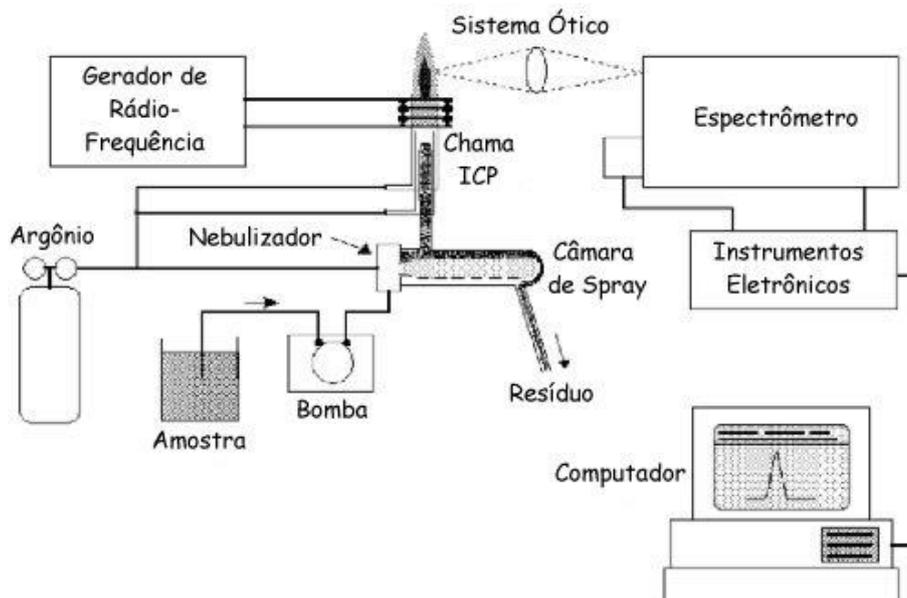


Figura 3.1: Sistema ICP EOS para determinação dos metais presente nos materiais carbonosos.

As soluções foram introduzidas em forma de aerossol em um plasma de argônio indutivamente acoplado e os teores de prata, cobre e paládio foram determinados por

comparação entre a emissão do elemento presente na solução da amostra e a emissão das soluções de calibração nos comprimentos de onda para prata, cobre e paládio de 328,068nm, 324,754nm e 340,458nm, respectivamente. A seleção dos parâmetros experimentais foi realizada de modo a se obter a melhor relação sinal/fundo.

3.3.3.1. *Materiais, Reagentes e Amostras*

As vidrarias utilizadas na preparação das soluções foram lavadas com detergente neutro, enxaguadas abundantemente com água corrente e com água deionizada e imersas por, no mínimo 24 h, em uma solução de ácido nítrico de concentração aproximada de 5mol/L. Em seguida, foram lavadas com água ultra pura e secas, evitando poeira e contato com superfícies metálicas.

Para que os teores de prata, cobre e paládio em uma amostra fossem determinados diretamente por espectrometria de emissão óptica em ICP, uma amostra de cada carbono antes e depois dos ensaios de impregnação de cada metal foi lixiviada por uma mistura de ácidos HNO₃ e HCl P.A. (Vetec, Brasil) e as soluções de calibração utilizadas foram preparadas a partir das soluções padrão inorgânica monoelementar para plasma 1000 mg/L (SpecSol, Brasil) de prata, cobre e paládio, rastreada ao National Institute of Standards and Technology (NIST) e dissolvidas em água ultra pura.

3.3.3.2. *Preparo das soluções de calibração*

Para o preparo das soluções de calibração com as concentrações de 10mg/L, 15mg/L e 20 mg/L, utilizou-se uma pipeta automática de volume variável, e transferiram-se, respectivamente, 0,0 mL (branco), 5,0 mL; 7,5 mL e 10,0 mL da solução monoelementar de 100 mg/L para balões volumétricos de 50 mL. Avolumou-se cada um dos balões com água ultra pura e agitou-se até completa homogeneização.

Para as calibrações de prata, cobre e paládio realizou-se a medição do branco (ou solução zero) e das soluções de calibração (10mg/L; 15mg/L; 20mg/L e 100mg/L), com pelo menos cinco medidas de cada uma delas. Calculou-se a média aritmética das cinco medidas para cada solução, obtendo, assim, a curva de calibração, associando os valores médios de intensidade encontrados aos respectivos valores de concentração das soluções de calibração, expressos em mg/L, e utilizou-se regressão linear simples para obter a função de calibração.

3.3.3.3. Preparo das soluções de leitura

Para o preparo das soluções de leitura, aproximadamente 0,5 g de carbono, antes e depois das impregnações com prata, cobre e paládio separadamente em cada amostra, foi pesado com precisão de 0,1 mg, em frascos de polipropileno com tampa e capacidade de 50 mL. O HNO₃ concentrado foi adicionado (4,5 mL) e conduzido para um bloco aquecedor a temperatura de 95°C durante 15 minutos após este período foi retirado do bloco e deixado em repouso por 5 minutos e adicionou-se 4,5 mL HCl retornando ao bloco aquecedor a temperatura de 95 °C por mais 15 minutos, para então ser resfriado em temperatura ambiente. O volume foi completado com água ultra pura para 30 mL. As soluções de leitura foram homogeneizadas utilizando a sonda ultra-sônica, com potência de 1500 w e tempo de sonificação de 90 min. As soluções de leitura foram preparadas em duplicata para todas as análises, e ficaram em repouso por 24 horas. Posteriormente, para a realização das medidas as soluções de leitura foram centrifugadas a 3000 rpm por 30 min, transferido o sobrenadante para um tubo polipropileno limpo e diluído para 50 mL com água ultra pura.

As medidas das soluções de amostra eram realizadas com pelo menos cinco medidas de cada uma delas, calculando a média aritmética. Quando a medida de intensidade da amostra de leitura superava o valor obtido para a solução de calibração de maior concentração, a amostra de leitura era diluída com água ultra pura. Verificava-se também a possibilidade de mudança na sensibilidade do equipamento, mediante a medição de uma das soluções de calibração, em intervalos regulares, no decorrer das leituras das amostras.

3.3.4 Experimentos em leito fixo

Para obtenção dos dados experimentais de adsorção e dessorção, necessários a obtenção das curvas de *breakthrough* e isotermas foi montado um sistema semelhante ao da Figura 3.1. Foi utilizada uma coluna de aço inox, montada em um sistema interligado com bombas e medidores de pressão utilizados em cromatografia líquida de alta eficiência (Varian ProStar 210) com um forno para o controle da temperatura. As amostras, mistura modelo ou gasolina, que continham uma quantidade de sulfurados, eram colhidas em *vials* de 1mL de 3 em 3 minutos para as soluções modelos e de 1 em 1 minuto para as soluções utilizando

gasolina, e então submetidas á análise de quantificação de enxofre, utilizando o equipamento ANTEK. Com o valor obtido da concentração a saída da coluna em cada tempo analisado foi possível construir a curva de breakthrough em diferentes concentrações e, numa mesma temperatura, obter a isoterma de adsorção.

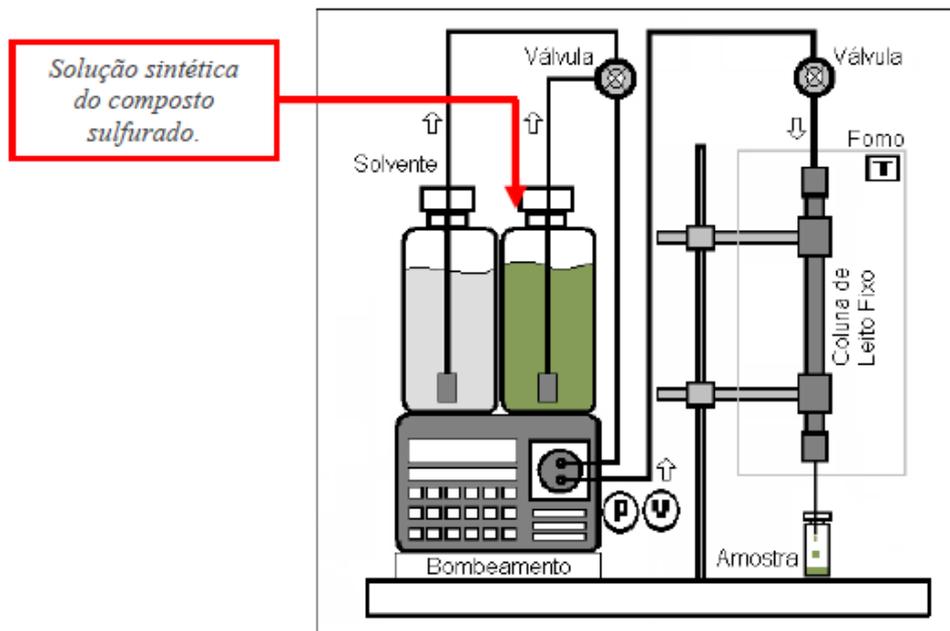


Figura 3.2: Sistema de adsorção em leito fixo para compostos sulfurados utilizados neste trabalho.

3.3.5 Condições de operação do leito

As condições de operação do processo são parâmetros importantes para avaliação do processo de adsorção. A Tabela 3.2 apresenta os valores de comprimento (L), diâmetro interno (D_{int}), volume da coluna (V_c), massa de adsorvente utilizada de cada material, bem como o diâmetro de partícula (d_p) utilizados em todos os experimentos em Leito fixo.

Tabela 3.2: Característica do leito adsorvente na adsorção dos compostos sulfurados.

Massa Adsorvente	L(cm)	D _{int} (cm)	V _c (cm ³)	d _p (μm)
0,68~0,8g	15,3	0,386	1,79	390

O empacotamento das colunas foi feito manualmente, adicionando-se cuidadosamente o adsorvente de modo a promover o enchimento da coluna de maneira uniforme. A massa de adsorvente contida na coluna foi medida gravimetricamente, pesando-se a coluna antes e depois do empacotamento. As massas variaram entre 0,68g e 0,80g. A vazão de alimentação (Q) na coluna também é um parâmetro muito importante para o processo. No presente estudo a vazão de trabalho para a realização de todos os experimentos foi de $Q = 1\text{mL}/\text{min}$, valor mínimo de limitação da bomba utilizada, mantendo uma velocidade espacial de $0,79\text{ min}^{-1}$, considerando que a velocidade espacial é determinada de acordo com a Equação 3.1:

$$\text{Velocidade espacial (v)} = \varepsilon \cdot V_c / Q \quad (3.1)$$

onde ε é a porosidade do leito, V_c o volume da coluna e Q a vazão do sistema.

3.3.6 Ensaios com soluções sintéticas

Para os ensaios em leito fixo utilizando os adsorventes carbono ativado sem impregnação e impregnado com metais foram preparadas soluções sintéticas de benzotiofeno em diferentes concentrações (50, 100, 200, 300 e 400ppm S) utilizando como solvente o iso-octano (2,2,4-trimetilpentano).

Na quantificação de enxofre das amostras coletadas, como já citado, foi utilizado um analisador de enxofre total de fluorescência por ultravioleta (ANTEK 9000S, EUA). Esse equipamento requer uma curva de calibração que foi previamente construída com soluções sintéticas de BT, a partir da utilização de 5 padrões de BT (ver Anexo A-1).

O equipamento dispõe de um *software* (Antek v394) de gerenciamento de análises, possibilitando a criação de inúmeros métodos de análise e calibrações, bem como o cálculo automático da linearidade da calibração e o cálculo automático do desvio de amostras-padrão em relação à calibração.

O princípio de funcionamento deste analisador consiste na injeção de 5µL da amostra num tubo de pirólise, formando SO₂ para todas as moléculas contendo enxofre, conforme a reação descrita a seguir.



Os gases utilizados no ANTEK são o oxigênio (pureza: 99,9999%, pressão: 40 psig) e o hélio (pureza: 99,97%, pressão: 40 psig). A amostra inserida no sistema através de um tubo que contém um suporte móvel é atomizada a 1100°C, formando SO₂, que é detectado por um sistema óptico de ultravioleta. O sistema ultravioleta gera então uma energia que será quantificada pela curva de calibração e a mesma apresentará o valor quantificado em termos de ppm de enxofre, como apresentado no Apêndice A-1.

3.3.7 Gasolina comercial

A gasolina utilizada no presente estudo foi a comercial tipo C, cedida a partir de coletas em postos de gasolina (capital Fortaleza - CE) para análise no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes – LCL, situado na Universidade Federal do Ceará – UFC. Sua caracterização é descrita na Tabela 3.3 a seguir.

Tabela 3.3: Caracterização da gasolina comercial tipo C, coletada em postos de gasolina em Fortaleza – CE (Janeiro/2013) utilizada para análise de composição em ensaios cromatográficos

Ensaio/Unid.		Método	Resultado
Aspecto visual		NBR 14954	LII (Limpido e isento de impurezas)
Cor visual		NBR 14954	LARANJA
Teor de AEAC (%vol)		NBR 13992	21
Massa específica a 20°C (kg/m ³)		NBR 14065	736,4
D E S T I L A Ç Ã O (°C)	PIE	NBR 9619	38,5
	5%		50,3
	10%		53,6
	20%		58,0
	30%		62,3
	40%		66,4
	50%		70,0
	60%		73,0
	70%		76,8
	80%		126,6
	90%		159,2
	95%		178,8
	PFE		206,4
	Rec. %		98,0
	Resíduo %		1,1
Perda %	0,9		
Benzeno (%vol)		ASTM D6277	0,3
MON		-	82,2

RON		93,6
IAD		87,9
Olefinas		15,3
Aromáticos		8,0
Saturados		53,8

3.3.8 Caracterização química da gasolina comercial por Cromatografia Gasosa (CG)

Para caracterizar a gasolina comercial obtida em postos de combustíveis na cidade de Fortaleza - CE e também a gasolina após contato com os materiais adsorventes foi realizada a análise química por cromatografia gasosa (CG).

A técnica de cromatografia gasosa baseia-se na separação de compostos pela diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). O perfil cromatográfico da gasolina foi obtido no cromatógrafo do tipo SHIMADZU modelo CGMS-QP2010 Plus pertencente ao Nupeg (Núcleo de pesquisa em petróleo e gás do Departamento de Engenharia Química da UFRN), acoplado a um espectrômetro de massa. As dimensões da coluna capilar RXi-5HT foram: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de espessura do filme líquido. A Tabela 3.4 apresenta as condições de operação do cromatógrafo para a caracterização da gasolina comercial.

A identificação dos principais picos das amostras foi feita com base no banco de dados da biblioteca do equipamento (WILEY229. LIB). Os perfis cromatográficos gerado das análises das amostras da gasolina comercial encontram-se no Anexo A-2. O cálculo dos teores de cada substância foi determinado correlacionado as áreas relativas de cada pico característico com a área total de picos do cromatograma, segundo a Equação 3.2.

$$X\% = \frac{\text{ÁreaPico}_{\text{Substância}}}{\text{ÁreaTotal}} \quad (3.2)$$

Tabela 3.4: Condições de Operação do Cromatógrafo para caracterização e identificação dos compostos presente na gasolina comercial

Parâmetros	Valores
Temperatura Inicial do Forno	35°C
Temperatura Final do Forno	300°C
Temperatura do Injetor	150°C
Fluxo de Split	250 mL/min
Tempo de Splitless	5 min
Gás Hélio	1,57 mL/min
Linha de Transferência	200°C
Volume de injeção	0,5µL

3.3.9 Tratamento dos dados obtidos

O tratamento dos dados obtidos nas curvas de *breakthrough* inicia-se com um balanço de massa integral no leito de adsorção após decorrido o tempo de saturação (quando a concentração à saída da coluna se iguala à de entrada), de acordo com a Equação 2.5 e Figura 2.6, apresentada na Seção 2.5.2.

Para a dessorção, a área sob a curva de concentração à saída contra o tempo, fornece uma confirmação da quantidade de adsorbato que foi retido no meio adsorvente durante o ciclo de adsorção. Experimentos de dessorção foram realizados em todas as concentrações para um novo ciclo de adsorção numa nova concentração, porém somente as concentrações de 200ppm foram analisadas afim de avaliar a regenerabilidade dos materiais adsorventes utilizados. A Figura 3.3 representa uma curva típica de dessorção apresentando a área hachurada como sendo a área de dessorção.

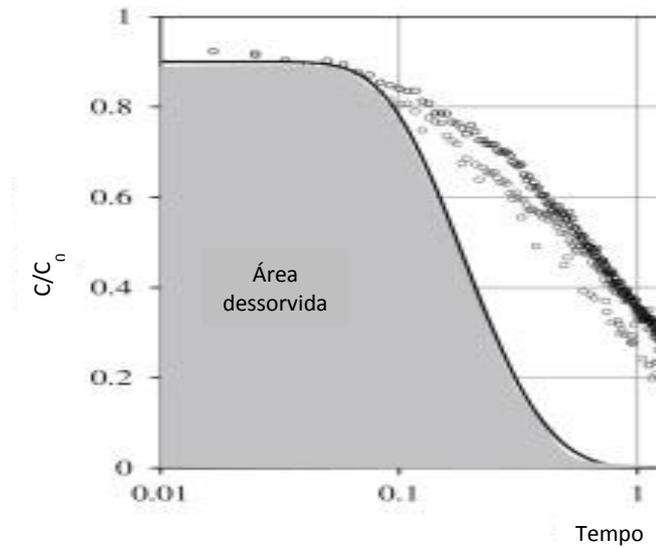


Figura 3.3: Curva de dessorção, com destaque para a área delimitada pela curva, característica da capacidade de dessorção do material adsorvente.

3.3.10 Seletividade dos adsorventes

O parâmetro da seletividade é bastante importante para a análise da eficiência do adsorvente. É uma medida da afinidade do material adsorvente com o adsorbato em relação a outros componentes presentes. As soluções sintéticas de benzotiofeno obtidas neste trabalho são monocomponentes, logo a seletividade não pode ser avaliada apenas com tais ensaios. Para testar a seletividade de um adsorvente é necessária a presença de um ou mais componentes para então comparar com as soluções sintéticas. No caso da gasolina, há uma série de outros compostos como aromáticos, olefinas, tiofenos, o próprio benzotiofeno e outros componentes, que geram certa competição com os sulfurados para penetrar nos sítios ativos do adsorvente.

Por isso, definimos um parâmetro de seletividade, α , para comparar o desempenho de um adsorvente em condições reais (ensaio com gasolina) e ideais (solução sintética de benzotiofeno) segundo a Equação 3.3.

$$\alpha = \frac{q_{\text{gasolina}}^*/q_{\text{benzotiofeno}}^*}{C_{\text{gasolina}}/C_{\text{benzotiofeno}}} \quad (3.3)$$

onde q_{gasolina}^* é a quantidade adsorvida de enxofre a partir da gasolina, $q_{\text{benzotiofeno}}^*$ é a quantidade adsorvida de enxofre da solução de benzotiofeno, C_{gasolina} é a concentração de enxofre na gasolina, e $C_{\text{benzotiofeno}}$ é a concentração de enxofre na solução de benzotiofeno que foi utilizado na dopagem da gasolina.

A definição aqui proposta não corresponde à definição clássica de seletividade de um componente A em relação a um componente B, em que ambos os adsorbatos estão presentes na mistura em contato com o adsorvente. Tendo em vista que o componente B é uma mistura de várias substâncias presentes na gasolina (aromáticos e olefinas) de difícil quantificação, a seletividade, conforme definida na Equação 3.3 nos fornece uma medida útil do quanto o desempenho de retenção de sulfurados de um dado adsorvente é afetado pela presença de outros componentes da mistura complexa (combustível real).

3.3.11 Calor de adsorção

É possível estimar o calor de adsorção a baixas concentrações a partir da constante de Henry avaliada a distintas temperaturas. Utilizando a equação de Van't Hoff na sua forma logarítmica, tem-se a Equação 3.4.

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{\Delta U_{ap}}{RT} \quad (3.4)$$

onde K_0 é o fator de Van't Hoff, ΔU_{ap} é a variação de energia interna (fase líquida) aparente, R é a constante universal dos gases ideais (1,98721 cal/mol.K), T é a temperatura absoluta (K) e K corresponde à constante de Henry da adsorção, que corresponde ao termo K da Isoterma de Langmuir, representada na Equação 2.2.

Os ensaios com os adsorventes estudados foram realizados em três temperaturas: 30, 45 e 60°C. O calor de adsorção aparente foi calculado através da inclinação da reta ($-\Delta U_{ap}/R$) gerada a partir do gráfico mono-log de K em função de $1/T$.

Para transformar o ΔU_{AP} em entalpia de adsorção, foi utilizada uma relação termodinâmica entre a energia interna e a entalpia, e levada em conta a entalpia de adsorção do próprio iso-octano (ΔH_{iso}), já que o mesmo pode ser co-adsorvido. Assim, a entalpia

absoluta de adsorção (ΔH_{ads}) pode ser calculada a partir da Equação 3.5. O valor do calor de adsorção do iso-octano foi obtido da literatura como sendo 20,3 kJ/mol, segundo Kalies *et al.* (2005).

$$\Delta H_{ads} = \Delta U_{ap} - RT + \Delta H_{iso} \quad (3.5)$$

3.3.12 Estimação do parâmetro k_p

Com a finalidade de prever os dados de equilíbrio de adsorção obtidos experimentalmente e obter os parâmetros de transferência de massa foi utilizado um modelo matemático que descreve o escoamento do soluto num leito fixo. Este modelo matemático, apresentado na Seção 2.5.3, foi implementado num código computacional no software comercial gPROMS (Oh e Pantelides, 1996).

O software utiliza colocação ortogonal em elementos finitos, tendo sido o leito dividido em 6 seções com 3 pontos de colocação em cada uma. Os resultados $C(t)$ versus t foram utilizados para fins de estimativa da constante de tempo de transferência de massa (k_p) utilizando uma rotina de otimização paramétrica disponível no gPROMS.

Devido à existência de volumes extra-coluna no sistema, que teriam efeito sobre a dispersão axial calculada experimentalmente, optou-se por estimar a dispersão axial da coluna por correlações reportadas na literatura. A dispersão axial dos solutos na fase fluida intersticial pode ser caracterizada pelo número de Peclet mássico da partícula (Viard e Lameloise, 1992), conforme Equação 3.6:

$$Pe_{mp} = \frac{u \cdot d_p}{\varepsilon D_{ax}} \quad (3.6)$$

em que d_p é o diâmetro da partícula e D_{ax} é a dispersão axial do leito. O número de Peclet pode ser obtido variando a vazão do sistema, porém fez-se uso da correlação mostrada na Equação 3.7 (Butt, 1980) válida para líquidos escoando em meios porosos:

$$\varepsilon Pe_{mp} = 0,2 + 0,011 \cdot Re^{0,48} \quad (3.7)$$

em que Re é o número de Reynolds, definido pela Equação 3.8:

$$Re = \frac{ud_p \rho}{\epsilon \mu} \quad (3.8)$$

sendo ρ a densidade e μ a viscosidade do fluido.

No caso do parâmetro k_p , o mesmo pode ser avaliado a partir de inúmeras correlações existentes na literatura, porém este foi estimado a partir dos dados experimentais de curvas de breakthrough de soluções monocomponentes. Para isto, utilizou-se o módulo de estimativa de parâmetros do gPROMS que utiliza o método dos mínimos quadrados. O valor da porosidade também foi estimado de acordo com ajustes das simulações frente aos dados experimentais. A Tabela 3.5 resume os parâmetros do modelo e como foram determinados/estimados e a rotina do software gPROMS para simulação dos dados com toda modelagem implementada está apresentada no Apêndice A-3.

Tabela 3.5: Parâmetros do modelo matemático utilizado no gPROMS para estimação do parâmetro k_p .

Parâmetro do modelo (unidade)	Como foi calculado/estimado
Dimensões da coluna: L,D (cm)	Medidos ou segundo informações do fabricante.
Vazão volumétrica, Q (mL/min)	Assinalada à bomba e medida com proveta graduada e cronômetro à saída da coluna.
Concentração de entrada, C_0 (g/L)	Medida por analisador de enxofre ANTEK – Seção 3.3.6
Porosidade do Leito, ε (adimensional)	Calculado e verificado no gPROMS como 0,44 para carbono ativado
Coefficiente de Dispersão axial, D_{ax} (cm ² /min)	Correlações da literatura – Seção 3.3.11
Coefficiente de transferência de massa interna, k_p (min ⁻¹)	Ajustes das curvas de breakthrough monocomponentes experimentais ao modelo (estimado pelo software gPROMS).
Constantes de Langmuir q_m (g/L) e K (L/g)	Ajustes das isotermas monocomponentes experimentais obtidas pela quantificação de sulfurados através do ANTEK

4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões dos seguintes estudos específicos: caracterização dos adsorventes/leitos e da gasolina comercial, medidas de equilíbrio de adsorção utilizando mistura sintética e a gasolina comercial, seletividade dos materiais adsorventes, calores de adsorção e estimação do coeficiente de transferência de massa (k_p).

4.1 Caracterização dos adsorventes

4.1.1 Isotermas de adsorção de N_2

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K dos adsorventes a base de carbono ativado GF45 estão expostas na Figura 4.1.

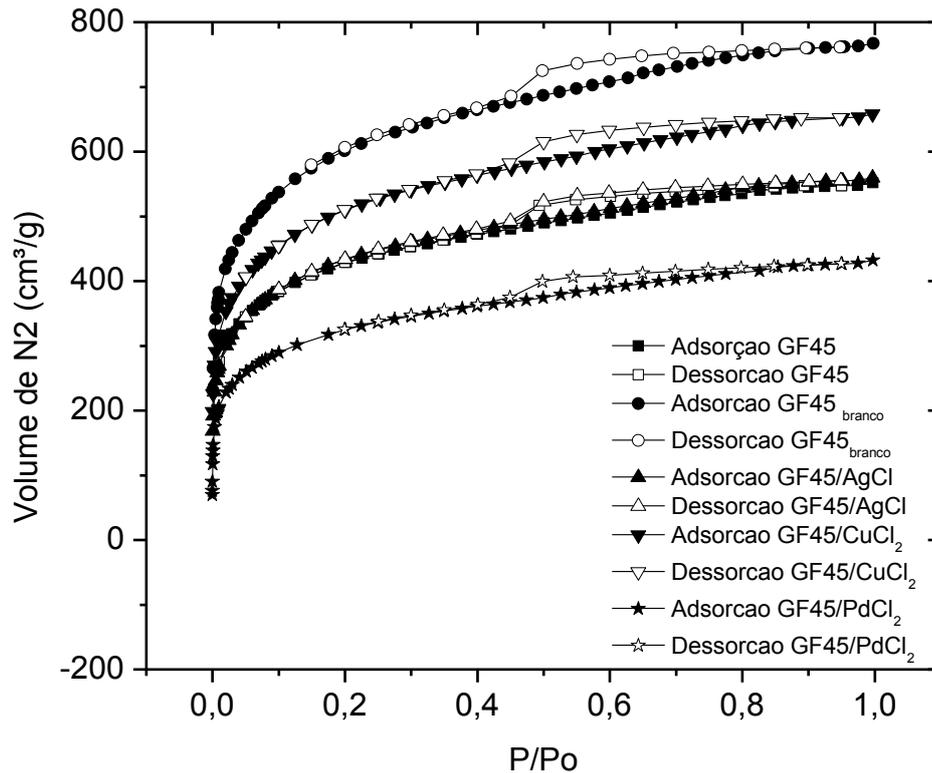


Figura 4.1: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 a 77K de carbono ativado GF45 sem impregnação e impregnado com os diversos metais em estudo.

O formato da isoterma dá-se em função do tipo de porosidade do sólido. Segundo a classificação BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller), as isotermas observadas para o carbono ativado em estudo (Figura 4.1) assemelham-se à isoterma do tipo I (Gregg & Sing, 1982), característica de sólidos contendo microporos, verificada pelo formato da isoterma e evidenciando a sua morfologia porosa.

A característica principal da isoterma do tipo 1 é ser essencialmente microporosa, mas com uma parcela de supermicroporos, ou seja, mais próximos de 20 angstroms. A presença ou ausência de histerese nos materiais pode ser explicada considerando-se o tamanho e formato dos poros, nos quais os processos de evaporação e condensação do N_2 são diferentes. A condensação ocorre com maior facilidade nos poros menores, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre moléculas; isso pode acontecer em menores pressões (Gregg & Sing, 1982). A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. É válido lembrar que a ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos e tamanhos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção.

A análise permite ainda observar uma pequena inflexão, significando a adsorção da primeira camada de gás que recobre toda a superfície do adsorvente. Como existe um alto volume de gás adsorvido a baixas pressões relativas, isso confirma a presença de microporos. Microporos possuem uma elevada área superficial (interna) e, quando em elevada quantidade, contribuem expressivamente para aumento da área superficial específica do sólido (Gregg & Sing, 1982).

Pode-se observar, a partir da Figura 4.1, que houve um maior volume de gás N_2 adsorvido pelo material GF45 branco frente ao GF45 (sem impregnação), o que indica uma maior área superficial, evidenciando, assim, uma modificação na superfície do carbono ao prepará-lo para impregnação. Esse fato pode ser explicado por uma possível abertura de novos canais no material adsorvente, disponibilizando mais área adsortiva para a adsorção de N_2 . As propriedades texturais se modificam significativamente com a impregnação do metal, apesar do formato da isoterma permanecer essencialmente o mesmo. Isto é um comportamento observado em processos de impregnação com a obstrução de poros pela dispersão não-homogênea do material impregnante, diminuindo o volume de N_2 adsorvido pelos mesmos. Os ensaios de adsorção/dessorção de N_2 a 77K permitiram calcular os principais parâmetros texturais de cada adsorvente (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Propriedades texturais dos materiais adsorventes.

Adsorventes	Temperatura de regeneração (°C)	Área Superficial – BET (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (D _p *) (nm)
GF45	140	1427	0,848	2,38**
GF45 (branco)	140	1943	1,179	2,39**
GF45/PdCl₂	140	1095	1,156	0,60
GF45/AgCl	140	1445	1,243	0,68
GF45/CuCl₂	140	1702	1,462	0,68
830W (Rocha, 2010)	140	784	0,55	1,40*

* $D_p = 2 \times V_p / A_{BET}$ ** $D_p = 4 \times V_p / A_{BET}$

Observa-se, a partir da Tabela 4.1, que as áreas superficiais, bem como os volumes de poros, dos carbonos ativados GF45, GF45/PdCl₂, AgCl, CuCl₂ alcançaram os maiores valores quando comparados a outros materiais utilizados reportados na literatura (Rocha, 2010, Selvavathi *et al.* (2009), Salem (1994) e Kim *et al.*(2006)), principalmente o material GF45 após ser submetido ao contato com HCl para posterior impregnação dos metais (GF45_{branco}), onde houve um aumento de 36% do valor da área frente ao material original, sem impregnação e após tratamento térmico para remoção de substâncias adsorvidas no material.

Com relação ao diâmetro de poros, o material após tratamento térmico (Gf45) apresenta um valor de diâmetro característico de sólidos micro a mesoporosos e ao ser submetido a condições ácidas (GF45_{branco}) apresenta o mesmo comportamento. Ao realizar a impregnação dos metais, este valor é reduzido em quase 70%, evidenciando materiais que apresentam um diâmetro de poros bem reduzidos frente ao material original, caracterizando materiais micro ou supermicroporosos, fato já esperado pois este carbono ativado é um material majoritariamente microporoso como apresentado na Seção 2.4.6.1.

4.1.2 Análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Os resultados referentes à caracterização da química de superfície dos materiais adsorventes, por XPS, são apresentados na Tabela 4.2 e nas Figuras 4.2 a 4.5. Observa-se uma distinta composição da superfície do material GF45 frente ao material impregnado com metal GF45/PdCl₂ e com metal GF45/AgCl e uma distinta variação dos valores da energia de ligação (BE) do material GF45 frente aos impregnados com metais.

Tabela 4.2: Energias de ligação (eV) dos materiais adsorventes.

Elemento	GF45		GF45/PdCl ₂		GF45/AgCl	
	Energia (eV)	Área (%)	Energia (eV)	Área (%)	Energia (eV)	Área (%)
C1s	284,8	84	284,8	79	284,8	73
	286,3	10	286,3	13	286,3	13
	287,6	4	287,7	5	287,8	7
	288,9	2	289,0	3	289,2	5
					291,0	2
O1s	531,6	47	531,8	33	531,6	38
	533,5	53	533,5	54	533,4	57
			536,0	13	536,1	5
Ag 3d _{5/2}					367,9	
Pd 3d _{5/2}			335,68	75		
			340,92	25		

A partir da Figura 4.2 observa-se claramente a mudança na superfície do material ao se impregnar o metal. Picos dos elementos cloro (Cl) e paládio (Pd) são observados na Figura 4.2 (b) e há um decréscimo no pico do elemento carbono (C) frente ao pico observado na Figura 4.2 (a). O mesmo pode ser observado na Figura 4.2 (c), com uma diminuição do pico do elemento carbono, evidenciando que o mesmo foi tomado na superfície pelo preenchimento do elemento prata (Ag) como exibe na Figura 4.2 (c) o surgimento do pico de Ag 3d no espectro. Este fato pode ser explicado pela própria impregnação do metal na superfície, que não só diminuiu a área superficial como também a quantidade de carbono disponível na superfície do material.

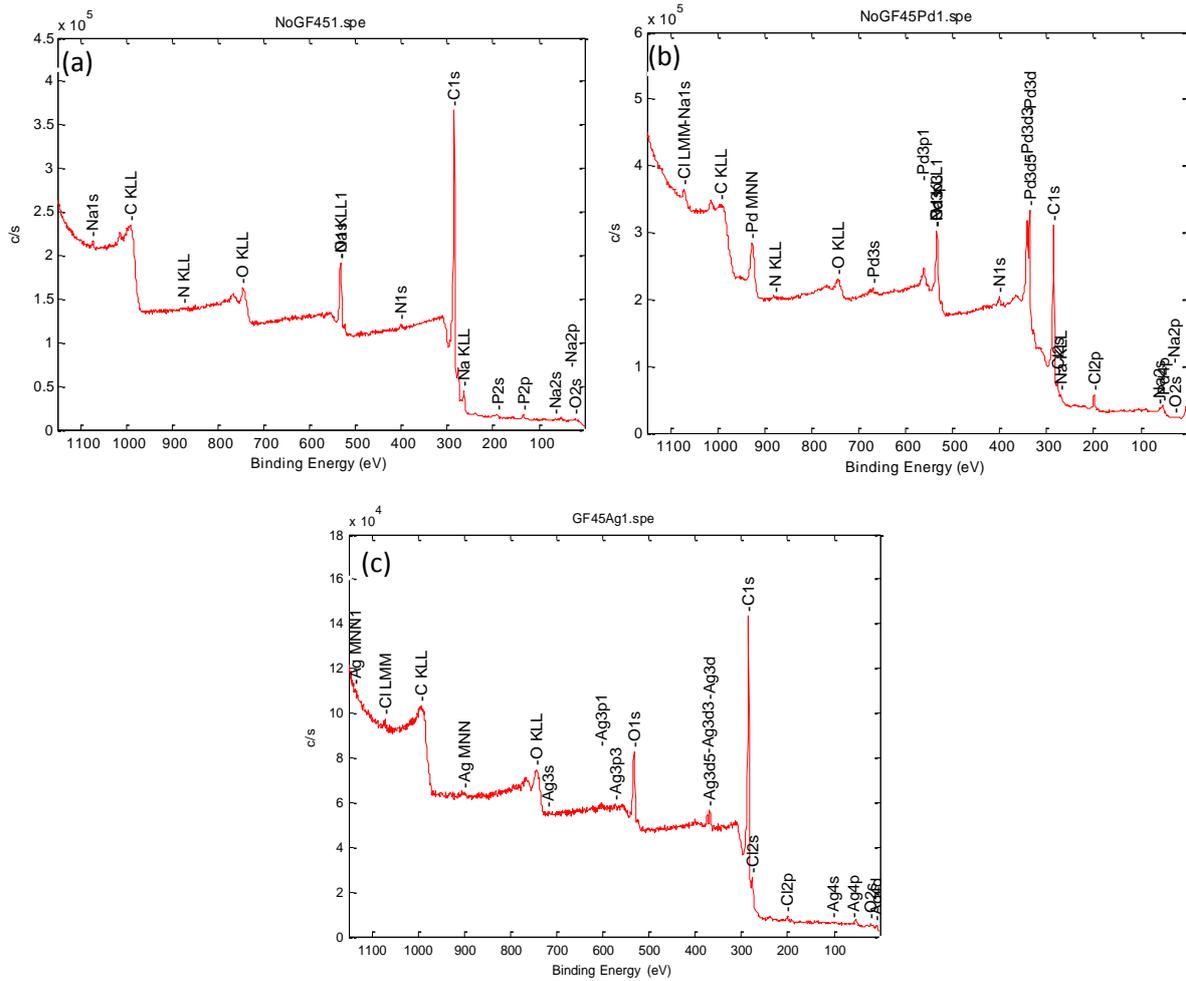


Figura 4.2: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do material carbonoso (a) GF45, (b) GF45/PdCl₂ e (c) GF45/AgCl.

O adsorvente GF45 sem impregnação apresenta uma composição atômica percentual dos seguintes elementos: C 1s com 87,55%, N 1s com 0,84%, O 1s com 9,99%, Na 1s com 0,65% e P 2p com 0,98%, ou seja, essencialmente é um material composto de carbono e oxigênio. Para o adsorvente GF45/PdCl₂ é apresentada uma composição atômica percentual dos seguintes elementos: C 1s com 71,29%, N 1s com 2,25%, O 1s com 17,14%, Na 1s com 1,48%, Cl 2p com 2,46% e Pd 3d com 5,04%. Já o adsorvente GF45/AgCl apresenta uma composição atômica percentual dos seguintes elementos: C 1s com 87,53%, O 1s com 11,51%, Cl 2p com 0,66% e Ag 3d com 0,33% evidenciando a modificação da superfície e a impregnação dos elementos de metais no suporte carbonoso.

A deconvolução da região de cada material é apresentada nas Figuras 4.3 a 4.5 a seguir para detalhamento da modificação da superfície do material impregnado.

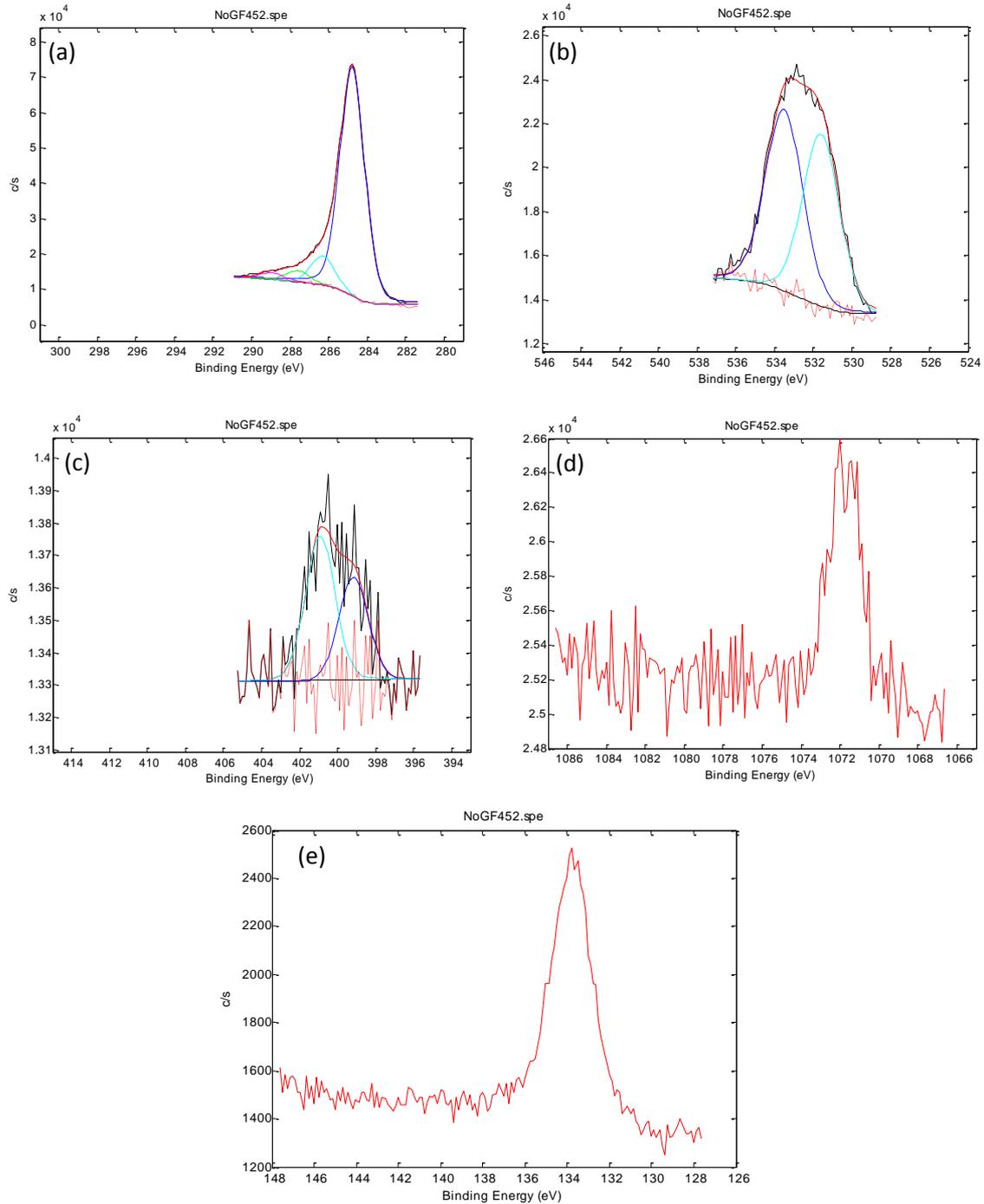


Figura 4.3: Deconvolução da região do material GF45 monitorada por XPS. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) N 1s; (d) Na 1s e (e) P 2p.

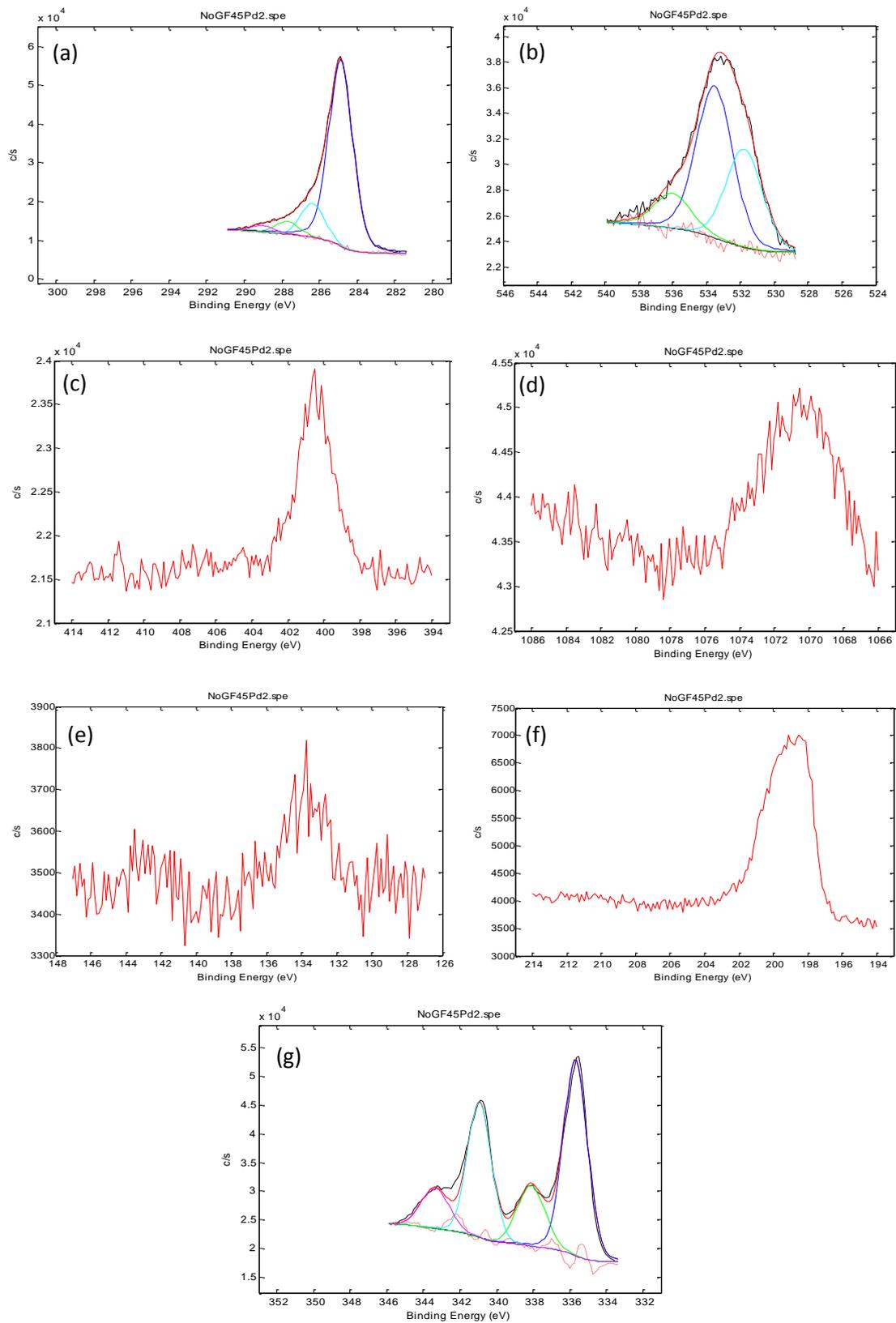


Figura 4.4: Deconvolução da região do material GF45/PdCl₂ monitorada por XPS. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) N 1s; (d) Na 1s; (e) P 2p; (f) Cl 2p e (g) Pd 3d.

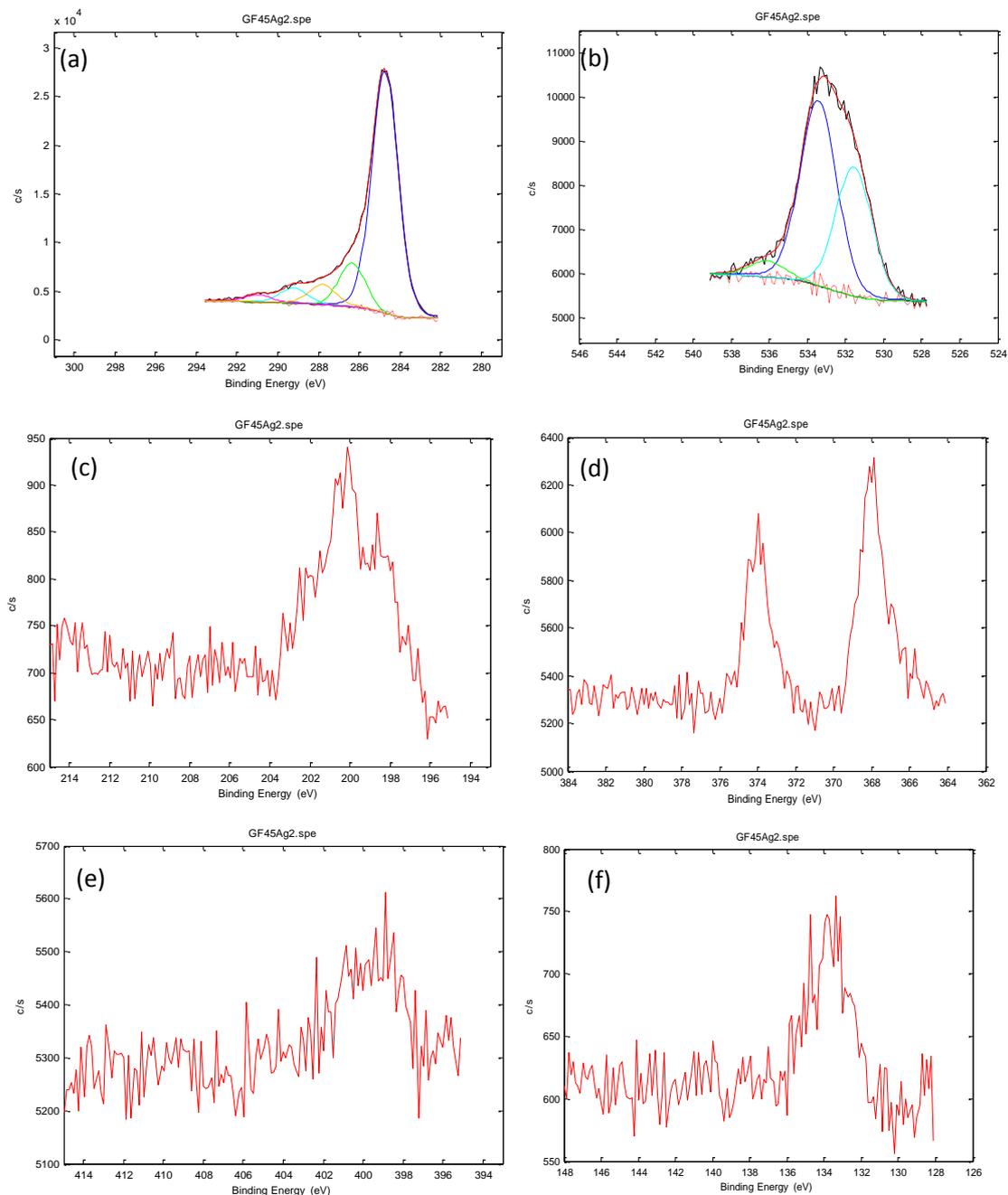


Figura 4.5: Deconvolução da região do material GF45/AgCl monitorada por XPS. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Cl 2p; (d) Ag 3d; (e) N 1s; (f) P 2p.

Na região de C 1s, quatro contribuições são observadas, correspondentes a grupos funcionais carbonosos distintos, com predominância do pico a 284,8 eV que corresponde aproximadamente a 85% do carbono presente na superfície do GF45 e que se atribui ao C

grafítico e ao C adventício. Esse comportamento de quatro contribuições também é observado nos materiais impregnados GF45/PdCl₂ e GF45/AgCl, porém o pico predominante teve uma redução para aproximadamente 25% do carbono presente na superfície do material impregnado com paládio e 62,5% do carbono presente na superfície do material impregnado com cobre.

Avaliando a região de O 1s, observa-se, para o material GF45, a presença de um dublete com separação em 2,0 eV, cujos valores das energias de ligação são 531,6-533,5 eV. Com a impregnação do metal são observadas variações significativas dessa região, visto que aparece um novo pico pouco intenso em 536 eV de difícil assignação.

Por conseguinte, avaliando a região de Pd 3d, observa-se para o material GF45/PdCl₂, a presença de dois dubletes Pd 3d_{5/2} e Pd 3d_{3/2} com separação em 5,2 eV, cujos valores das energias de ligação são 335,7 e 340,9 eV para o primeiro dublete e -338,1 e 343,3 eV para o segundo dublete. Essas energias de ligação observadas na convolução indica a ocorrência de paládio nos estados de oxidação 0 e 2+, respectivamente, onde a proporção de Pd metálico é superior a de Pd²⁺.

Avaliando a região de Ag 3d, observa-se, para o material GF45/AgCl, a presença de um dublete Ag 3d_{5/2} e Ag 3d_{3/2} com separação em 7,0 eV, cujos valores das energias de ligação são 367,9 e 374,9 eV. Essa energia de ligação observada na deconvolução indica a ocorrência de prata no estado de oxidação 1+.

Após utilização dos materiais nos ensaios em leito fixo e em contato com as soluções sulfuradas provenientes da mistura modelo e da gasolina foram realizadas novas análises de XPS para verificar se havia alguma modificação na superfície do material. Os resultados referentes à caracterização da superfície dos materiais adsorventes utilizados nos ensaios são apresentados na Tabela 4.3 e nas Figuras 4.6 a 4.8.

Tabela 4.3: Energias de ligação (eV) dos materiais adsorventes após utilização com soluções modelo e gasolina comercial

	GF45		GF45/PdCl ₂	
Elemento	Energia (eV)	Área (%)	Energia (eV)	Área (%)
C 1s	284,8	71	284,8	69
	286,3	16	286,2	17
	287,7	7	287,6	8
	289,1	4	289,0	4
	290,6	2	290,8	2
O 1s	531,5	21,69	532,7	91
	533,1	78,31	535,2	9
Pd 3d _{5/2}			335,7	71
			337,5	29

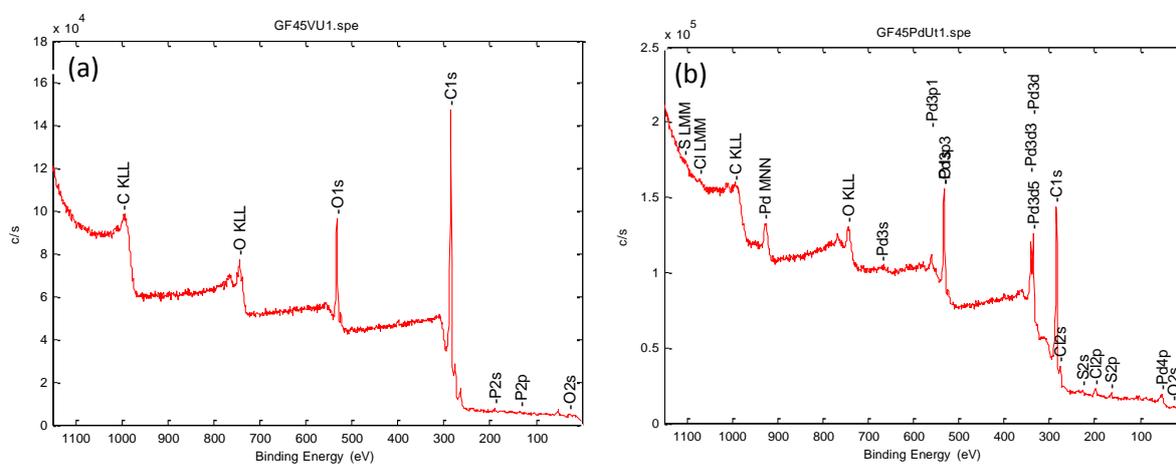


Figura 4.6: Espectro fotoeletrônico (XPS) geral do material carbonoso (a) GF45 e (b) GF45/PdCl₂ após utilização nos experimentos em leito fixo.

O adsorvente GF45 não impregnado e utilizado apresenta uma composição atômica percentual dos seguintes elementos: C 1s com 85.08%, O 1s com 14.51% e P 2p com 0.41%,

ou seja, houve uma diminuição nos percentuais atômicos dos elementos frente ao material antes de sua utilização. Essa diminuição pode ser explicada por adsorção de alguma molécula sulfurada presente na gasolina após o experimento. Para o adsorvente GF45/PdCl₂ é apresentada uma composição atômica percentual dos seguintes elementos: C 1s com 72,26%, O 1s com 22,15%, S 2p com 1,08, Cl 2p com 0,97% e Pd 3d com 3,53%. Vale ressaltar o surgimento do elemento S presente na superfície do material, evidenciando a hipótese de que existe material sulfurado presente na superfície do material utilizado e conseqüentemente uma regenerabilidade não tão eficaz dos materiais.

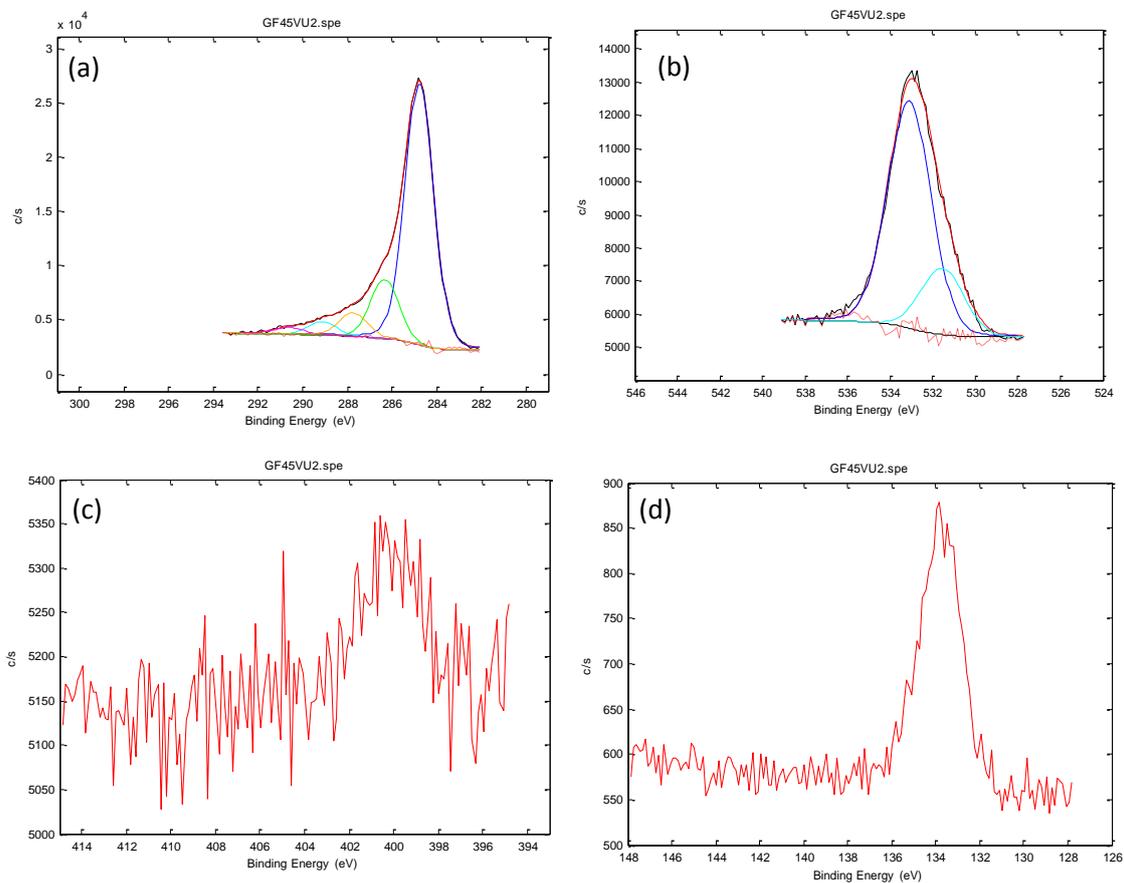


Figura 4.7: Deconvolução da região do material GF45 monitorada por XPS. (a) C 1s; (b) O 1s; (c) N 1s e (d) P 2p após utilização nos experimentos em leito fixo utilizando as soluções modelo e gasolina comercial.

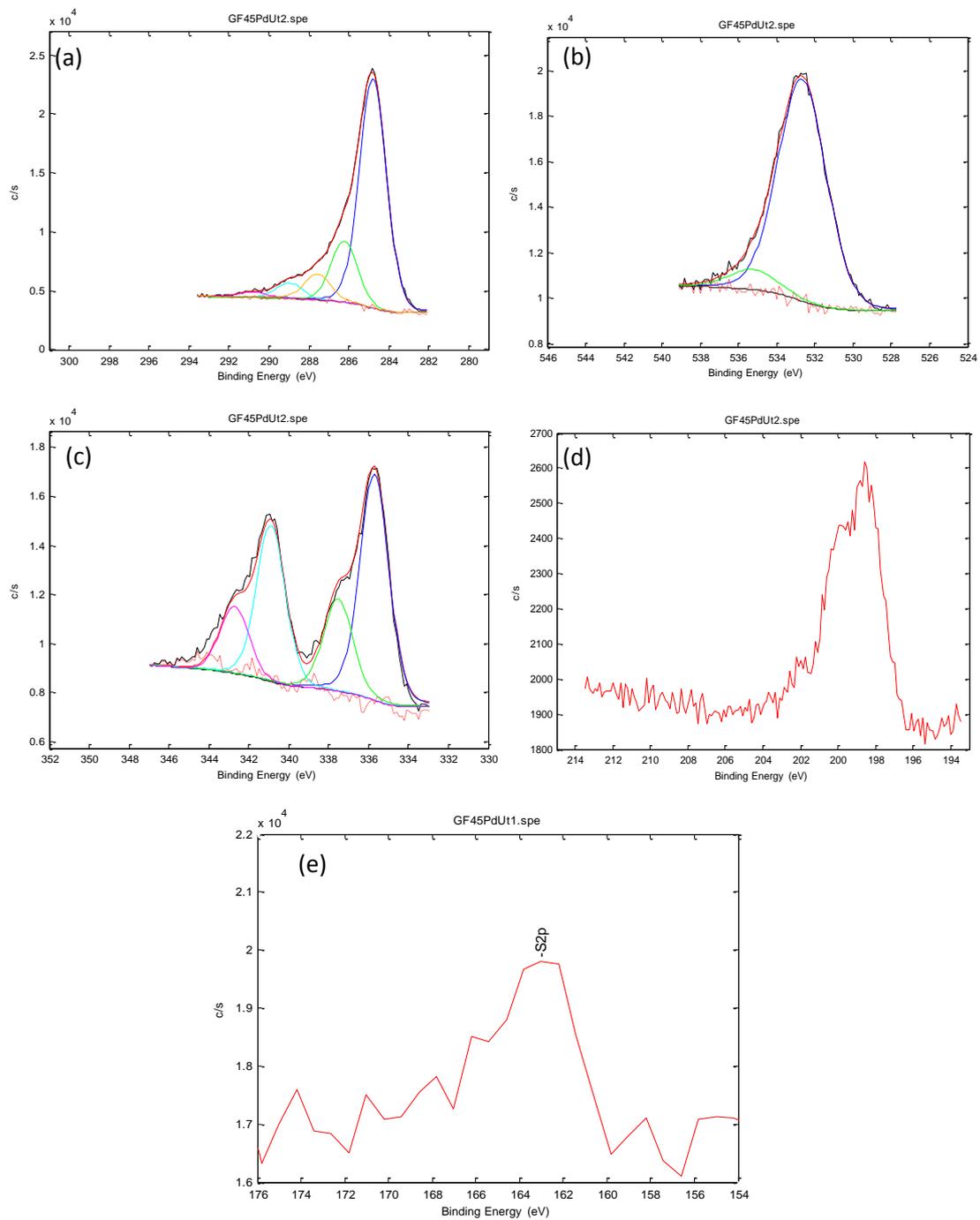


Figura 4.8: Deconvolução da região do material GF45/PdCl₂ monitorada por XPS, (a) C 1s; (b) O 1s; (c) Pd 3d; (d) Cl 2p e (e) S 2p após utilização nos experimentos em leito fixo utilizando as soluções modelo e gasolina comercial.

Na região de C 1s, quatro contribuições são observadas, correspondentes a grupos funcionais carbonosos distintos, com predominância do pico a 284,8 eV que corresponde aproximadamente a 72% do carbono presente na superfície do GF45 evidenciando uma modificação frente ao material sem utilização. Esse comportamento de quatro contribuições também é observado no material impregnado GF45/PdCl₂, porém o pico predominante teve uma redução para aproximadamente 13% do carbono presente na superfície do material impregnado com paládio frente ao material sem utilização.

Avaliando a região de O 1s, observa-se, para o material GF45, a presença de duas contribuições a 531,6 e 533,5 eV, apresentando também uma diminuição da quantidade percentual de oxigênio nos materiais após sua utilização devido ao cobrimento por outras substâncias sobre o material adsorvente.

Na região Pd 3d, observa-se que praticamente não houve mudança, em termos de áreas percentuais, da quantidade de paládio na superfície. O fato diferencial na análise foi o aparecimento de enxofre (S 2p) no material utilizado, evidenciando que o material não é tão facilmente regenerado, visto que, após sucessivas lavagens com iso-octano, ainda se observaram moléculas de enxofre adsorvidas. O sinal S 2p apresenta um máximo a 163,0 eV, que se atribui à adsorção de benzotiofeno (ver Figura 4.8) após utilização com soluções modelo e gasolina comercial.

4.1.3 Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A Tabela 4.4 apresenta os resultados para uma estimativa das concentrações dos elementos estudados na impregnação das amostras de carbono em duas condições: sem impregnação (GF45) e após os testes de impregnação (GF45 impregnado com prata, cobre ou paládio).

Tabela 4.4: Estimativa das concentrações de Ag, Cu e Pd, em mg/Kg, com seus respectivos desvios padrão, obtidos por ICP OES, em lixiviados de amostras de carvão (n = 4).

Amostras	Concentração dos metais (mg/kg)		
	Ag	Cu	Pd
Carvão GF45	< LD	< LD	< LD
Carvão GF45 impregnado com	57,62 ± 3,97	640,98 ± 5,64	19828,5 ± 56,31

Os resultados obtidos afirmaram que a eficiência da impregnação foi satisfatória, já que as análises das amostras de carbono impregnado com os respectivos metais observa-se um aumento nas concentrações de prata, cobre e paládio de 57,62mg/kg; 640,98mg/kg e 19828,5mg/kg, respectivamente em relação as amostras de carbono sem impregnação (GF45). Tais resultados desta quantificação de metais presente no material adsorvente irá justamente refletir nos resultados de capacidades de adsorção dos materiais estudados, ao longo dos próximos tópicos.

4.2 Caracterização dos leitos (parâmetros hidrodinâmicos)

Em geral, se utiliza um traçador de alto peso molecular para percolar todo o leito sem interagir quimicamente com o recheio ou difundir em seus poros. No entanto, o carbono ativado possui uma afinidade elevada por corantes, particularmente os de natureza orgânica, o que inviabiliza esta técnica. Deste modo, o valor da porosidade dos carbonos ativados, tanto sem impregnação quanto impregnado, foi estimado como sendo 0,44 a partir de simulações no *solver* do gPROMS, que é um valor próximo ao valor esperado para leito empacotados sem compressão (0,4), como encontrado na literatura (Foust, 1982; Geankoplis, 1993; Gomide, 1980). A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros como Número de Reynolds, Número de Peclet e dispersão axial, calculados por correlações a partir das características dos leitos adsorventes

estudados. Esses valores são importantes para o estudo dinâmico do sistema por caracterizarem os fenômenos de transporte envolvidos no leito de adsorção. A dispersão axial dos solutos na fase fluida intersticial pode ser caracterizada pelo número de Peclet mássico da partícula (Viard e Lameloise, 1992), conforme Equação 3.6. Esse número de Peclet pode ser obtido variando a vazão do sistema, porém fez-se uso da correlação apresentada na Equação 3.7 (Butt, 1980) válida para líquidos escoando em meios porosos.

Tabela 4.5: Parâmetros hidrodinâmicos.

Parâmetros	
Número de Reynolds	17,038
Número de Peclet	0,55
Dispersão axial (cm ² /min)	1,377

A dispersão axial elevada do leito de carbono conduz a ideia de que há um maior mecanismo de difusão molecular e de mistura turbulenta devido à separação e recombinação dos fluxos ao redor das partículas do adsorvente (Ruthven, 1984). Os valores desses parâmetros e da porosidade foram utilizados como dados de entrada ao modelo matemático da coluna com o fim de compatibilidade do parâmetro de transferência de massa k_p , (utilizando o software gPROMS®) ainda para prever as curvas experimentais de “*breakthrough*” do composto sulfurado (benzotiofeno).

4.3 Medidas de equilíbrio de adsorção

4.3.1 Determinação de isotermas de adsorção em leito fixo utilizando mistura modelo

As isotermas de adsorção foram obtidas a partir das curvas de *breakthrough*. Experimentos em leito fixo foram realizados utilizando soluções sintéticas de BT para as concentrações de 50, 100, 200, 300 e 400 ppm em iso-octano em diferentes temperaturas e

estimadas as capacidades máximas de adsorção do benzotiofeno padrão para cada sistema segundo a equação de Langmuir.

A Figura 4.9 apresenta as curvas de *breakthrough* do benzotiofeno (BT) para cada adsorvente, a uma concentração de alimentação de 300 ppm S em diferentes temperaturas. Cada curva de ruptura apresentada reflete a variação da concentração de adsorbato com o tempo à saída da coluna, permitindo calcular um ponto na isoterma de adsorção (q^* , C_0).

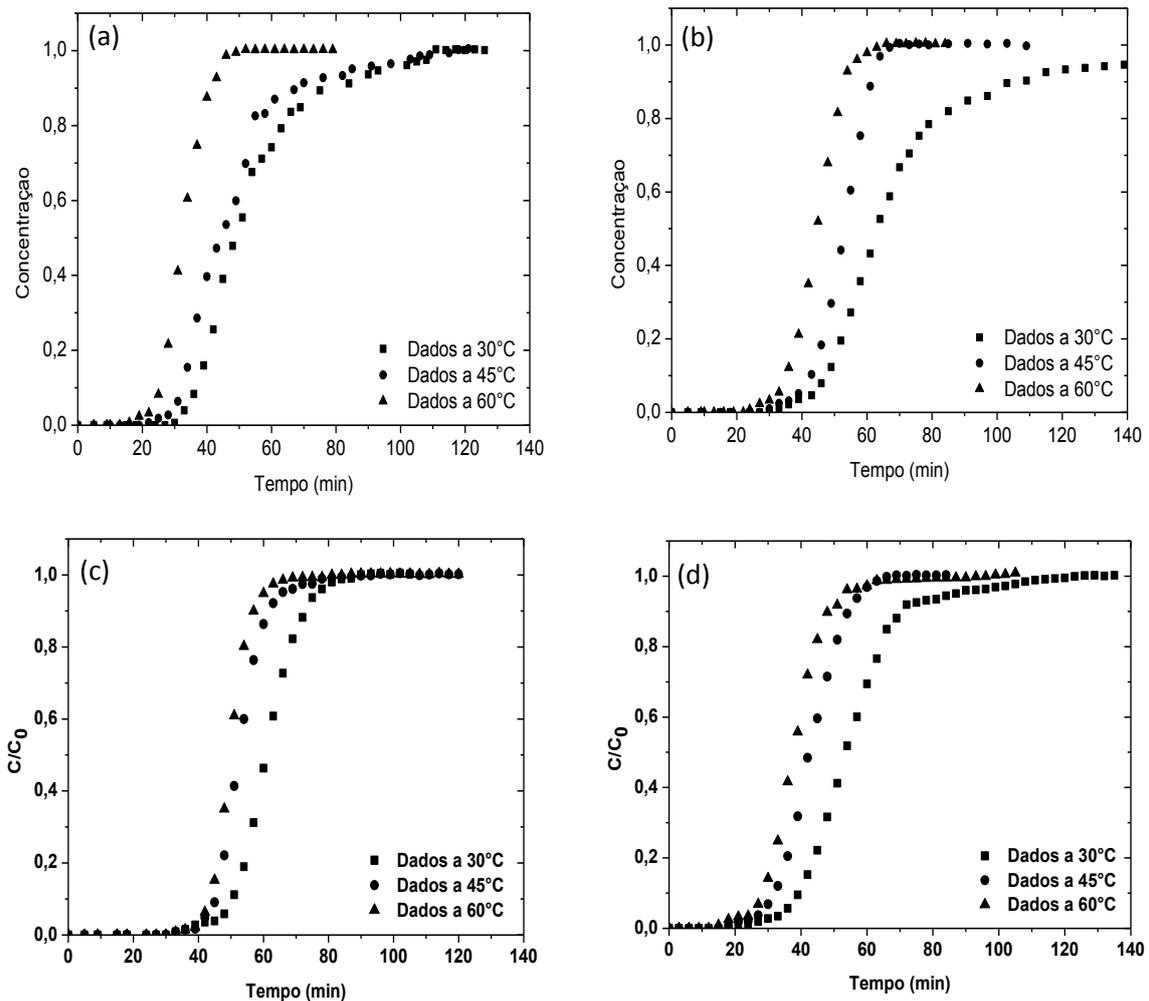


Figura 4.9: Curvas de *breakthrough* de benzotiofeno (BT) em colunas empacotadas com adsorvente (a) GF45, (b) GF45/PdCl₂, (c) GF45/CuCl₂ e (d) GF45/AgCl a $C_0 = 300$ ppm S e Temperaturas de 30, 45 e 60°C.

De acordo com a metodologia especificada neste trabalho para o cálculo da capacidade adsorptiva dos materiais, a qual é relacionada diretamente com a área acima da curva de ruptura, pode-se perceber na Figura 4.9 que a capacidade de adsorção do carbono ativado impregnado com metais para soluções de sintéticas de BT é superior a do material sem impregnação e que essa capacidade diminui com o aumento da temperatura em ambos os materiais, já que o processo de adsorção é um processo exotérmico.

Para as curvas de *breakthroughs* a 30°C observa-se que utilizando o material GF45, ocorre a ruptura (*breakpoint*) em torno de 30 minutos e que o material se satura em 100 minutos. Já para a mesma temperatura, utilizando o material impregnado com metais, o *breakpoint* também ocorre em torno de 30 minutos para os materiais GF45/PdCl₂ e GF45/AgCl e em torno de 40 minutos para o GF45/CuCl₂. Além disso, os materiais contendo metais requerem um tempo maior para atingir a completa saturação, evidenciando um aumento na capacidade de adsorção associado à impregnação destes metais, apesar do GF45/PdCl₂ apresentar uma área superficial menor a do que o material sem impregnação. Essa melhoria no processo de adsorção já era esperada em conformidade com outros dados da literatura (Yang *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008; Rodrigues, 2011). Para o tempo de saturação ($C/C_0 = 0,95$), a Tabela 4.6 apresenta os dados obtidos:

Tabela 4.6: Tempo de saturação a 30°C para a adsorção de benzotiofeno nos materiais estudados.

Adsorvente	Tempo de saturação (min)
GF45/PdCl ₂	>140
GF45/CuCl ₂	>85
GF45/AgCl	>115
GF45	> 115

Esse tempo de saturação maior do carbono impregnado com paládio indica uma maior capacidade de adsorção associada à impregnação com curvaturas semelhantes as dos outros

materiais, mesmo apresentando menor área superficial frente aos materiais modificados com a impregnação de metais (Cu e Ag). Estudos anteriores apontam uma melhoria mais significativa quando um carbono ativado é impregnado com o cobre (no seu estado de oxidação +2), porém, para o presente estudo foi observado melhor desempenho (em termos de capacidade) para o carbono ativado impregnado com paládio. A partir das curvas de *breakthrough* obtidas com diferentes concentrações de alimentação do sulfurado para cada um dos quatro adsorventes, e utilizando a Equação 6, as isotermas de adsorção aparentes foram construídas (considerando o solvente como “inerte”). Os resultados são apresentados na Figura 4.10 nas temperaturas de 30, 45 e 60°C.

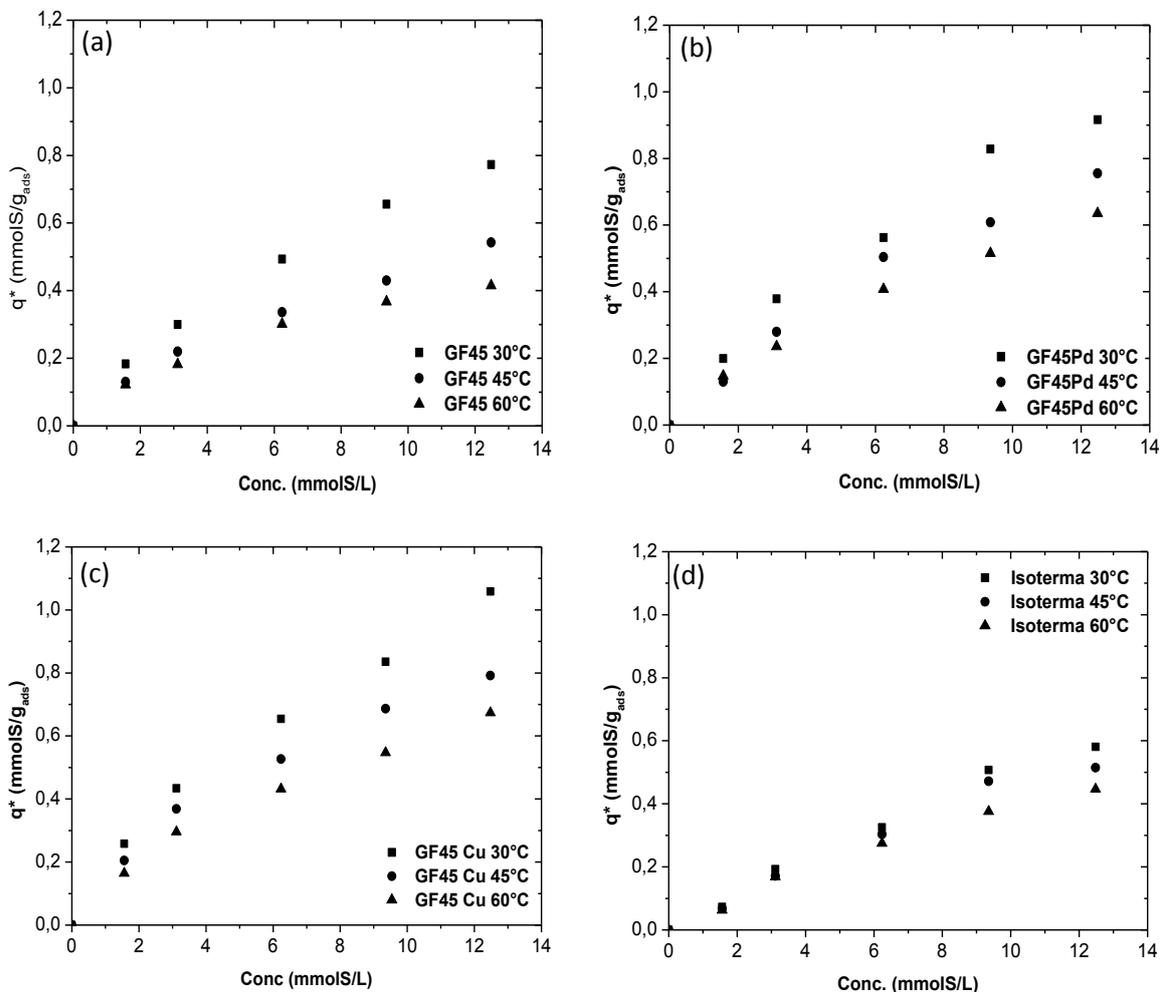


Figura 4.10: Isotermas de Adsorção de BT em (a) GF45 sem impregnação, (b) GF45/PdCl₂, (c) GF45/CuCl₂ e (d) GF45/AgCl nas temperaturas de 30, 45 e 60°C .

Os ajustes dos parâmetros e as estimativas das capacidades máximas de adsorção do benzotiofeno padrão para cada sistema foram obtidos segundo a equação de Langmuir. As Figuras 4.11 a 4.16 exibem o comportamento de cada sistema nas temperaturas estudadas frente aos dados experimentais de q^* (mmol/g_{ads}).

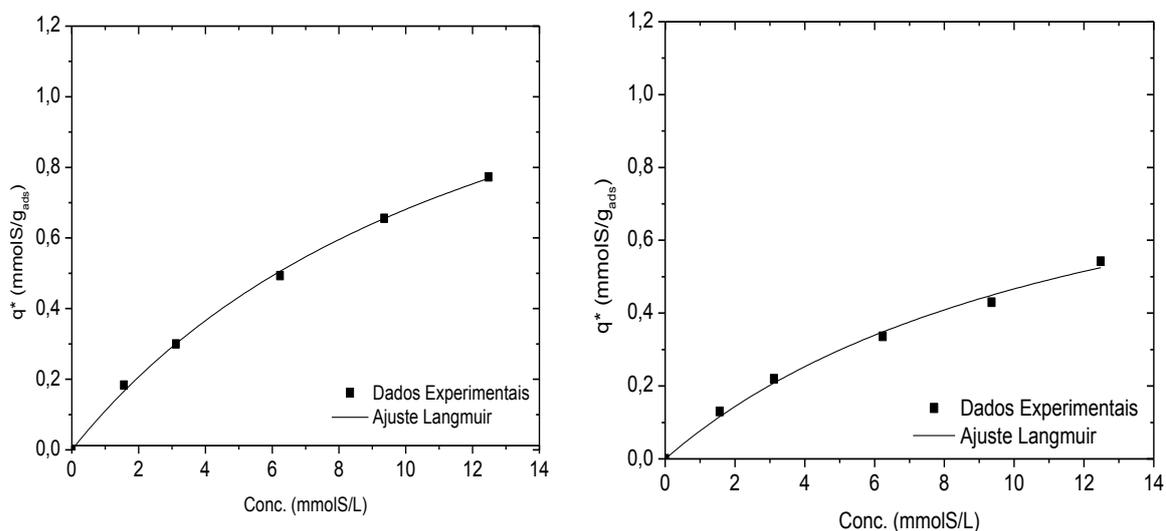


Figura 4.11: Isotherma de Adsorção de BT em GF45 a (a) T= 30°C e (b) T=45°C segundo isoterma de Langmuir.

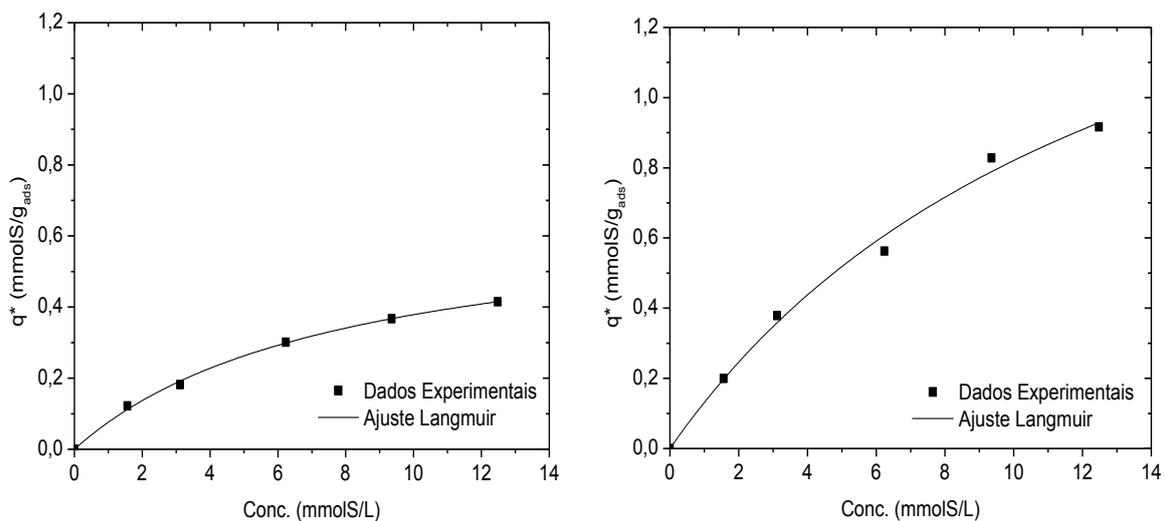


Figura 4.12: Isotherma de Adsorção de BT em GF45 a (a) T= 60°C e (b) GF45/PdCl₂ a T= 30°C segundo isoterma de Langmuir.

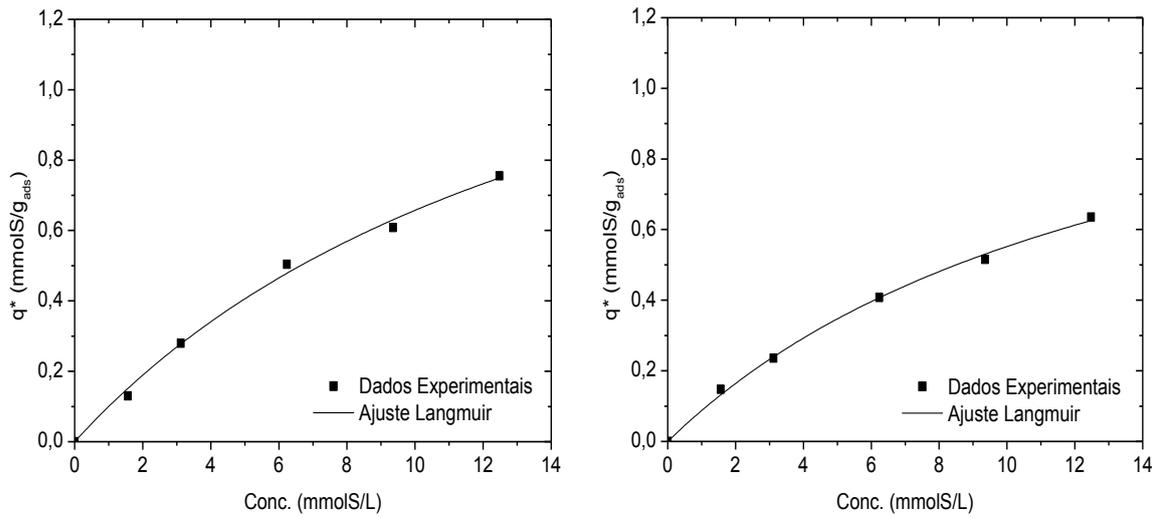


Figura 4.13: Isoterma de Adsorção de BT em GF45/PdCl₂ a (a) $T = 45^\circ\text{C}$ e (b) $T = 60^\circ\text{C}$ segundo isoterma de Langmuir.

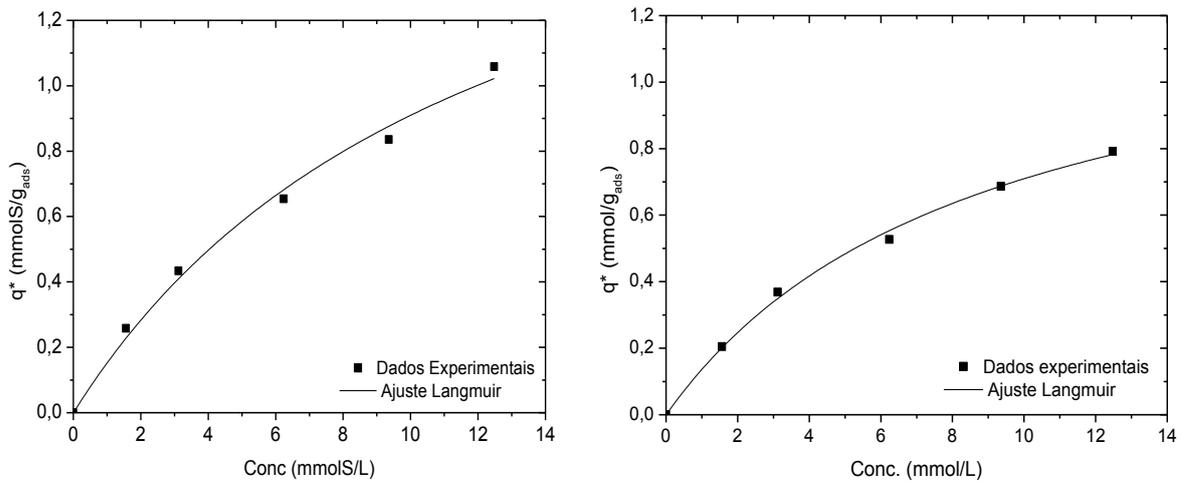


Figura 4.14: Isoterma de Adsorção de BT em GF45/CuCl₂ a (a) $T = 30^\circ\text{C}$ e (b) a $T = 45^\circ\text{C}$ segundo isoterma de Langmuir.

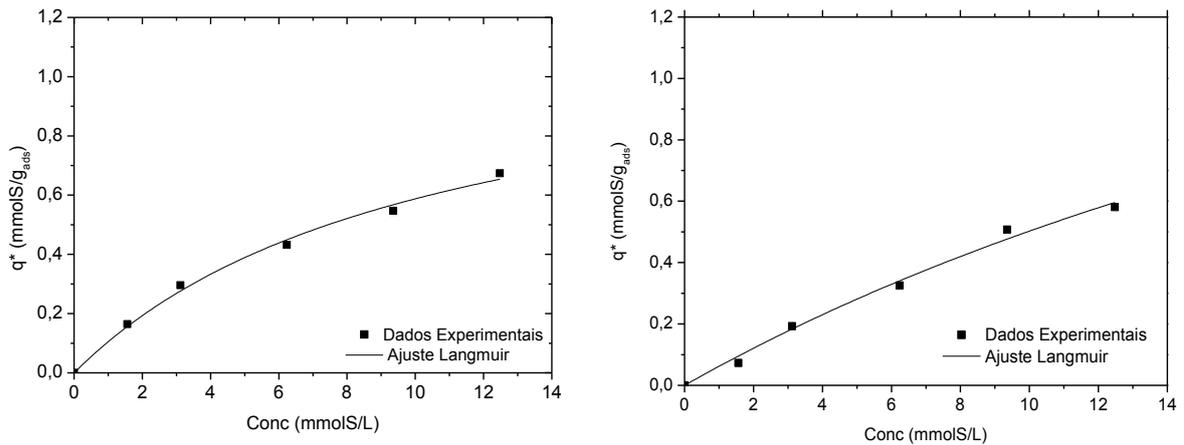


Figura 4.15: Isoterma de Adsorção de BT em GF45/ CuCl₂ a (a) T= 60°C e (b) GF45/AgCl a T= 30°C segundo isoterma de Langmuir.

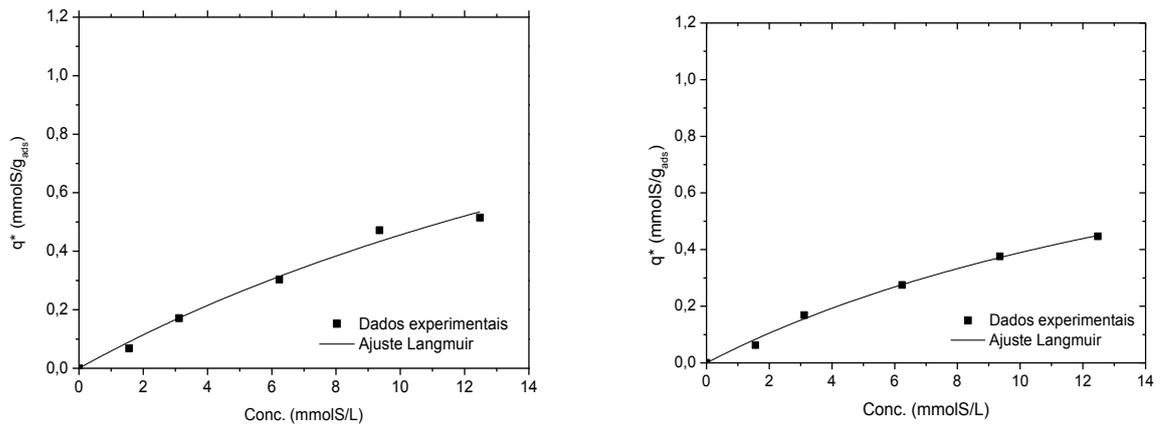


Figura 4.16: Isoterma de Adsorção de BT em GF45/AgCl a T= 45°C e (b) a T= 60°C segundo isoterma de Langmuir.

A Tabela 4.7 sumariza os parâmetros ajustados de Langmuir para a adsorção de benzotiofeno sobre os carbonos ativados a diferentes temperaturas.

Tabela 4.7: Parâmetros ajustados de Langmuir para a adsorção de benzotiofeno sobre os carbonos ativados a diferentes temperaturas.

Benzotiofeno					
Adsorvente	Temperatura (°C)	K (b*q_m)	b (L/mmolS)	q_m (mmol S/gads)	R²
GF45	30	0,1305	0,1205	1,0832	0,9985
	45	0,0868	0,0894	0,9709	0,9959
	60	0,0851	0,0950	0,8951	0,9937
GF45/AgCl	30	0,0637	0,0268	2,3769	0,9909
	45	0,0609	0,0337	1,8071	0,9862
	60	0,0573	0,0473	1,2114	0,9950
GF45/CuCl₂	30	0,1450	0,0722	2,0094	0,9504
	45	0,1244	0,0777	1,6001	0,9784
	60	0,0863	0,0573	1,5075	0,9742
GF45/PdCl₂	30	0,1123	0,0415	2,7063	0,9954
	45	0,0985	0,0387	2,5438	0,9954
	60	0,0835	0,0401	2,0823	0,9851

Para as isotermas de Langmuir, os valores de K e q_m diminuem com o aumento da temperatura, o que confirma o caráter exotérmico do fenômeno de fisissorção e o valor estimado de q_m . A partir da Tabela 4.7 pode-se observar que os valores da constante K ($K=b*q_m$), que caracteriza a afinidade entre adsorvente e adsorbato, dos carbonos ativados decrescem com o aumento da temperatura e que q_m atende aos mesmos quesitos, mostrando-se superiores para os materiais impregnados com metais, em especial com paládio segundo a ordem: $q_{mGF45} < q_{mGF45/CuCl_2} < q_{mGF45/AgCl} < q_{mGF45/PdCl_2}$. As maiores capacidades de adsorção foram obtidas a temperatura de 30°C nos adsorventes testados, conforme a Tabela 4.7.

O metal de transição, Pd, é responsável pela complexação- π em que as ligações químicas formadas são mais fortes do que as ligações formadas por força de Van der Waals, e assim é possível alcançar níveis de adsorção cada vez mais satisfatórios, como confirmado neste estudo. Ma e Yang (2007) atribuem essa alta quantidade adsorvida ao CA impregnado com PdCl₂ devido à π -complexação entre os orbitais desocupados do metal de transição e o componente sulfurado, seguindo a seguinte ordem de prioridade: DBT > 2-MBT > BT > T. A adsorção do solvente (isooctano) foi considerada desprezível para os cálculos do balanço de

massa. Os resultados apresentam elevados ajustes do modelo ($R^2 > 0,992$), indicando um ajuste aceitável do modelo de Langmuir aos dados experimentais.

Rodrigues (2011) realizou ensaios de imersão (batelada) utilizando apenas o PdCl_2 a fim de avaliar sua capacidade adsorviva na remoção de benzotiofeno em iso-octano. Assim, 100 mg de PdCl_2 foram colocados em contato com 10mL de mistura modelo numa faixa de concentração de 10 a 50ppm de sulfurado. Após 24 horas a 25°C , a concentração de BT na fase fluida foi determinada e a quantidade adsorvida em equilíbrio com esta concentração foi calculada por balanço de massa. Rodrigues (2011) verificou que a capacidade do material impregnado com paládio é duas vezes superior à capacidade do sal de paládio, isso quando se compara as isotermas de adsorção obtidas para cada sistema. Essa diferença deve-se ao elevado potencial seletivo apresentado pelo metal de transição (Pd). Portanto, os valores encontrados neste presente estudo são bem mais superiores do que a capacidade de remoção de sulfurado do sal do metal.

Os principais processos de adsorção são baseados em forças de ligações com interações de Van der Waals e interações eletrostáticas entre o adsorbato e o adsorvente. Com o uso de metais responsáveis pela complexação- π , ou seja, metais do bloco d da tabela periódica, é possível formar complexações químicas que são, geralmente, mais intensas em termos de interação adsorvente-adsorbato, ou os calores de adsorção frente a força de van der Waals propriamente dita (Ruthven, 1984).

Estudos de regeneração também são fundamentais para avaliar o rendimento do adsorvente diante da sequência de ciclos de adsorção/dessorção. Os ciclos de adsorção estão intimamente ligados com a regeneração, de modo que o adsorvente possa operar em sequencias de ciclos, mantendo o desempenho. Isto significa que o componente adsorvível (adsorbato) deve apresentar o processo de adsorção reversível. Uma discussão mais profunda da regeneração dos materiais é feita no tópico a seguir, a partir de um estudo comparativo entre as curvas de adsorção/dessorção da mistura modelo utilizada (BT/isoctano) e da gasolina comercial.

4.3.2 Comparativo entre as curvas de adsorção e dessorção de mistura modelo (BT/isooctano)

As Figuras 4.17 a 4.28 exibem as curvas de adsorção e dessorção para soluções sintéticas de BT a uma concentração de alimentação de 200ppm S e em temperaturas de 30, 45 e 60°C. A adsorção é avaliada através da área acima da curva de adsorção, que é proporcional à quantidade de sulfurado adsorvido. A dessorção é avaliada através da área sob a curva de dessorção, a qual está relacionada à quantidade de sulfurado recuperado do sistema.

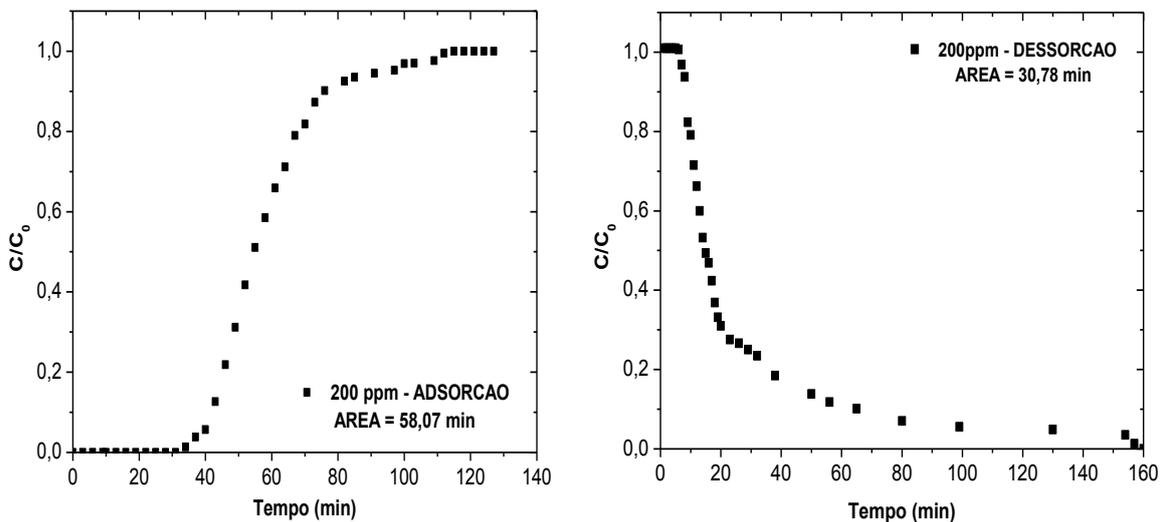


Figura 4.17: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45. T = 30°C.

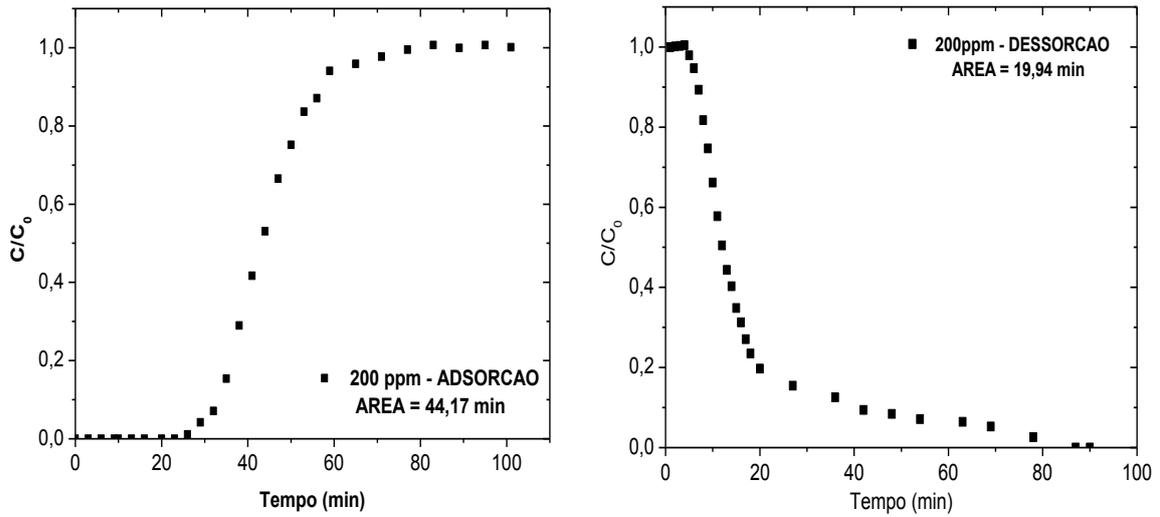


Figura 4.18: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45. $T = 45^{\circ}\text{C}$.

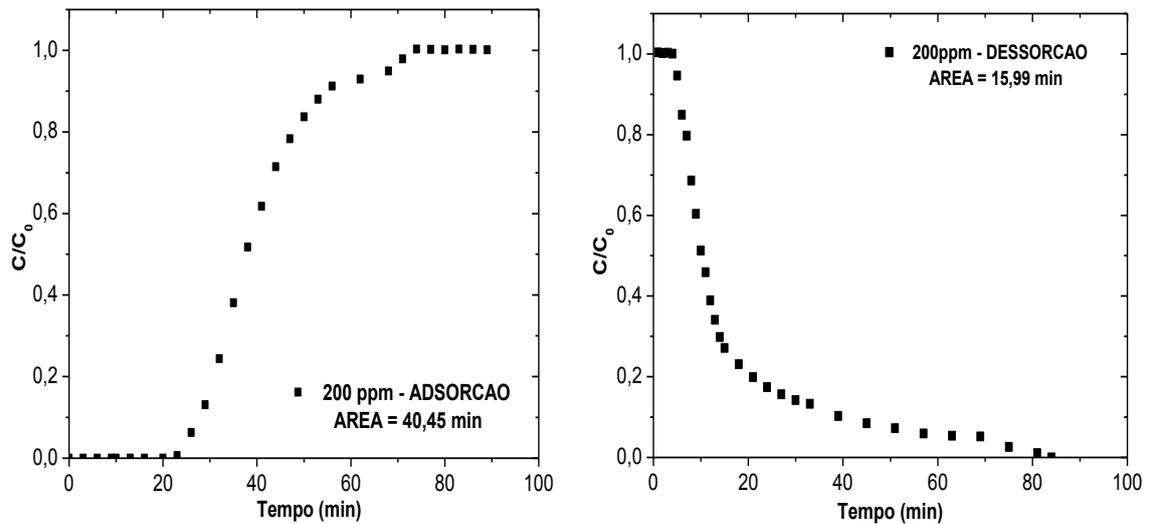


Figura 4.19: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45. $T = 60^{\circ}\text{C}$.

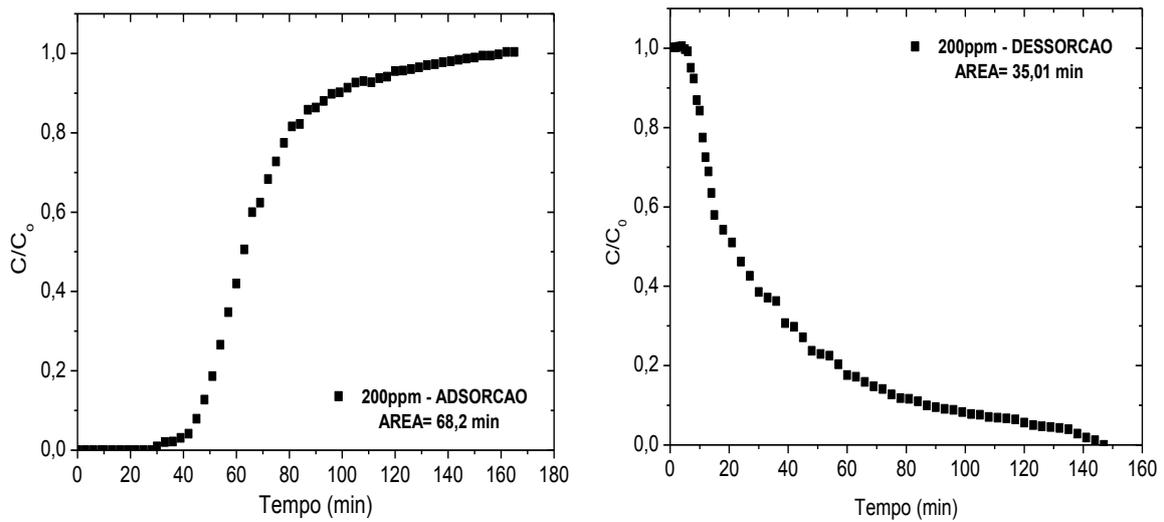


Figura 4.20: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45/PdCl₂. T = 30°C.

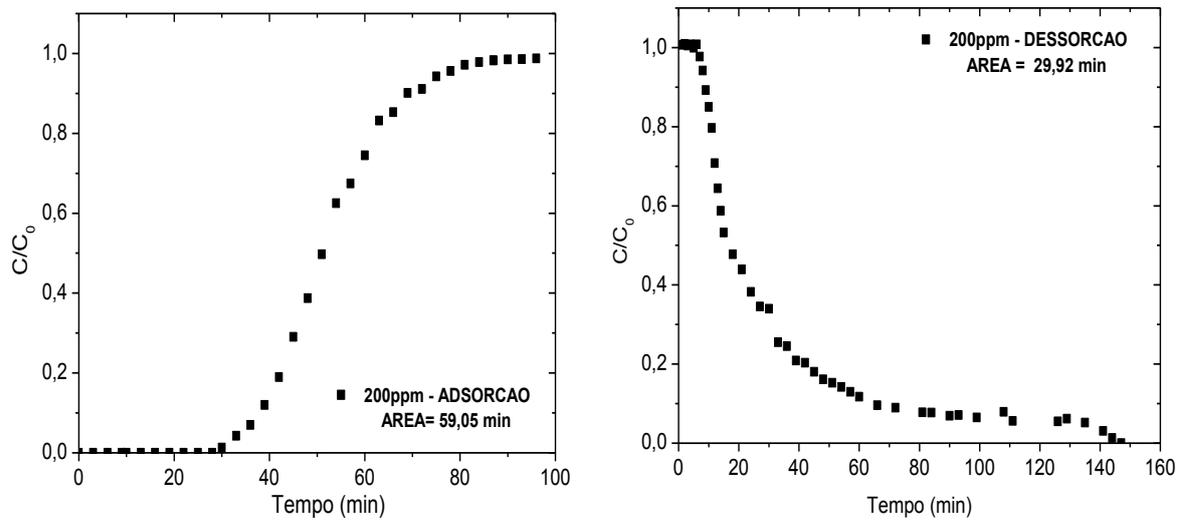


Figura 4.21: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45/PdCl₂. T = 45°C.

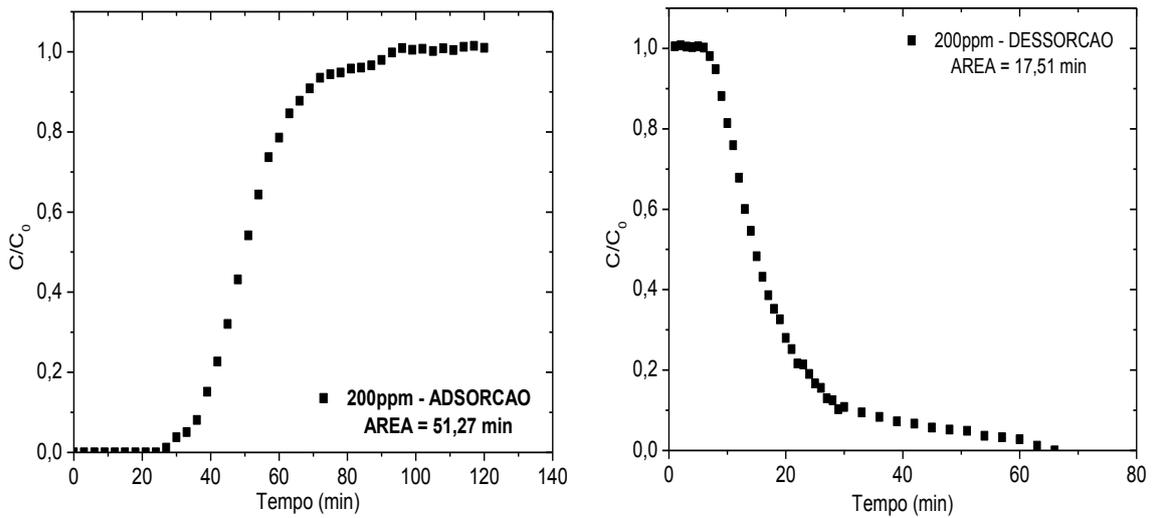


Figura 4.22: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45/PdCl₂. T = 60°C.

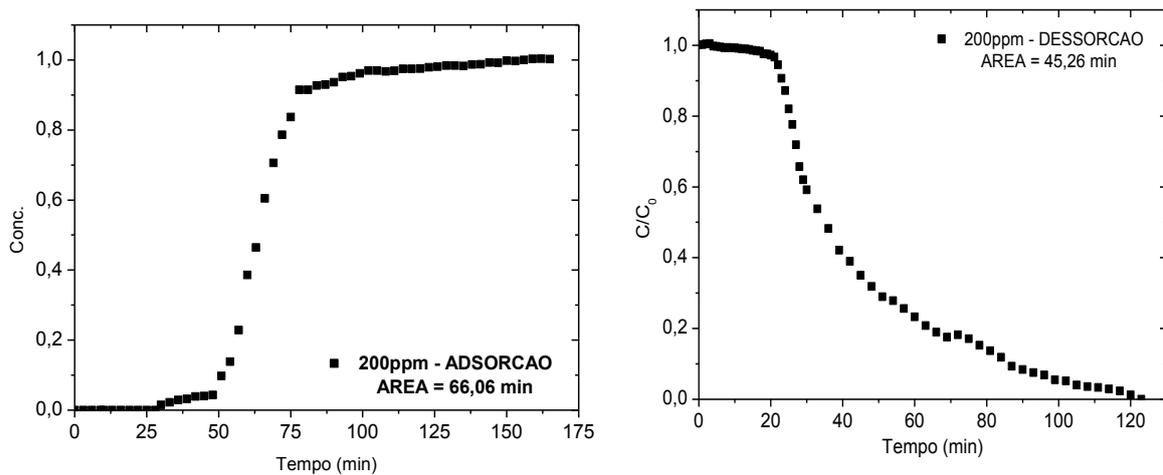


Figura 4.23: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45/CuCl₂. T = 30°C.

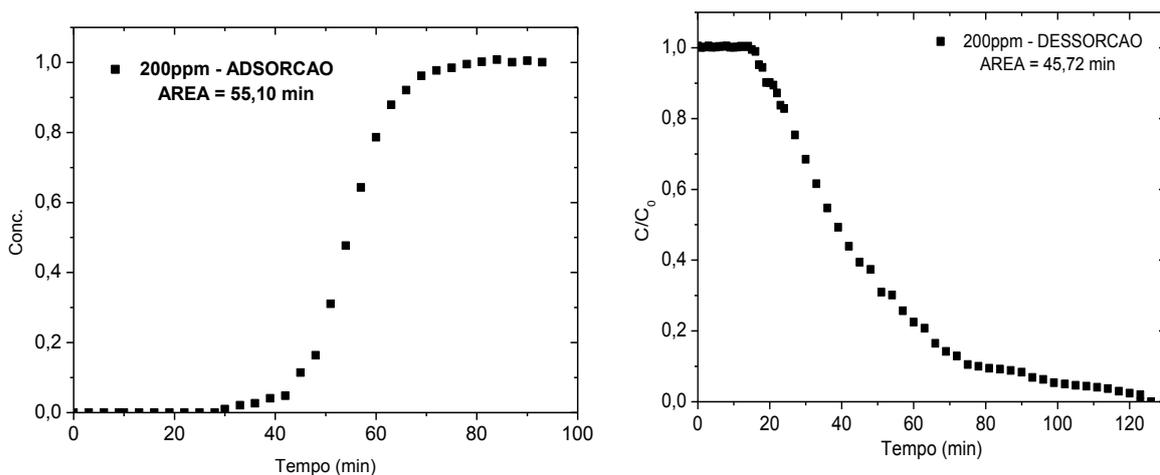


Figura 4.24: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45/ CuCl₂. T = 45°C.

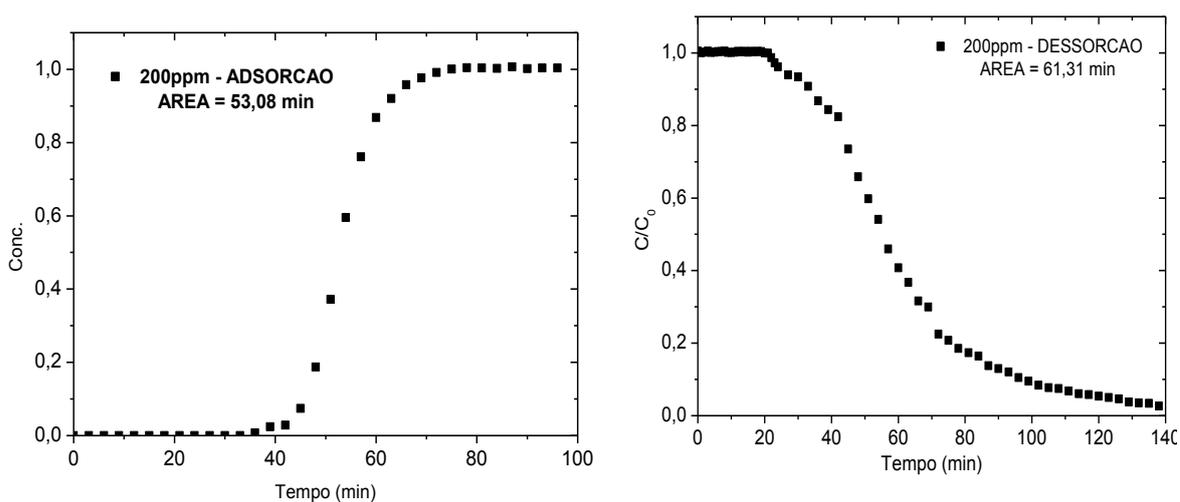


Figura 4.25: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45/ CuCl₂. T = 60°C.

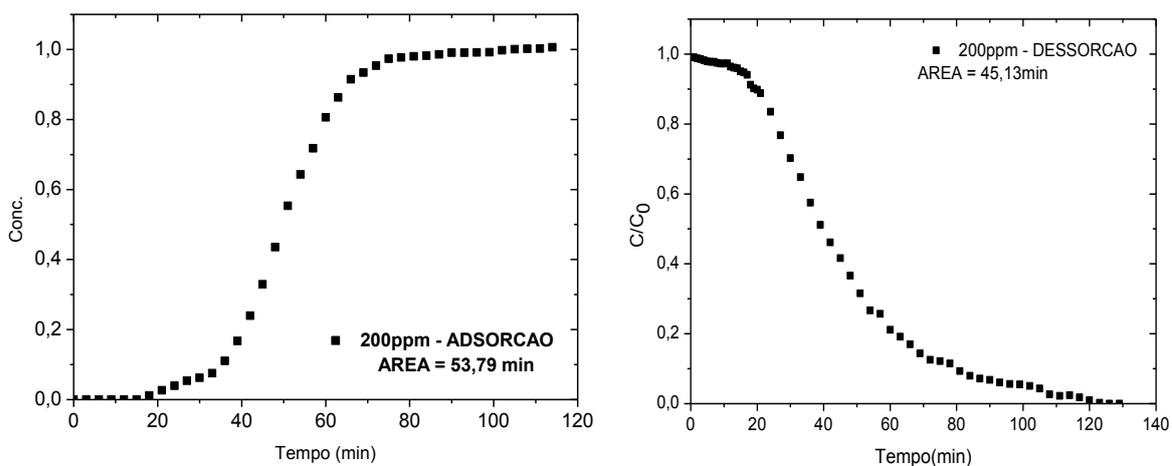


Figura 4.26: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45/AgCl. T = 30°C.

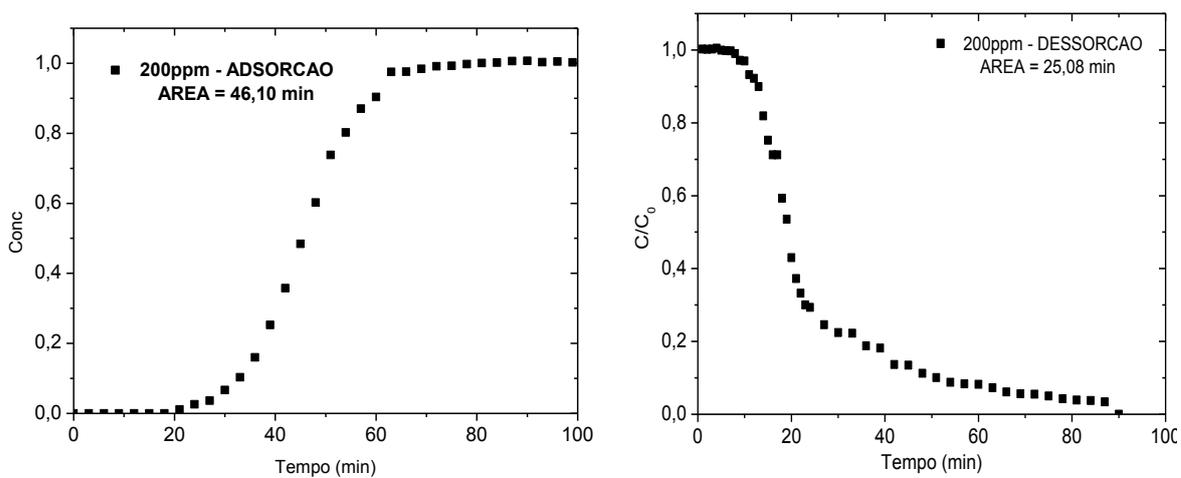


Figura 4.27: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45/AgCl. T = 45°C.

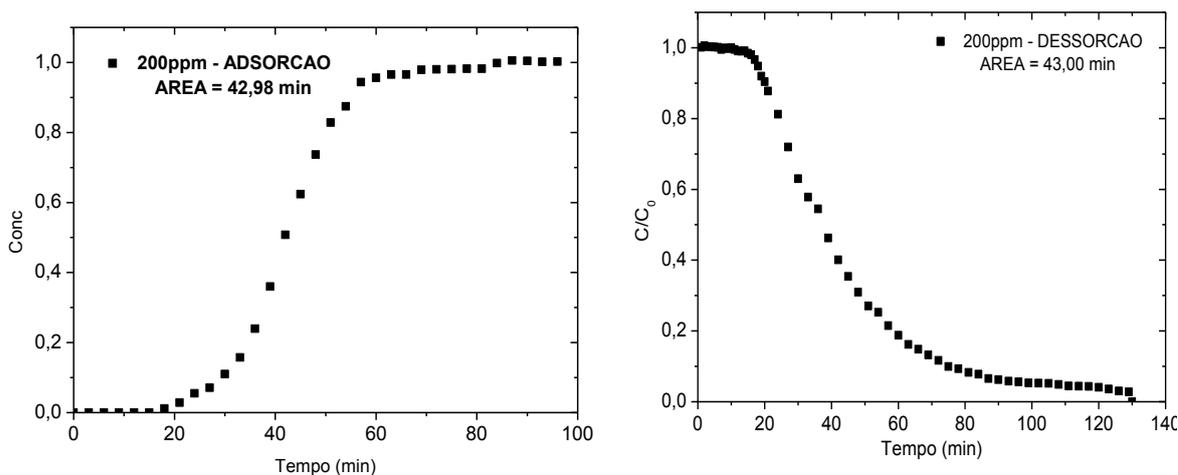


Figura 4.28: Curvas de adsorção e dessorção para solução sintética de BT a 200 ppmS em GF45/AgCl. T = 60°C.

Pode-se observar que os valores obtidos para as áreas de adsorção e dessorção são significativamente distintos, apresentando, em alguns experimentos, uma área de adsorção duas vezes maior que a área de dessorção. Isto demonstra que o carbono ativado não possui uma boa regenerabilidade, ou seja, o carbono ativado retém adsorbato mesmo após a purga, o que acaba diminuindo a quantidade de sítios ativos do adsorvente ao longo de ciclos sucessivos de adsorção/dessorção.

Foi observado somente para o material impregnado com prata e com cobre uma ligeira semelhança nas áreas de adsorção/dessorção na temperatura de trabalho de 60°C, onde uma maior elevação de temperatura favorece a dessorção. Como as curvas foram feitas em sequência: 30, 45 e 60°C para cada material, é possível que a 60°C se dessorva algo do que foi acumulado nos experimentos anteriores. Nesse caso, não podemos adotar esta condição como um fator importante de empregabilidade para a indústria, visto que além de trabalharmos numa temperatura que desfavorece a adsorção ainda estaríamos introduzindo o custo com gastos energéticos para tal elevação. A literatura não fornece argumentos suficientes para justificar esse comportamento. No entanto, ao se tratar de metais de transição, imagina-se que o fenômeno seja causado por questões energéticas envolvendo forças eletrônicas, já discutidas anteriormente.

Ao impregnar o carbono ativado com metais, esperava-se não somente melhorar a capacidade adsortiva como também incrementar a regeneração. O que foi impregnado com prata foi o único a mostrar essa melhora, já nos demais, a regenerabilidade é indubitavelmente insatisfatória. Para os adsorventes à base de carbono ativado, o GF45/AgCl₂ se destaca nesse aspecto. Mesmo assim, quando comparado a outros materiais, a literatura aponta que essas áreas das curvas de adsorção/dessorção ainda são bastante distintas, como observados por Yang *et al.*, (2007) que detectou esta dificuldade de regeneração, particularmente nos materiais impregnados.

4.3.3 Comparativo entre as curvas de adsorção e dessorção utilizando gasolina comercial

Já nos experimentos utilizando a solução real de gasolina foi observado um comportamento distinto quando comparado à solução sintética. A Figura 4.29 a seguir apresenta a curva de adsorção e dessorção obtida a 200ppm utilizando o carbono ativado GF45/PdCl₂, a Figura 4.30 apresenta a curva de adsorção e dessorção obtida a 200ppm utilizando o carbono ativado GF45/CuCl₂ e a Figura 4.31 apresenta a curva de adsorção e dessorção obtida a 200ppm utilizando o carbono ativado GF45/AgCl.

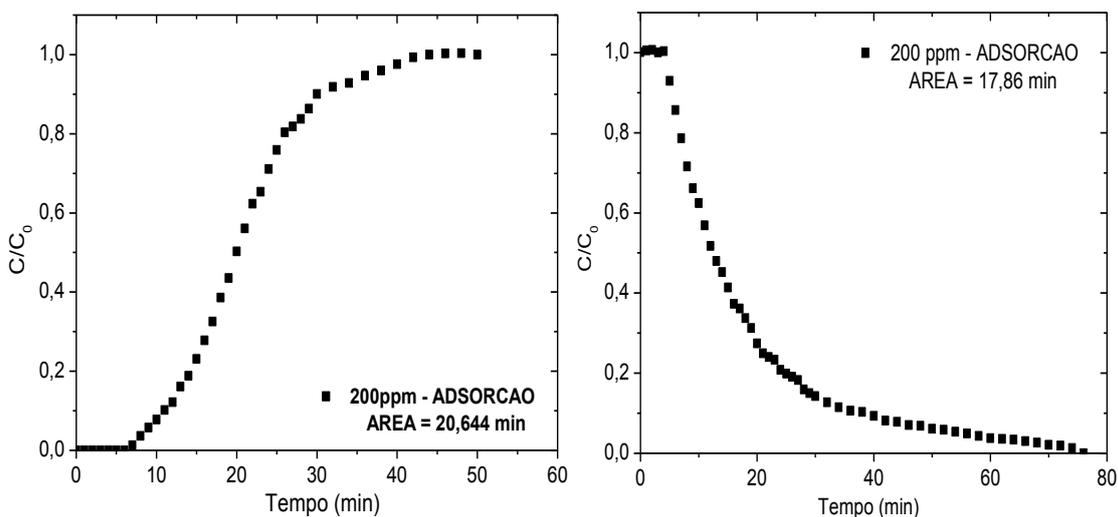


Figura 4.29: Curvas de adsorção e dessorção para para gasolina comercial com 200 ppmS em GF45/PdCl₂. T = 30°C.

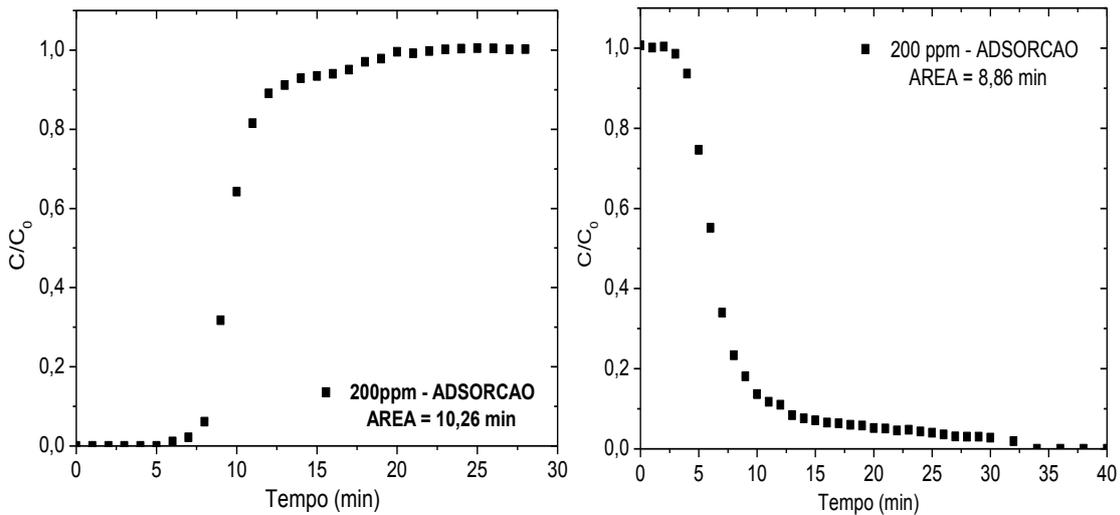


Figura 4.30: Curvas de adsorção e dessorção para para gasolina comercial com 200 ppmS em GF45/ CuCl₂. T = 30°C.

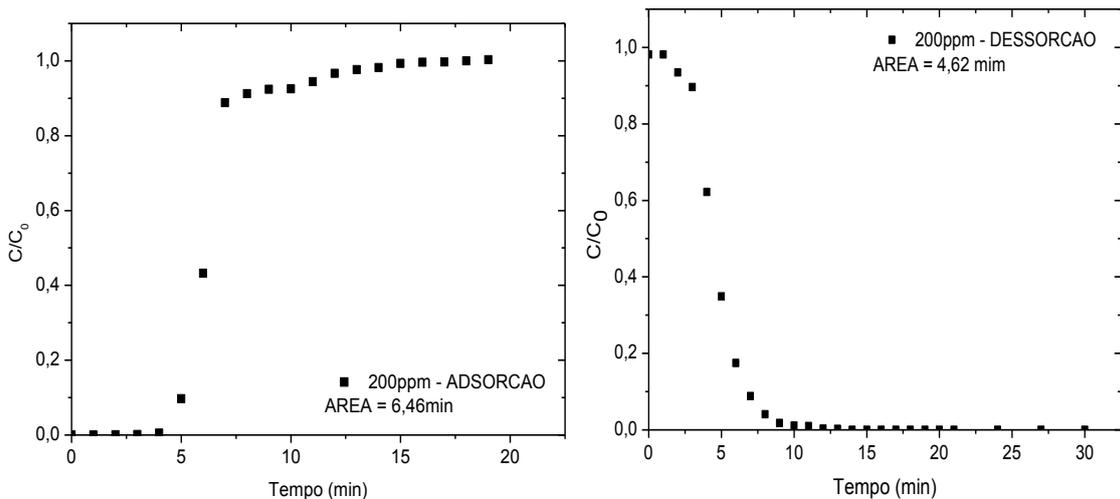


Figura 4.31: Curvas de adsorção e dessorção para gasolina comercial com 200 ppmS em GF45/AgCl. T = 30°C.

Pode-se observar que os resultados obtidos para as áreas de adsorção e dessorção, para o referido sistema, revelam valores bastante próximos, o que justifica uma boa capacidade de regeneração do adsorvente em tratar uma solução real de gasolina, apenas utilizando-se de

uma purga/eluição com um solvente inerte, podendo ser adotado futuramente a nível industrial. No entanto, mais ciclos continuados devem ser analisados.

4.3.4 Determinação de isotermas de adsorção em leito fixo utilizando gasolina comercial

As isotermas de adsorção foram obtidas a partir das curvas de *breakthroughs*, com experimentos em leito fixo realizados utilizando soluções de gasolina nas concentrações de 50, 100, 200, 300 e 400 ppm de enxofre (dopadas com benzotiofeno) em iso-octano a 30°C nos materiais adsorventes e estimadas as capacidades máximas de adsorção do sulfurado para cada sistema segundo a equação de Langmuir.

Na Figura 4.32 são apresentadas as curvas de *breakthrough* de gasolina para cada adsorvente estudado, a uma concentração de alimentação de 300 ppm S em diferentes temperaturas. Essas curvas foram comparadas as curvas obtidas utilizando solução modelo de benzotiofeno em iso-octano.

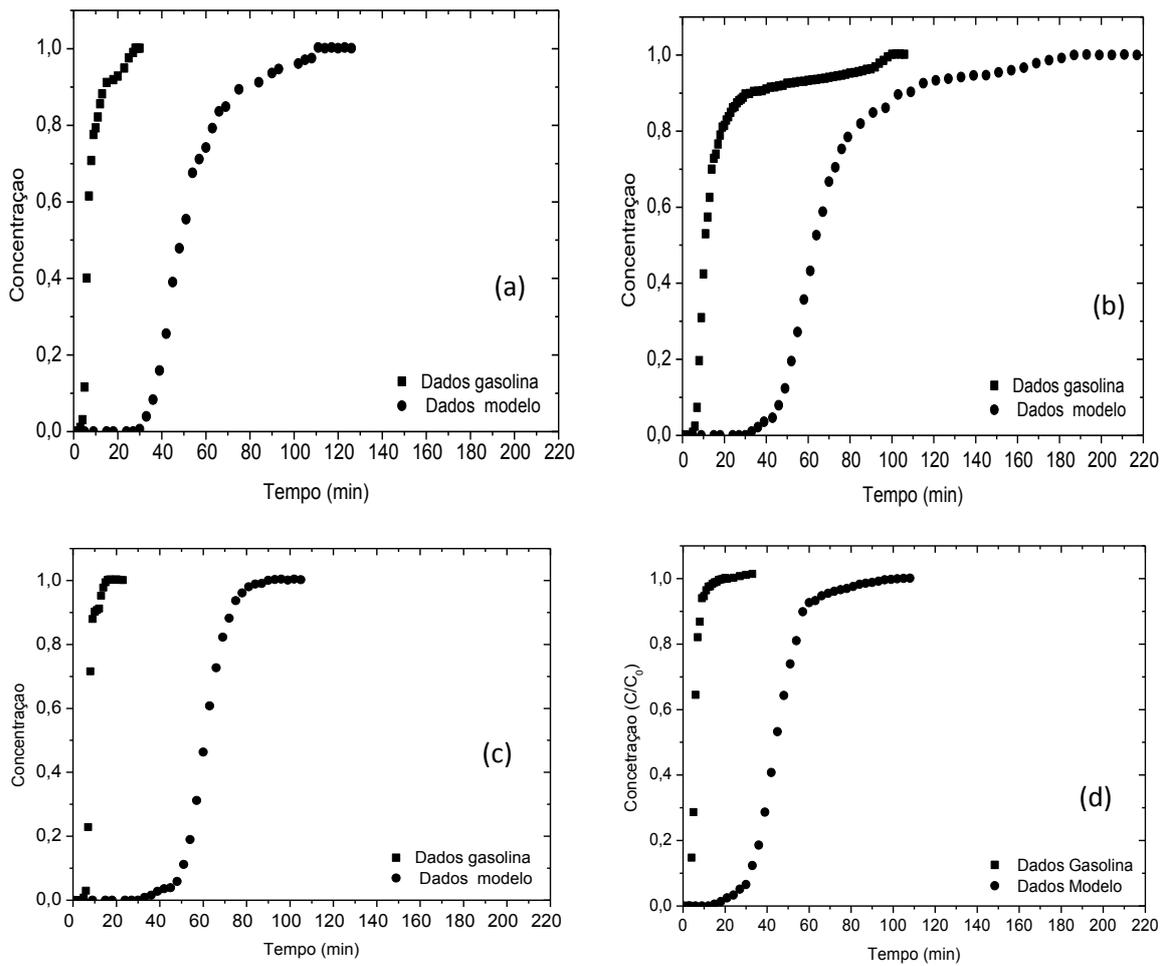


Figura 4.32: Curvas de Breakthrough para solução modelo e gasolina a 300ppm S em (a) GF45, (b) GF45/PdCl₂, (c) GF45/CuCl₂ e (d) GF45/AgCl.

De acordo com a Figura 4.29 observamos claramente que houve uma redução brusca no tempo de saturação ao utilizarmos uma solução real de gasolina em todos os materiais estudados. Enquanto que a solução sintética demorava cerca de 100min para a completa saturação do sulfurado no GF45, vimos que esse tempo foi reduzido para apenas 35min ao utilizarmos a gasolina real 300ppm S. Para os materiais impregnados com metais observamos o mesmo efeito dessa redução, porém a saturação no adsorvente impregnado com paládio é alcançada num tempo muito maior (120min) do que na utilização dos demais materiais, evidenciando um material propício para a remoção de enxofre numa carga real de gasolina.

Comparando o comportamento somente da solução de gasolina entre os materiais utilizados (Figura 4.33), observa-se que o tempo para ocorrer a completa saturação do sulfurado no material é bem superior para o GF45/PdCl₂. Após a impregnação do material sem impregnação com PdCl₂ a capacidade adsortiva se eleva significativamente, em virtude da complexação- π , em que ligações de complexações químicas, que são mais fortes do que as interações de Van der Waals, são formadas, dando origem assim, a capacidades adsortivas mais elevadas.

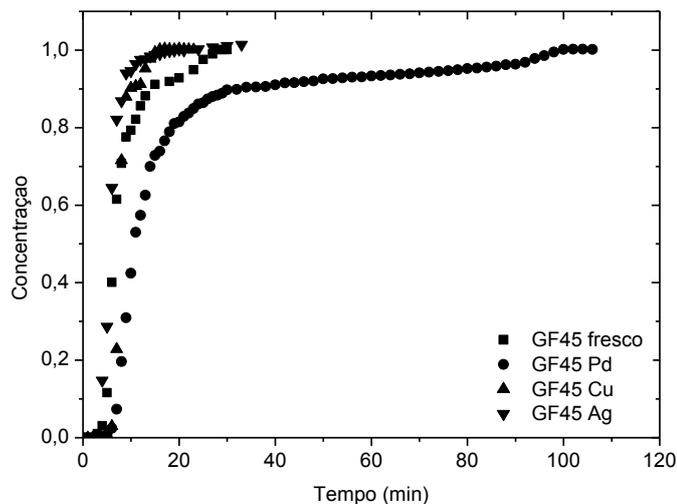


Figura 4.33: Curvas de Breakthrough para solução real de gasolina a 300ppmS utilizando os materiais sem impregnação e impregnados com metais.

Na gasolina há uma série de outros compostos como aromáticos, olefinas, tiofenos, o próprio benzotiofeno e outros vários componentes, que competem com os sulfurados para penetrar nos sítios ativos do adsorvente. Uma provável explicação para esta redução da capacidade adsortiva está associada à co-adsorção dos demais constituintes, reduzindo a disponibilidade de sítios de adsorção para os sulfurados. Tal discussão será apresentada a posteriori, na Seção 4.4, onde serão apresentados os cromatogramas das gasolinas em contato com os diversos materiais adsorventes utilizados no presente estudo.

A partir das curvas de *breakthroughs* obtidas com diferentes concentrações de alimentação da gasolina, as isotermas de adsorção foram construídas. Os resultados são apresentados na Figura 4.34 para todos os materiais na temperatura de 30°C.

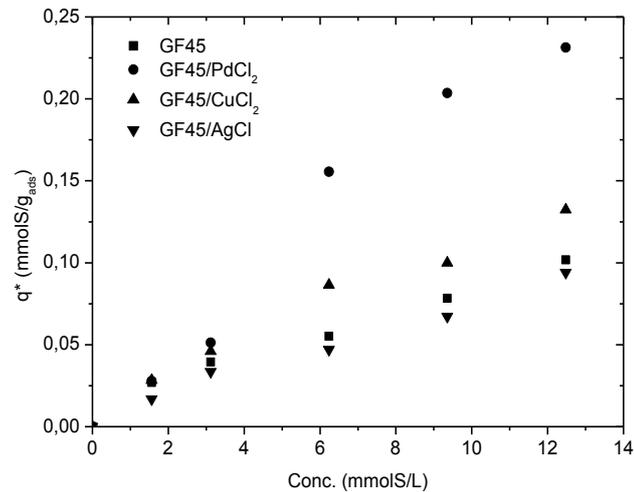


Figura 4.34: Isotermas de adsorção aparente de enxofre total para solução de gasolina a 30°C nos materiais adsorventes utilizados no presente estudo.

Os ajustes dos parâmetros e as estimativas das capacidades máximas de adsorção do enxofre para cada sistema foram obtidos segundo a equação de Langmuir. A Figura 4.35 exhibe o comportamento de cada sistema na temperatura de 30°C frente aos dados experimentais de q^* (mmol/g_{ads}).

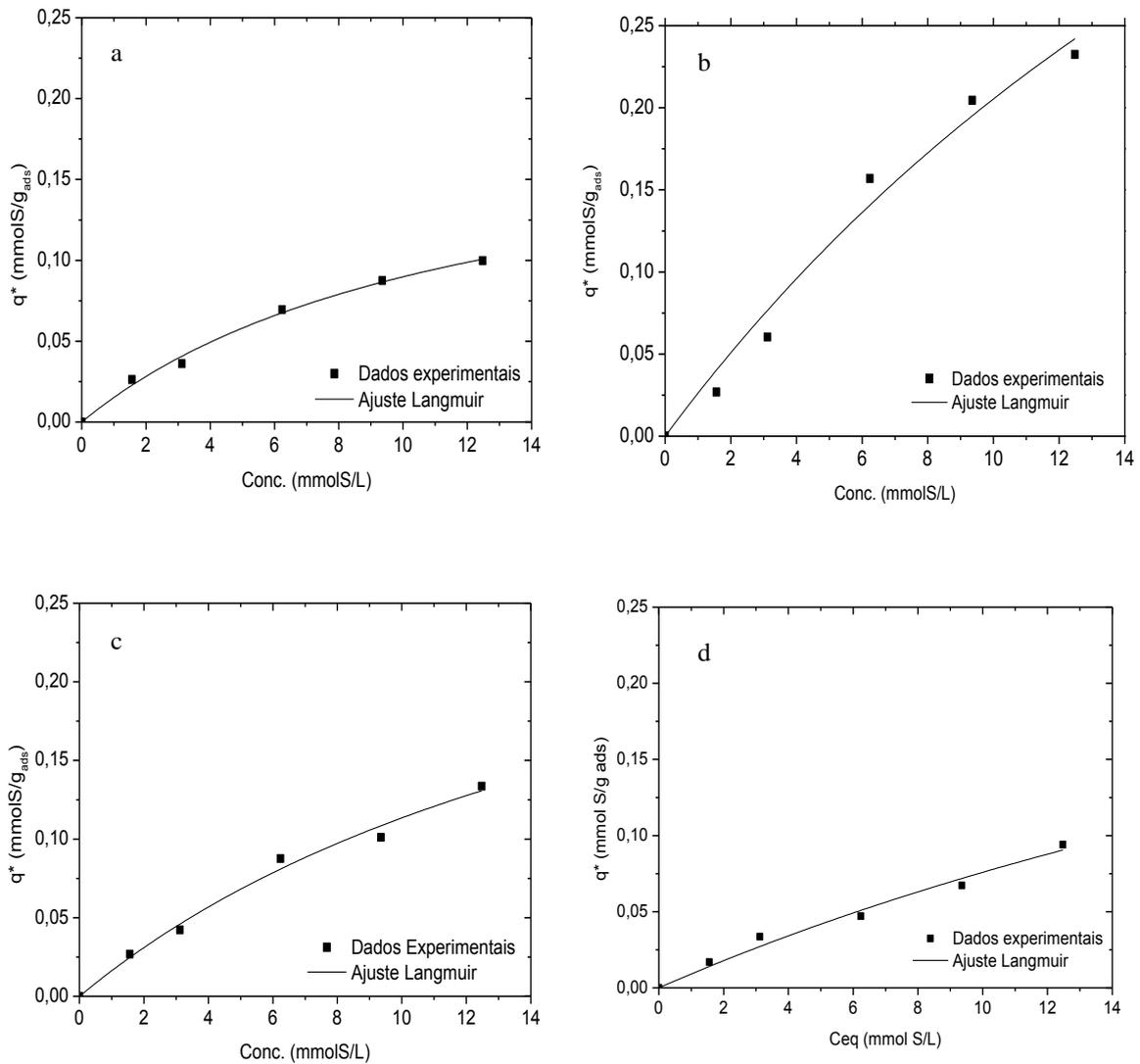


Figura 4.35: Isoterma de adsorção de sulfurados presente na gasolina em (a) GF45, (b) GF45/PdCl₂, (c) GF45/CuCl₂ e (d) GF45/AgCl a T= 30°C segundo isoterma de Langmuir.

A Tabela 4.8 a seguir sumariza os parâmetros ajustados de Langmuir para a adsorção de sulfurados totais sobre os carbonos ativados a diferentes temperaturas.

Tabela 4.8: Parâmetros ajustados de Langmuir para a adsorção de enxofre total em gasolina sobre os carbonos ativados a 30°C.

Gasolina					
Adsorvente	Temperatura (°C)	K ($b \cdot q_m$)	b (L/g)	q_m (mmol S/gads)	R ²
GF45	30	0,0137	0,0604	0,2268	0,9777
GF45/AgCl	30	0,0093	0,0330	0,1435	0,9626
GF45/CuCl ₂	30	0,0182	0,0615	0,2959	0,9911
GF45/PdCl ₂	30	0,0255	0,0255	1,0016	0,9757

Observa-se que o adsorvente GF45/AgCl apresenta uma menor capacidade máxima de adsorção no processo, como apresentada na breakthrough da Figura 4.31. Após a impregnação do material GF45 com PdCl₂ a capacidade máxima de adsorção q_m se eleva significativamente, em torno de 5 vezes frente ao material sem impregnação, 8 vezes frente ao material impregnado com prata e 4 vezes frente ao material impregnado com cobre, em virtude da complexação- π entre os orbitais desocupados do metal de transição e os elétrons livres do átomo de enxofre presente nos componentes sulfurados da gasolina, dando origem assim, a capacidades adsorptivas mais elevadas. Os resultados mostram ajustes do modelo ($R^2 > 0,963$), indicando um ajuste satisfatório do modelo de Langmuir aos dados experimentais.

Outro fato importante observado na Tabela 4.8, quando comparada à Tabela 4.6, diz respeito à redução da capacidade máxima adsorptiva dos materiais GF45, GF45/PdCl₂, GF45/AgCl e GF45/CuCl₂ obtida com solução sintética frente à solução de gasolina. Foi observada uma capacidade máxima de adsorção para a mistura sintética 700% superior à capacidade máxima de adsorção para a gasolina no GF45, bem como observado uma capacidade máxima de adsorção para a mistura sintética 130% superior à capacidade máxima de adsorção para a gasolina no material impregnado com paládio e ainda uma capacidade máxima de adsorção para a mistura sintética 500% superior à capacidade máxima de adsorção para a gasolina no material impregnado com cobre. Uma provável explicação para estes resultados está associada à competição por parte dos demais constituintes da gasolina (ex.: compostos aromáticos), aos sítios ativos do material adsorvente.

Wang *et al.* (2006) estudaram a dessulfurização por complexação- π com adsorventes impregnados com cobre e paládio em combustível de aviação (Jet fuel). Os ensaios também foram realizados em um sistema de adsorção em leito fixo e os valores de capacidade de adsorção encontrados foram de 0,032 mmol S/g para o carbono ativado impregnado com CuCl (CA/CuCl) com área superficial de 864m²/g e de 0,100 mmol S/g para o carbono ativado impregnado com PdCl₂ (CA/PdCl₂) com área superficial de 696m²/g. O presente estudo apresentou uma maior eficiência na remoção do sulfurado frente ao estudo reportado por Wang.

Wang *et al.* (2006), Baeza *et al.* (2008), Xue *et al.* (2005) e Tian *et al.* (2006) estudaram a competição entre compostos sulfurados e aromáticos, utilizando diferentes materiais adsorventes. Verifica-se, por sua vez, que na maioria dos casos o composto aromático é preferencialmente adsorvido. Tal fato leva em conta o tamanho da molécula sulfurada e a interação adsorbato-adsorvente, como uma vez explicado devido à π -complexação entre os orbitais desocupados do metal de transição e o componente sulfurado, seguindo a seguinte ordem de prioridade: DBT > 2-MBT > BT > T.

A Tabela 4.9 resume as capacidades de adsorção de enxofre reportadas na literatura, obtidas a partir do uso de soluções reais de combustíveis e/ou soluções sintéticas de compostos organossulfurados através de ensaios em leito fixo. Comparando os valores de q^* para o adsorvente carbono ativado usado no estudo de Salem (1994) com o carbono ativado utilizado no presente trabalho, na temperatura ambiente (30°C), observa-se uma expressiva diferença na capacidade de adsorção. Savavathi *et al.* (2009) utilizaram uma mistura contendo sulfurados, em que a concentração total de enxofre foi de 300 ppm S e também diesel na mesma faixa de concentração e obtiveram uma capacidade adsortiva de 0,088 e 0,026 mmolS/g_{ads}, respectivamente.

No presente estudo houve uma melhoria nessa capacidade de remoção de enxofre a partir da gasolina real de quase 740% ao utilizar o carbono impregnado com paládio e de 415% ao utilizar o carbono impregnado com cobre e ainda de 250% ao utilizar o carbono impregnado com prata, mesmo esse último tendo apresentado a menor capacidade adsortiva dentre os adsorventes estudados.

Tabela 4.9: Comparação capacidades de adsorção de enxofre reportadas na literatura, obtidas a partir do uso de soluções reais de combustíveis e/ou soluções sintéticas de compostos organossulfurados através de ensaios em leito fixo.

Adsorvente	Área Superficial - BET (m ² /g)	Diâmetro de Poro (nm)	T	Amostras	q* (mmol S/g _{ads})	Referência
Carbano Ativado	-	-	20°C	Nafta (500 ppm S)	0,027	Salem (1994)
Carbano Ativado	1106	-	25°C	**DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT (300 ppmS)	0,088	Selvavathi <i>et al.</i> (2009)
Carbano Ativado	1106	-	25°C	Diesel (300 ppmS)	0,026	Selvavathi <i>et al.</i> (2009)
Zeólita CeNa-Y	720	1,66	25°C	**BT (5 ppm S)	0,033	Xue <i>et al.</i> (2005)
SBA-15	566	3,31	25°C	**BT (50 ppm S)	0,003	Rodrigues, (2011)
SBA-15/PdCl ₂	420	3,16	25°C	Gasolina (50 ppm S)	0,021	Rodrigues, (2011)
Carbano Ativado	1843	2,86	25°C	Modelfuel (686 ppmS)	0,223	Kim <i>et al.</i> (2006)
SBA-15	901	5,87	25°C	*JP-5 (841 ppm S)	0,030	Wang <i>et al.</i> (2008)
SBA-15/CuCl ₂	411	5,42	25°C	*JP-5 (841 ppm S)	0,620	Wang <i>et al.</i> (2008)
SBA-15/PdCl ₂	358	5,09	25°C	*JP-5 (841 ppm S)	1,000	Wang <i>et al.</i> (2008)
GF45	1427	2,38	30°C	Gasolina (300 ppm S)	0,082	Este trabalho
GF45/PdCl ₂	1095	0,60	30°C	Gasolina (300 ppm S)	0,193	Este trabalho
GF45/CuCl ₂	1702	0,68	30°C	Gasolina (300 ppm S)	0,108	Este trabalho
GF45/AgCl	1445	0,68	30°C	Gasolina (300 ppm S)	0,066	Este trabalho

*JP-5 – Querosene de aviação; **BT – Benzotiofeno;

Salem (1994) utilizou em seu estudo uma amostra de nafta contendo 500ppmS e carbono ativado para a remoção do sulfurado, obtendo uma capacidade adsortiva de 0,027

mmolS/g_{ads}, enquanto no presente estudo, para uma solução de gasolina com 400ppmS foi possível obter uma capacidade de adsorção de 0,097 mmolS/g_{ads} para o material sem impregnação, 0,242 mmolS/g_{ads} para o material impregnado com paládio, 0,128 mmolS/g_{ads} para o material impregnado com cobre e 0,082 mmolS/g_{ads} para o material impregnado com prata.

Kim *et al.* (2006) utilizaram uma mistura sintética que continha 686 ppmS e um carbono ativado com área superficial de 1843m²/g, tendo obtido uma capacidade adsorptiva de 0,223 mmolS/g_{ads}. No presente estudo, utilizando o modelo de Langmuir para projeção dessa concentração de alimentação para os materiais utilizados, encontramos capacidades adsorptivas superiores, 0,353mmolS/g_{ads} para o material impregnado com paládio. Os principais processos de adsorção a nível industrial são baseados em interações de Van der Waals e interações eletrostáticas entre o adsorbato e o adsorvente. Com o uso de metais de transição do bloco *d* da tabela periódica, é possível formar ligações químicas do tipo complexação- π que são, geralmente, mais fortes do que as interações de Van der Waals.

4.4 Caracterização da gasolina por Cromatografia Gasosa (CG)

Frascos com soluções de gasolina comercial (10mL) foram colocadas em contato com os materiais adsorventes (200mg) por 24h. As mesmas foram analisadas no GCMS-QP2010 Plus no tempo inicial e após 24h de contato com os materiais, considerando ensaio de imersão. A Figura 4.36 apresenta o ensaio para caracterização da composição da gasolina comercial, no tempo inicial e após 24h.

De acordo com a Figura 4.36 (a), observa-se que, já nos instantes iniciais (1 minuto de contato entre o adsorvente e a solução), ocorre uma redução na coloração da gasolina para os frascos que tinha em contato os materiais adsorventes GF45, GF45/CuCl₂ e GF45/AgCl. Essa redução pode ser explicada pelo fato do carbono ativado ser um ótimo material de remoção de impurezas e corantes, sendo até mesmo utilizado em tratamento de águas para remoção da cor. Os carbonos ativados têm sido estudados para aplicações de tratamento de água (Sublet *et al.*, 2003; Phan *et al.*, 2006; Kim e Kang, 2007) e de efluentes para a retirada de compostos

orgânicos e corantes (Lesage *et al.*, 2007), limpeza de gases emitidos contendo compostos orgânicos voláteis (especialmente solventes que podem ser recuperados) (Kim *et al.*, 2006).

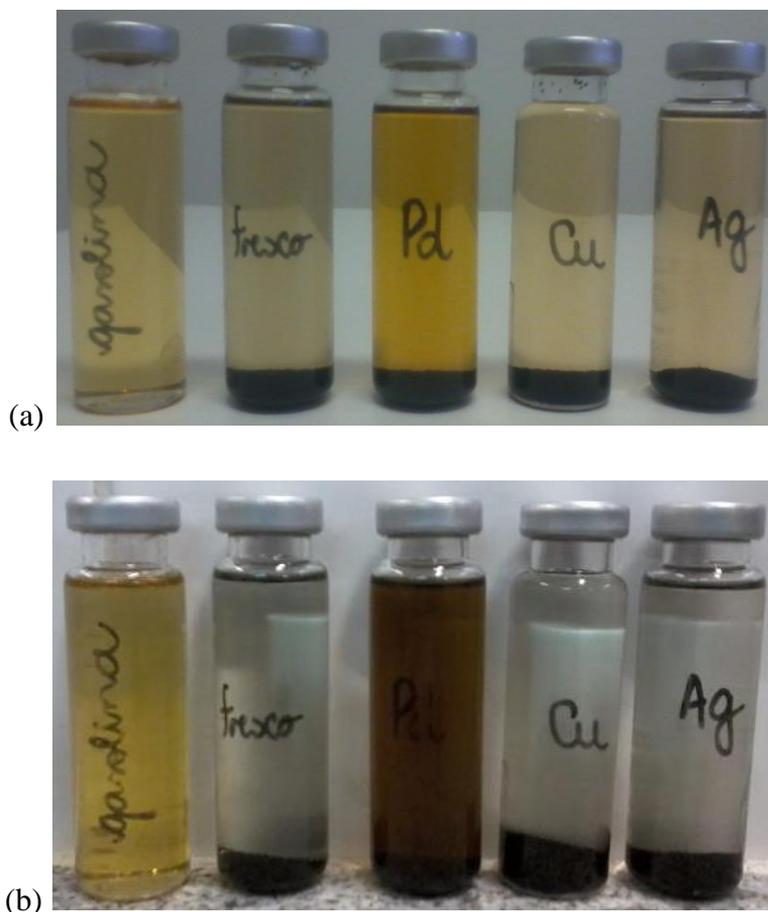


Figura 4.36: Ensaio de imersão realizado com gasolina em contato com os materiais adsorventes GF45, GF45/PdCl₂, GF45/CuCl₂ e GF45/AgCl (a) no tempo inicial (1 minuto de contato) e (b) após 24h de contato

Para o frasco que contém gasolina em contato com GF45/PdCl₂, observa-se um escurecimento da coloração. Após o contato de 24h, os frascos que contém os materiais GF45, GF45/CuCl₂ e GF45/AgCl exibem uma coloração bem mais clara como observado na Figura 4.37 (b) enquanto que o frasco que contém gasolina em contato com GF45/PdCl₂ se tornou ainda mais escuro. Uma possível explicação para tal fenômeno seria a lixiviação do metal de

paládio da superfície do carbono, pois este cloreto apresenta coloração marrom escuro na sua forma original, o que seria uma desvantagem em sua utilização, pois apesar de apresentar capacidade superior de adsorção, poderá perder seu componente ativo por lixiviação ao longo dos ciclos de adsorção/dessorção. As refinarias adicionam corantes a gasolina comercial com o intuito de diferenciar os tipos de gasolina comercializadas. Como esta etapa de adsorção seria uma etapa acoplada ao processo HDS, e posterior adição dos corantes, não haveria mudança quanto ao produto final na coloração desejada.

A partir de cada frasco apresentado na figura anterior, foi injetado 5 μ L de solução no cromatógrafo MSCG 2010 Plus sob condições descritas na Seção 3.3.8. As Tabelas a seguir apresentam a caracterização qualitativa da composição da gasolina (picos mais relevantes) no tempo inicial e após 24h de contato com os materiais adsorventes. Os perfis cromatográficos gerado das análises das amostras da gasolina comercial encontram-se no Apêndice A-2.

Os cromatogramas revelam picos bem definidos para a faixa de gasolina com tempos de retenção (t_R) variando de 1 até 10 minutos. A Tabela 4.10 apresenta a composição da gasolina comercial no tempo inicial (branco e em contato com os materiais adsorventes) e a Tabela 4.11 apresenta a composição da gasolina após 24h (branco e em contato com os materiais adsorventes). A partir do cromatograma pôde-se indentificar os picos de maiores intensidades e caracterizar a amostra quanto a sua composição qualitativa de substâncias.

Tabela 4.10: Teor de substâncias presente na gasolina comercial no tempo de contato inicial (branco e em contato com os materiais adsorventes), tempo inicial = 1 minuto em temperatura ambiente, analisadas por GCMS.

Tempo de retenção (min)	Substância	Gasolina	GF45	GF45/AgCl	GF45/CuCl ₂	GF45/PdCl ₂
		Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)
1,242	Butane, 1-isociano-	1,37	1,28	1,19	0,96	1,10
1,336	Butane, 2-methyl-	5,62	5,77	6,05	5,45	3,28
1,425	Pentane	5,14	5,37	5,23	4,79	5,16
1,467	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis-	2,49	2,66	2,73	2,53	2,72
1,642	Butane, 2,3-dimethyl-	6,44	6,70	6,78	6,33	7,15
1,725	Pentane, 3-methyl-	3,77	3,44	3,38	3,13	3,59
1,775	Hexane	4,77	4,80	4,85	4,12	5,19
1,798	3-methyl-2-pentene	3,04	3,04	2,79	3,02	2,97
1,889	Butane, 2,2,3-trimethyl-	2,18	2,32	2,49	2,21	2,50
1,943	Cyclopentane, methyl-	6,70	7,15	7,05	7,04	7,40
2,129	cis-3-Hexenyl iso-butyrate	1,85	2,00	1,98	1,96	2,06
2,224	Hexane, 2,4-dimethyl-	8,03	8,49	8,44	8,48	8,92
2,313	Hexane, 3-methyl-	3,65	3,99	3,95	3,94	4,11
2,436	Pentane, 2,2,4-trimethyl-	7,50	7,96	7,90	8,04	8,22
2,568	Heptane	2,72	2,88	2,83	2,97	3,02
2,623	3-methyl-2-hexene	1,49	1,44	1,42	1,46	1,46
2,875	Cyclohexane, methyl-	2,60	2,67	2,68	2,80	2,71
3,028	Cyclopentane, ethyl-	0,62	0,58	0,61	0,62	0,55
3,24	Pentane, 2,3,4-trimethyl-	2,77	2,83	2,80	3,01	2,93
3,317	Pentane, 2,3,3-trimethyl-	2,13	2,15	2,08	2,25	2,16
3,406	Hexane, 2,3-dimethyl-	1,95	1,94	1,92	2,11	2,03
3,495	Hexane, 2,5-dimethyl-	1,33	1,32	1,25	1,39	1,40
3,553	Toluene	3,58	3,79	3,75	3,84	3,85
3,631	Heptane, 3-methyl-	1,57	1,50	1,49	1,65	1,55
3,73	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-	0,93	0,91	0,85	0,92	0,86
3,788	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	0,64	0,59	0,61	0,70	0,67
3,912	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-	0,45	0,42	0,40	0,44	0,43
3,958	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-	0,51	0,46	0,45	0,50	0,45
4,13	Octane	1,40	1,44	1,13	1,17	1,48
4,248	Cyclohexane, 1,4-dimethyl-	0,51	0,48	0,47	0,52	0,49
4,354	Cyclohexene, 3,5-dimethyl-	0,24	0,23	0,22	0,24	0,23
4,437	Hexane, 2,3,3-trimethyl-	0,17	0,15	0,15	0,17	0,15
4,853	Cyclohexane, ethyl-	0,83	0,78	0,50	0,56	0,50
5,532	Ethylbenzene	0,80	0,73	0,74	0,73	0,75
5,588	Octane, 2-methyl-	0,55	0,50	0,46	0,62	0,51

5,727	o-Xylene	2,55	2,24	1,96	2,14	2,27
6,335	Benzene, 1,3-dimethyl-	0,68	0,62	0,66	0,71	0,69
8,038	Benzene, propyl-	0,27	0,22	0,21	0,25	0,22
8,271	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1,11	0,68	0,94	1,08	0,70
8,468	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	0,33	0,27	0,26	0,30	0,28
8,811	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	0,29	0,23	0,21	0,26	0,24
9,215	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	1,07	0,92	0,89	1,01	0,95
10,096	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	0,47	0,39	0,38	0,47	0,41

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.10, observa-se que houve claramente mudança na composição da gasolina comercial quando em contato com os materiais adsorventes, mesmo que num tempo muito curto de contato (1 minuto). Além da remoção do corante presente na gasolina como evidenciado pela Figura 4.32, observa-se também a mudança na composição das frações leves (butano), sendo maior a remoção deste composto pelo material GF45/PdCl₂, 3-metil-pentano, quando em contato com o material GF45/CuCl₂, o-xileno com maior remoção deste composto pelo material GF45/AgCl, e 3-etil-1-metil-benzeno, com maior remoção principalmente quando em contato com os materiais GF45 e GF45/PdCl₂.

Tabela 4.11: Teor de substâncias presente na gasolina comercial no após 24h (branco e em contato com os materiais adsorventes), em temperatura ambiente, analisadas por GCMS.

Tempo de retenção (min)	Substância	Gasolina	GF45	GF45/AgCl	GF45/CuCl ₂	GF45/PdCl ₂
		Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)	Teor (%)
1,242	Butane, 1-isociano-	1,33	1,10	1,07	1,06	1,09
1,336	Butane, 2-methyl-	6,27	6,01	3,19	3,28	3,37
1,425	Pentane	5,27	5,01	5,03	5,04	5,29
1,467	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis-	2,73	2,61	2,62	2,63	2,19
1,642	Butane, 2,3-dimethyl-	6,81	6,67	6,89	7,10	7,07
1,725	Pentane, 3-methyl-	3,52	3,37	3,47	3,59	4,24
1,775	Hexane	4,65	4,74	4,87	5,13	5,24
1,798	3-methyl-2-pentene	2,28	2,74	2,91	2,95	2,99
1,889	Butane, 2,2,3-trimethyl-	2,12	2,47	2,48	2,52	2,48
1,943	Cyclopentane, methyl-	7,32	6,97	7,28	7,39	7,25
2,129	cis-3-Hexenyl iso-butyrate	1,99	1,97	2,04	2,06	2,03
2,224	Hexane, 2,4-dimethyl-	8,62	8,39	8,74	8,89	8,81

2,313	Hexane, 3-methyl-	4,04	3,93	4,07	4,12	4,07
2,436	Pentane, 2,2,4-trimethyl-	8,00	7,86	8,20	8,27	8,18
2,568	Heptane	2,85	2,82	2,94	2,96	2,99
2,623	3-methyl-2-hexene	1,44	1,40	1,45	1,52	1,46
2,875	Cyclohexane, methyl-	2,59	2,70	2,83	2,84	2,72
3,028	Cyclopentane, ethyl-	0,55	0,61	0,64	0,54	0,56
3,24	Pentane, 2,3,4-trimethyl-	2,79	2,80	2,94	2,96	2,93
3,317	Pentane, 2,3,3-trimethyl-	2,09	2,12	2,20	2,20	2,17
3,406	Hexane, 2,3-dimethyl-	1,93	1,94	2,03	2,03	2,03
3,495	Hexane, 2,5-dimethyl-	1,24	1,28	1,32	1,30	1,40
3,553	Toluene	3,81	3,69	3,86	3,91	3,79
3,631	Heptane, 3-methyl-	1,50	1,51	1,58	1,58	1,54
3,73	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-	0,85	0,87	0,89	0,88	0,85
3,788	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	0,62	0,62	0,66	0,67	0,68
3,912	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-	0,44	0,41	0,42	0,45	0,43
3,958	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-	0,43	0,46	0,48	0,45	0,47
4,13	Octane	1,07	1,32	1,11	1,12	1,49
4,248	Cyclohexane, 1,4-dimethyl-	0,49	0,48	0,51	0,51	0,49
4,354	Cyclohexene, 3,5-dimethyl-	0,23	0,22	0,23	0,23	0,23
4,437	Hexane, 2,3,3-trimethyl-	0,16	0,15	0,16	0,16	0,16
4,853	Cyclohexane, ethyl-	0,88	0,89	0,54	0,53	0,51
5,532	Ethylbenzene	0,73	0,70	0,72	0,77	0,75
5,588	Octane, 2-methyl-	0,52	0,52	0,56	0,77	0,52
5,727	o-Xylene	2,32	2,16	2,26	2,07	2,27
6,335	Benzene, 1,3-dimethyl-	0,65	0,67	0,70	0,69	0,69
8,038	Benzene, propyl-	0,25	0,22	0,23	0,23	0,23
8,271	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1,03	0,96	1,01	1,01	0,70
8,468	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	0,31	0,27	0,28	0,29	0,29
8,811	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	0,24	0,22	0,23	0,24	0,24
9,215	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	0,99	0,92	0,95	0,97	0,97
10,096	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	0,44	0,39	0,41	0,42	0,42

Após 24 horas de contato da gasolina com os materiais adsorventes, com os dados apresentados na Tabela 4.11, observa-se que houve efetivamente mudança na composição da gasolina comercial, ou seja, remoção de alguns componentes presente na mesma. Como constatado visualmente, além da remoção do corante presente na gasolina evidenciado pela Figura 4.32 (b), houve remoção da substância 2-metil-butano em todos os materiais impregnado com metais e essa mudança representou um decréscimo em 50% do percentual apresentado na gasolina (branco). Novamente o 3-etil-1-metil-benzeno, houve significativa remoção do composto quando em contato com o material GF45/PdCl₂ em quase 30% da composição deste constituinte.

Como discutido anteriormente, na seção 4.3.3, a diminuição da capacidade de remoção de enxofre ao utilizar gasolina comercial é explicado pela competição dos próprios constituintes da gasolina e o corante que foi removido por completo pelos materiais adsorventes, como comprovado a partir da análise da composição da gasolina nessa seção.

Bhandari et al. (2006) estudaram a influência da diminuição da capacidade na remoção de enxofre frente ao combustível contendo 3 diferentes concentrações de aromáticos (v/v) empregados. A primeira amostra continha 0,5% de benzeno numa solução modelo de 150ppmS, e a segunda e a terceira com 5 e 25% de benzeno numa solução modelo de 300ppmS. Os resultados observados indicaram que há uma redução drástica da capacidade quando se aumenta essa concentração de aromáticos. No caso de 0,5% de benzeno presente a capacidade de breakthrough foi de aproximadamente 112cm³/g quando comparado ao 400cm³/g observado na solução sem aromáticos. No caso da segunda amostra, com 5% de benzeno presente na solução modelo, essa capacidade cai para 8 cm³/g e para o percentual de 25% de benzeno presente na solução, praticamente não há capacidade para a dessulfurização e a curva de breakthrough saturava instantaneamente.

4.5 Seletividade dos materiais

É importante frisar que a literatura apontava os adsorventes impregnados com cobre e paládio como os melhores materiais adsorventes para remoção de enxofre. Nos ensaios utilizando baixas concentrações de enxofre, existe um melhor desempenho do GF45/CuCl₂, apresentado no comparativos entre as curvas de adsorção/dessorção, mas a análise da seletividade através do método demonstrado foi o primeiro resultado que apresentou uma grande discrepância entre os materiais utilizados. A Tabela 4.12 apresenta os valores de seletividade a 30°C numa concentração de 400 ppm S, segundo a Equação 3.3 da Seção 3.3.10.

Tabela 4.12: Seletividade dos materiais adsorventes utilizando a gasolina comercial frente a solução modelo de isoctano em benzotiofeno.

Adsorvente	Seletividade
GF45/PdCl ₂	0,25
GF45/CuCl ₂	0,13
GF45/AgCl	0,18
GF45	0,16

Em primeiro lugar, o adsorvente que tem a maior e melhor seletividade é o GF45/PdCl₂. Mais uma análise que confirma o bom desempenho desse material e sua boa empregabilidade para remoção de enxofre ao ser impregnado em carbono ativado, apesar de sua área superficial ser a menor dentre os materiais impregnados com metais.

A seletividade do GF45/PdCl₂ apresentou uma melhora de 50% frente ao GF45. A cada quatro moléculas adsorvidas pela superfície, uma teria enxofre em sua composição. Em segundo lugar, o único adsorvente que possui uma seletividade inferior ao carbono ativado sem impregnação é o GF45/CuCl₂. Sua seletividade é quase duas vezes menor que a seletividade do GF45/PdCl₂ e apesar de experimentalmente o GF45/AgCl ter se mostrado com capacidade de remoção inferior a este último, em termos de seletividade podemos adotá-lo como mais eficaz do que o GF45/CuCl₂.

4.6 Calor de Adsorção

A estimativa dos calores de adsorção (ΔH_{ads}) para os adsorventes estudados foi realizada a partir da constante de Henry da adsorção, a qual foi obtida a partir da forma virial da isoterma de Gibbs, e utilizando a equação de van'tHoff na sua forma logarítmica descrita segundo a metodologia na Seção 3.3.4. A Figura 4.37 apresenta o calor de adsorção aparente como sendo a inclinação da reta ($-\Delta U_{ap}/R$) gerada a partir do gráfico de $\ln(K)$ em função de $(1/T)$. Os valores utilizados encontram-se na Tabela 4.13 a seguir.

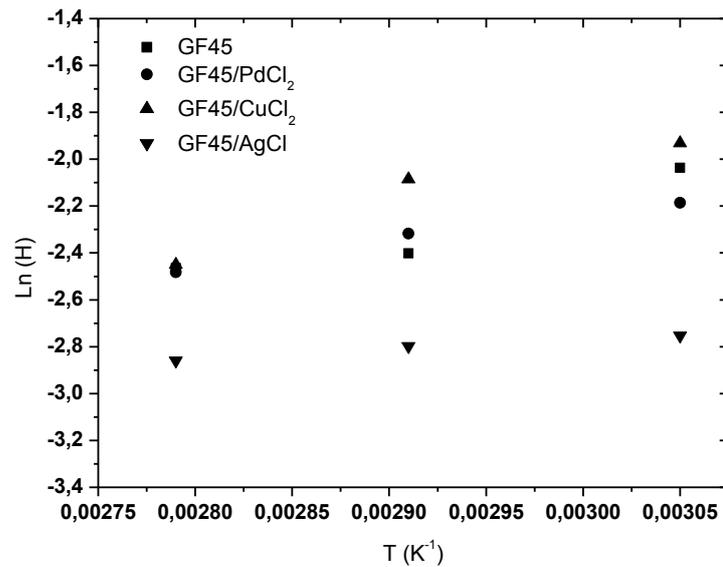


Figura 4.37: Gráfico $\ln K$ versus $1/T$ para cálculo do calor de adsorção do benzotiofeno (BT) sobre os materiais utilizados sem impregnação e impregnado com metais.

Tabela 4.13: Parâmetro da isoterma de Langmuir em cada material adsorvente utilizado para o cálculo do calor ou entalpia de adsorção.

Benzotiofeno				
Adsorvente	Temperatura (K)	1/T (1/K)	a (b*q _m)	ln a
GF45	303,15	0,0033	0,1305	-2,0362
	318,15	0,0031	0,0905	-2,4021
	333,15	0,0030	0,0851	-2,4644
GF45/AgCl	303,15	0,0033	0,0637	-2,7536
	318,15	0,0031	0,0609	-2,7985
	333,15	0,0030	0,0573	-2,8593
GF45/CuCl ₂	303,15	0,0033	0,1450	-1,9312
	318,15	0,0031	0,1244	-2,0846
	333,15	0,0030	0,0863	-2,4497
GF45/PdCl ₂	303,15	0,0033	0,1123	-2,1862
	318,15	0,0031	0,0985	-2,3180
	333,15	0,0030	0,0835	-2,4824

O calor de adsorção do benzotiofeno nos adsorventes estudados pôde ser obtido considerando a metodologia descrita na Seção 3.3.11 deste trabalho. Sabendo que:

$$-\Delta H_{\text{ads}} = \Delta U_{\text{ap}} - RT + \Delta H_{\text{iso}}$$

e que a inclinação da reta é igual à expressão $\Delta U_{\text{ap}}/R$; considerando $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ e $\Delta H_{\text{iso}} = 18300 \text{ J/mol}$, temos que os valores dos calores de adsorção podem então ser apresentados, para cada material utilizado, na Tabela 4.14 a seguir.

Tabela 4.14: Calor de adsorção dos materiais adsorventes em soluções de benzotiofeno.

Adsorvente	Temperatura (K)	ΔU_{ap} (kJ/mol)	ΔH_{ads} (kJ/mol)
GF45	303,15	13,91	-29,68
	318,15	13,91	-29,56
	333,15	13,91	-29,44
GF45/AgCl	303,15	3,36	-19,13
	318,15	3,36	-19,01
	333,15	3,36	-19,00
GF45/CuCl ₂	303,15	16,37	-32,14
	318,15	16,37	-32,02
	333,15	16,37	-31,90
GF45/PdCl ₂	303,15	9,43	-25,21
	318,15	9,43	-25,08
	333,15	9,43	-24,96

Segundo Crittenden e Thomas (1998), a adsorção física é normalmente caracterizada pela liberação de calor entre 10 e 40 kJ/mol. Logo, de acordo com o valor obtido para o calor de adsorção do benzotiofeno (BT) nos materiais sem impregnação e impregnado, é possível afirmar o evidente predomínio da adsorção física ou fisissorção. Neste processo (adsorção física ou fisissorção) o adsorbato é mantido na superfície por forças relativamente fracas, chamadas forças de van der Waals, e camadas múltiplas podem se formar com aproximadamente o mesmo calor de adsorção. Assim, a fisissorção se caracteriza por um baixo grau de interação entre o adsorvido e o suporte (as forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals), e o equilíbrio é atingido rapidamente e é reversível (Rodrigues, 2011).

O calor de adsorção gerado pela adsorção em carbono ativado GF45 foi maior do que outros materiais reportados na literatura (Rodrigues, 2011; Rocha, 2010; Ng *et al*, 2005), este fato complementa a baixa regenerabilidade do material, portanto, uma energia de interação maior entre o adsorvente e o adsorbato, que explica o valor levemente mais alto da energia de adsorção frente aos demais materiais apresentados.

4.7 Estimativa do parâmetro k_p

A partir do modelo proposto no Capítulo 2, na Seção 2.5.3, e utilizando-se de uma rotina do software gPROMS, foi estimado o valor do parâmetro k_p (coeficiente de transferência de massa) por ajuste dos dados experimentais das curvas de breakthrough monocomponentes às curvas simuladas. A rotina do software gPROMS para simulação dos dados com toda modelagem implementada está apresentada no Apêndice A-3 e os valores estimados de k_p foram de, aproximadamente, $0,19\text{min}^{-1}$, com variação para até $0,019\text{min}^{-1}$ nas menores concentrações avaliadas, tanto para as misturas modelo (BT em isoctano) quanto para a gasolina comercial. Como esperado, k_p aumenta com o aumento da temperatura, a partir dos valores obtidos e segue uma linearidade de acordo com a lei de Arrhenius. Com relação a concentração inicial foi observado que existe uma influência da mesma no valor estimado de k_p . Era necessário, para ajuste aos dados experimentais, diminuir o valor quando simulações eram avaliadas nas menores concentrações, com valores até 10% menores do valor ajustados para as demais concentrações.

As Figuras 4.38 a 4.41 apresentam as curvas simuladas obtidas para a mistura modelo (BT em isoctano) e gasolina comercial em todos os materiais estudados numa concentração de 300ppmS em cada temperatura estudada o valor de k_p , estimado pelo modelo utilizando o gPROMS, como sendo de 0,019 a $0,19\text{min}^{-1}$. Utilizaram-se os valores das constantes K e b das isothermas de Langmuir apresentadas nas Tabelas 4.7 e 4.8. Todas as curvas simuladas nas demais concentrações de todos os materiais estudados encontram-se reportadas no Anexo A-4.

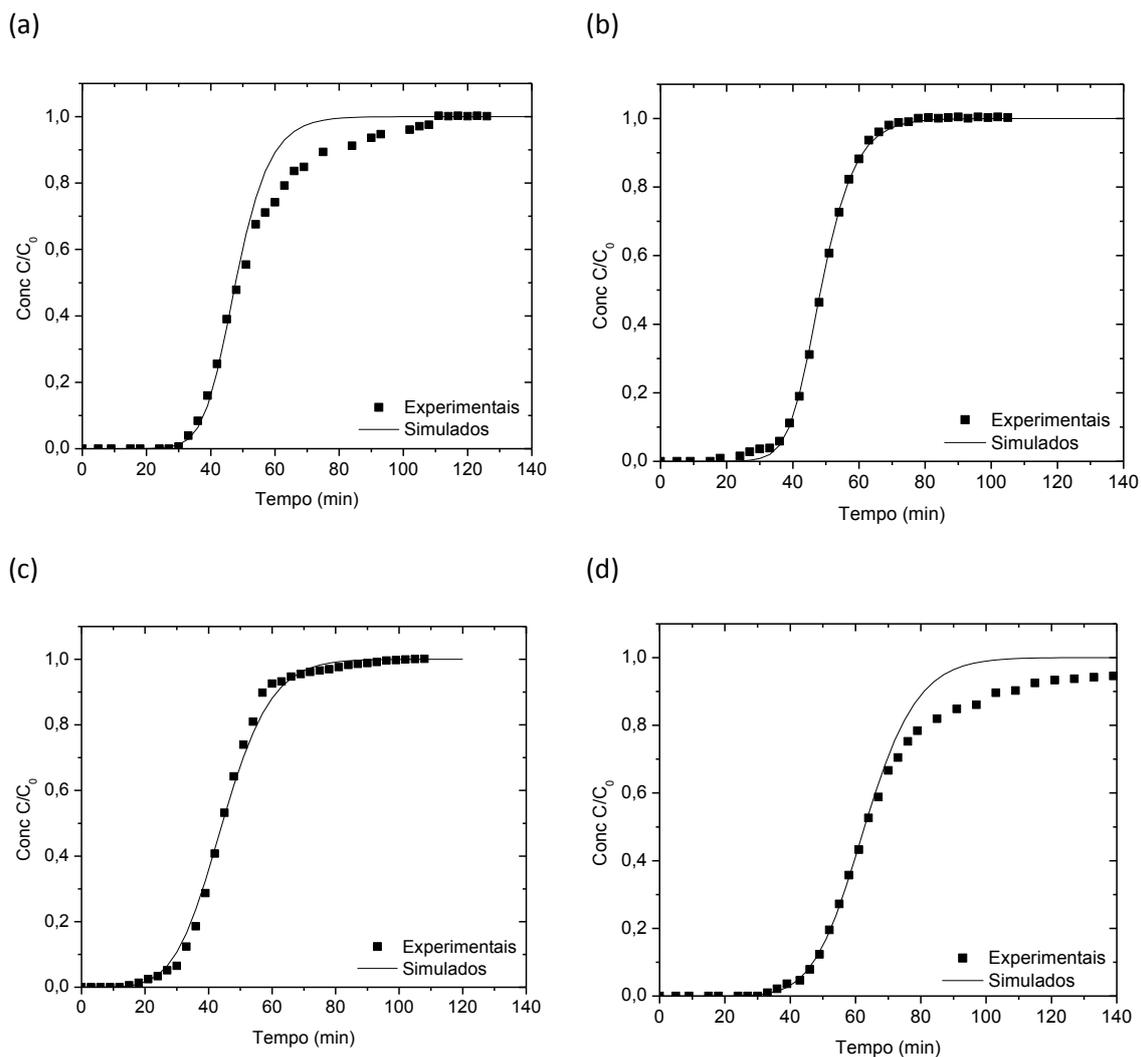


Figura 4.38: Curvas de *breakthrough* da solução modelo a 300ppm S na temperatura de 30°C nos materiais adsorventes (a) GF45, (b) GF45/CuCl₂, (c) GF45/AgCl e (d) GF45/PdCl₂. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,019 \text{ min}^{-1}$).

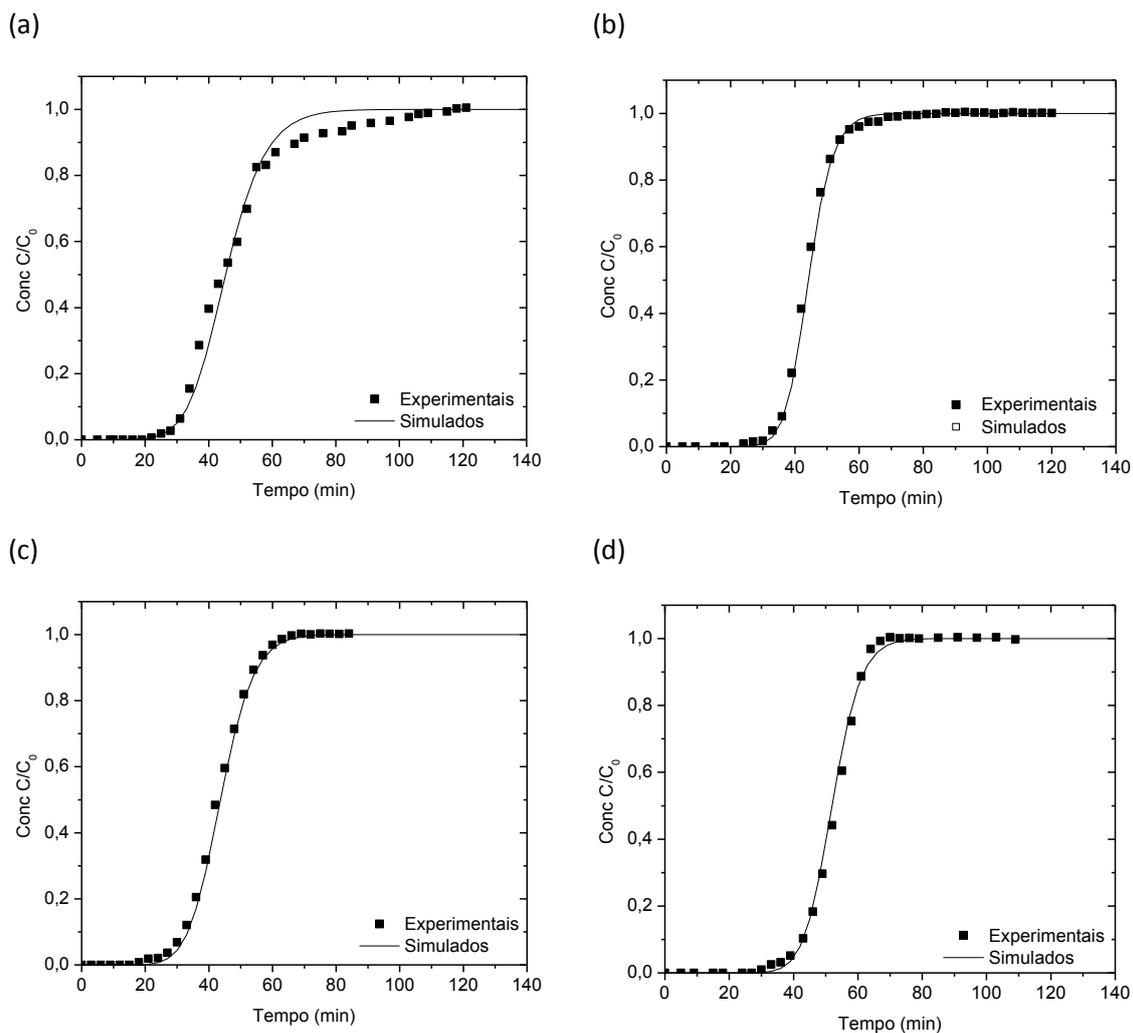


Figura 4.39: Curvas de *breakthrough* da solução modelo a 300ppm S na temperatura de 45°C nos materiais adsorventes (a) GF45, (b) GF45/CuCl₂, (c) GF45/AgCl e (d) GF45/PdCl₂. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,1 \text{ min}^{-1}$).

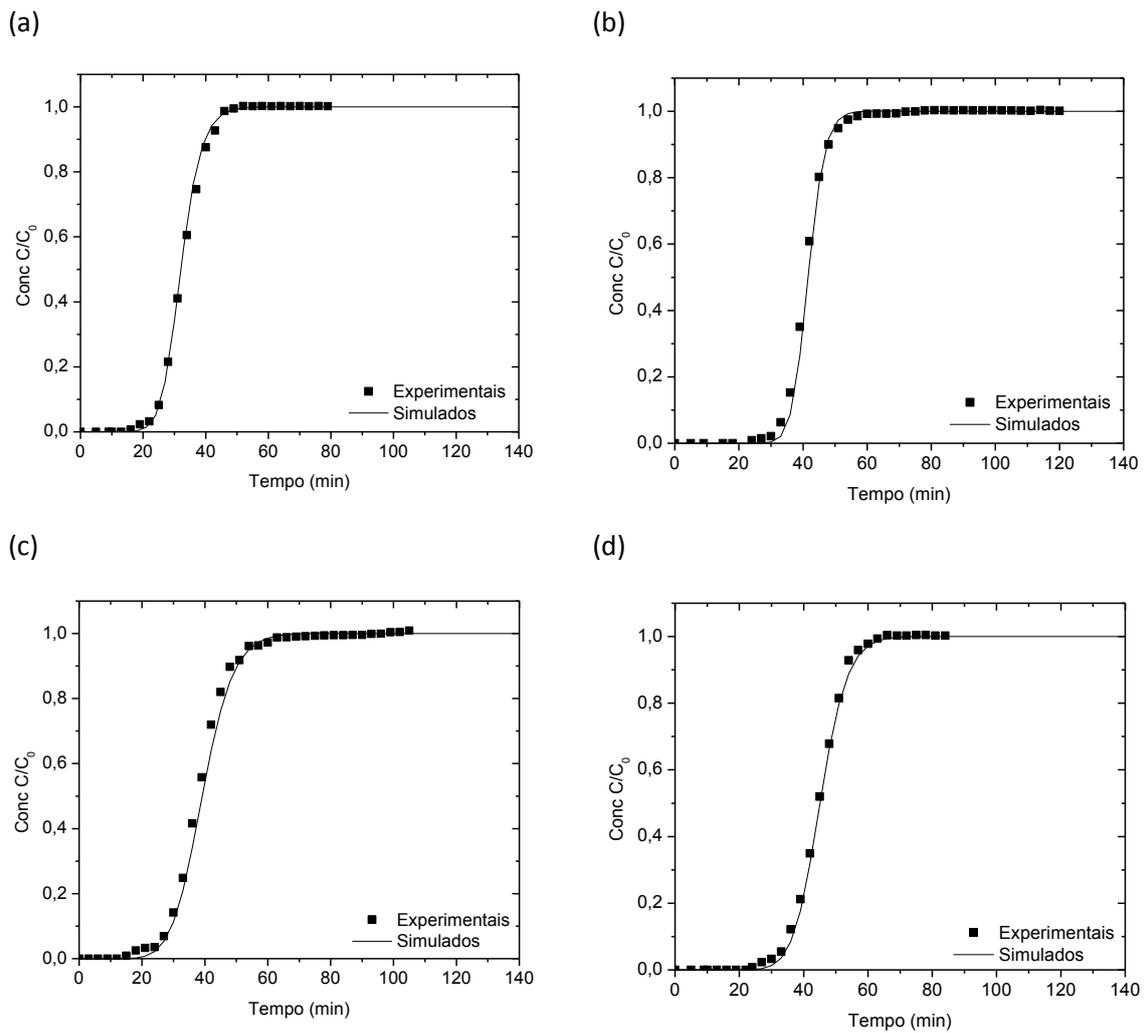


Figura 4.40 - Curvas de *breakthrough* da solução modelo a 300ppm S na temperatura de 60°C nos materiais adsorventes (a) GF45, (b) GF45/CuCl₂, (c) GF45/AgCl e (d) GF45/PdCl₂. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,19 \text{ min}^{-1}$).

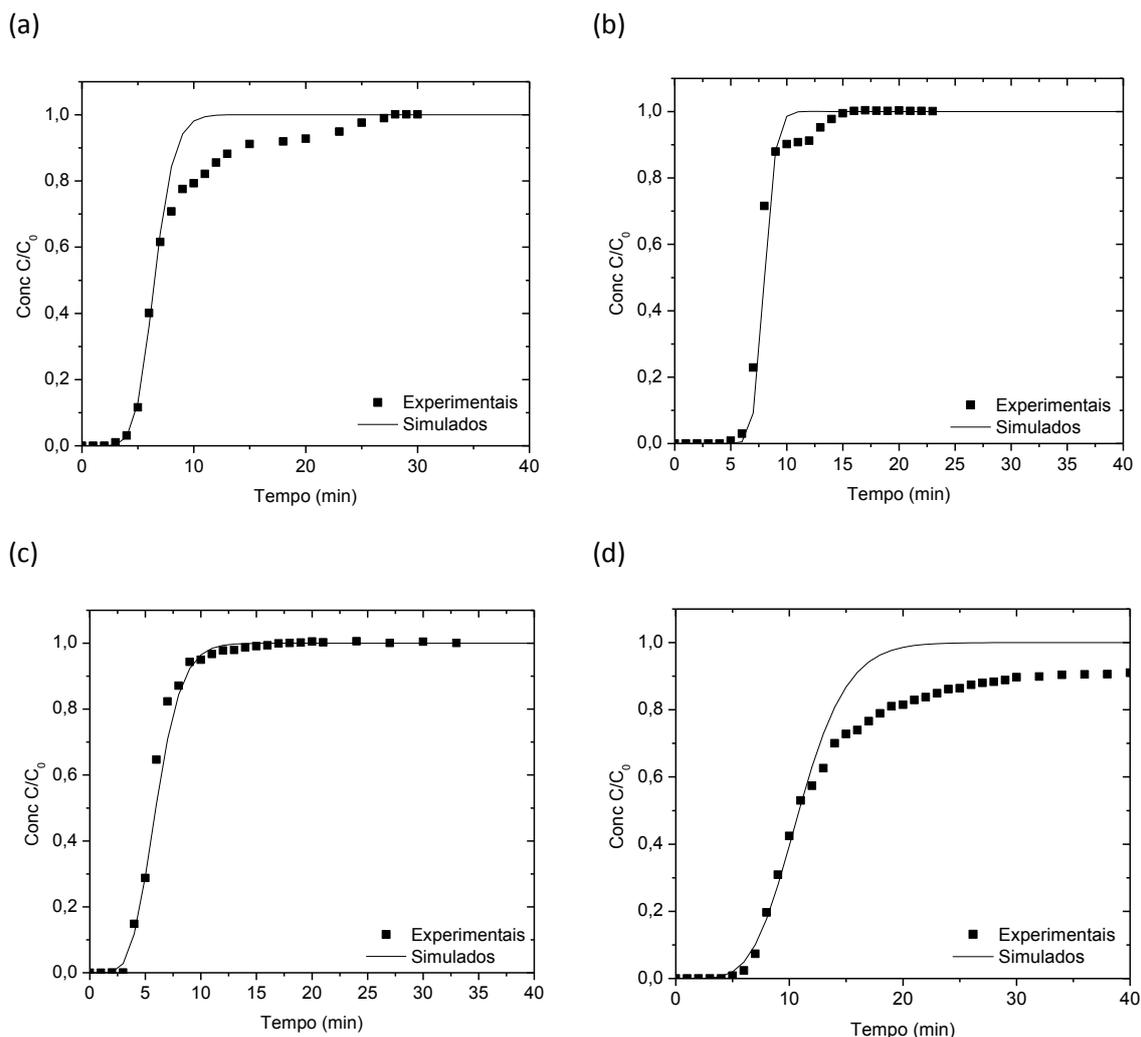


Figura 4.41: Curvas de *breakthrough* da gasolina a 300ppm S na temperatura de 30°C nos materiais adsorventes (a) GF45, (b) GF45/CuCl₂, (c) GF45/AgCl e (d) GF45/PdCl₂. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,019 \text{ min}^{-1}$).

As curvas obtidas computacionalmente nesse trabalho previram razoavelmente bem os dados experimentais. Vimos que, o ajuste computacional de k_p foi um valor que definiu muito bem, em todas as temperaturas, as breakthroughs experimentais. Algumas curvas simuladas ajustaram até o ponto em que $C/C_0 = 0,5$, indicando um ponto de saturação mais rápido do que o valor obtido experimentalmente. O coeficiente de transferência de massa no diz o quão mais próximo da idealidade está o processo e, a partir das figuras anteriores, podemos indicar que

este parâmetro varia com a quantidade adsorvida, já que o mesmo se apresentou aproximadamente constante ao variarmos a temperatura.

5

Conclusões

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões gerais da pesquisa desenvolvida e as sugestões para trabalhos futuros.

Neste trabalho, foi estudado o processo de adsorção de sulfurados em materiais nanoporosos visando à redução do teor destes compostos em amostras comerciais de combustíveis na faixa da gasolina.

As metodologias experimentais e a modelagem do processo descrita nesta dissertação são importantes ferramentas para estudos de novos materiais adsorventes, estudo de ampliação de escala e de viabilidade de processos de adsorção.

As características texturais como a área superficial específica, volume de microporos e tamanho médio de poros foram determinadas para todos os materiais. A partir da isoterma de N_2 a 77K observou-se um aumento nos parâmetros de área superficial e volume de poros ao se realizar uma das primeiras etapas de impregnação que é submeter o carbono ativado a uma condição ácida (1M HCl), permitindo assim novas aberturas de canais ou desobstrução de poros a esse material carbonoso Gf45_{branco}. Foi observado também uma redução nos parâmetros de área superficial e volume de poros ao se realizar a impregnação dos metais no material microporoso adsorvente, porém, mesmo com essa redução, o material impregnado com cobre exibiu uma área superficial superior ao seu precursor inicial (GF45).

O método de impregnação foi, perante os resultados obtidos, satisfatório. O emprego do gás nitrogênio, em vez do gás nobre hélio (como reportado por Yang, 2007), para secagem e ativação dos adsorventes é fator preponderante economicamente e pode ter contribuído diretamente nos resultados obtidos, inclusive na própria caracterização dos adsorventes, já que houve uma maximização dos parâmetros ao submeter os materiais a uma condição ácida que faz parte da impregnação úmida. Os adsorventes impregnados com metais apresentaram uma sensível evolução nos resultados quando comparados com o carbono ativado sem impregnação, principalmente quanto à capacidade adsortiva máxima.

Na literatura, é possível encontrar diversos estudos indicando excelentes resultados à impregnação do carbono ativado com cobre. Todavia, o adsorvente com paládio apresentou-se de forma surpreendente, sendo o melhor entre todos. Os resultados do carbono ativado com paládio são bem mais homogêneos, e a seletividade do mesmo se destaca frente aos demais. Porém, deve ser levado em conta os custos inerentes ao se adotar o mesmo em utilização industrial já que o paládio é um composto de custo elevado, ficando a estudos futuros um acompanhamento econômico para a viabilidade industrial do mesmo. Uma outra desvantagem

apresentada frente ao material impregnado com paládio é que o mesmo apresentou lixiviação do metal durante o ensaio de imersão utilizando gasolina comercial e este fator pode também minimizar a quantidade de sítios ativos ao ciclo dos processos de adsorção/dessorção em unidades industriais.

As isotermas aparente de adsorção de benzotiofeno em todos os materiais utilizados apresentaram um comportamento não-linear, sendo bem ajustadas pelo modelo de Langmuir na faixa de concentração estudada. Os carbonos ativados apresentaram capacidades máxima de adsorção de sulfurados de 1,08 mmolS/g_{ads} para o carbono ativado sem impregnação, 2,37 mmolS/g_{ads} para o carbono ativado GF45/AgCl, 2,01 mmolS/g_{ads} para o carbono ativado GF45/CuCl₂ e 2,71 mmolS/g_{ads} para o carbono ativado GF45/PdCl₂, respectivamente, numa temperatura de 30°C.

Verificou-se também que a capacidade de adsorção de benzotiofeno pelo CA GF45/PdCl₂ é bem superior aos demais materiais, uma vez explicado devido a π -complexação entre os orbitais desocupados do metal de transição e o componente sulfurado, seguindo a seguinte ordem de prioridade: DBT > 2-MBT > BT > T.

Para estudar melhor o fenômeno da adsorção de compostos sulfurados com os carbonos ativados, foram realizados também experimentos com misturas reais de gasolina/iso-octano a 30°C. Quando comparadas as capacidades de adsorção de sulfurados de uma solução real de gasolina e de uma solução sintética de benzotiofeno, o material GF45/PdCl₂ apresentou-se novamente mais seletivo que os demais materiais, mesmo apresentando um comportamento de rápida saturação explicado pela presença de outros componentes competidores pelos sítios de adsorção, diminuindo sua eficácia na remoção de sulfurados. Essa competição foi comprovada através de análises da composição da gasolina por cromatografia gasosa e foi verificado que hidrocarbonetos leves, como da faixa de butanos, e compostos aromáticos, como os benzênicos, são seletivamente adsorvidos pelos materiais carbonosos, além do corante presente na gasolina, como visualizado na figura da seção 4.4.

Foi possível avaliar a redução da capacidade do leito e a regenerabilidade dos materiais realizando experimentos de adsorção e dessorção e avaliando as áreas obtidas em cada experimento. Os carbonos ativados sem impregnação e impregnados não apresentaram boa regenerabilidade em experimentos utilizando soluções sintéticas de benzotiofeno em iso-

octano, porém, essa condição melhorou a performance quando foram avaliadas em experimentos que utilizaram solução real de gasolina a 200ppm, evidenciando assim, um bom material para remoção dos sulfurados presentes na gasolina real.

Como sugestão, deve-se investigar o método de impregnação e tentar aperfeiçoar ainda mais o adsorvente impregnado com paládio, principalmente quanto ao coeficiente de transferência de massa. Com relação a este parâmetro, kp , um modelo simples, implementado no solver do gPROMS, foi capaz de estimar com bom ajuste aos dados experimentais as curvas de breakthrough do sulfurado presente tanto na mistura modelo como na gasolina comercial sob diferentes condições de concentração e em diferentes temperaturas, com o objetivo de projetar e avaliar a melhor condição de operação em escala industrial.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Outros metais de transição são sugeridos em trabalhos futuros para impregnar o carbono ativado e avaliar sua capacidade de remoção, inclusive materiais de menor baixo custo como o ferro. Além disso, a partir do código computacional implementado no gPROMS pode ser utilizado para simular a performance dos adsorventes com dimensionamento a nível industrial. O processo de adsorção não se demonstra pronto para substituir a hidrodessulfurização, visto que o comportamento em escala industrial ainda não foi completamente estabelecido. Por isso, a simulação computacional é de extrema importância. Contudo, a adsorção já se mostra preparada, através de vários trabalhos, para ser utilizada em conjunto com o hidrotreamento, porque não existe a necessidade de substituição de processos para a visão industrial, e sim, de redução de custos.

6

Referências Bibliográficas

Neste capítulo serão apresentadas as referências bibliográficas utilizadas no presente estudo.

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

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.

ANP – <http://www.anp.gov.br>, acessado em 30/12/2013.

BABICH, I. V. and MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization 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 zirconia. *Catalysis Communications*, 9, 751–755, 2008.

BHANDARI, V. M., KO, C. H., PARK, J. G., HAN, S. S., CHO, S. H., KIM, J.N., Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites, Separation Process Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-343, Republic of Korea, 2006.

BRETSCHNEIDER; BORIS; KURFURST; JIRI. *Air Pollution control technology* Amsterdam: Elsevier, p. 296, 1987.

BUTT, J. B., *Reaction kinetics and reactor design*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1980.

CAO, B., SHEN, W., LIU, Y. Adsorption desulfurization of gasoline by silver loaded onto modified activated carbon. *Adsorption Sci. Technol.*, 26, p. 225-231, 2008.

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.

CAVALCANTE Jr., C.L.; *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*, Tese (Prof. Titular), Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: Departamento de Engenharia Química, 1998.

CERUTTI, M. L. M. N., *Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeolitas “Y” trocadas com cobre*. Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, 2007.

CETESB, *A evolução do teor de enxofre no óleo diesel e na gasolina – Legislação Brasileira (Boletim Informativo)*, 2010. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/gt_ar/evolucao_OD_GAS_OC.pdf Acessado em: 16/06/2011.

CHEN, H., WANG, Y., YANG, F.H., YANG, R.T. Desulfurization of high-sulfur jet fuel by mesoporous π -complexation adsorbents. *Chem. Eng. Sci.*, 64, p. 5240-5246, 2009.

- CHICA, A., STROHMAIER, K., IGLESIA, E. Adsorption, desorption, and conversion of thiophene on H-ZSM5. *Langmuir* 20, 10982–10991, 2004.
- CRITTENDEN, B., THOMAS, W. J. *Adsorption Technology & Design*, 1998;
- DUNNE, J. A., MARIWALA, R., RAO, M., SIRCAR, S., GORTE, R. J., MYERS, A. L., Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 1. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆ and Sf₆ on silicalite. *Langmuir*, 12, 5888-5895, 1996.
- FARAH, A.M. *Caracterização de Petróleo e Derivados- Parte I e II*, Petrobrás, Rio de Janeiro, 1999.
- DAUZACKER, E.R.; PALOMBO, F. Impactos das Futuras Especificação na Formulação da Gasolina Brasileira. *Bol. Técnico, Petrobras*, 46, 256-269, 2003.
- DENOME, S. A., OLSON, E. S., YOUNG, K. D. Identification and cloning of genes involved in specific desulfurization of dibenzothiophene by *Rhodococcus* sp. *Appl. Environ. Microbiol.* v. 59, p. 2387-2843, 1993.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2ª ed. v. 1. São Carlos: RiMa. 2005.
- DO, D. D., WANG, K., A new model for the description of adsorption kinetics in heterogeneous activated carbon. *Carbon*, 36, 1539-1554, 1998.
- ETEMADI, O., YEN, T.F. Surface characterization of adsorbents in ultrasound- assisted oxidative desulfurization process of fossil fuels. *J. Colloid Interface Sci.* 313, 18–25, 2007.
- FARAG, H. Selective adsorption of refractory sulfur species on active carbons and carbon based CoMo. *Catalyst.J. Colloid. Interf. Sci.*, 307, 1–8, 2007.
- FOUST, A. S. *et al.* *Princípios das Operações Unitárias*. Editora LTC, Rio de Janeiro – RJ, 2ª edição, 1982.
- GEANKOPLIS, C. J. *Transport Processes and Unit Operations*. Editora Allyn and Bacon, London, 1993.
- GREGG, S. J., SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press Publication, 2ª Edição, 1982.IRVINE, R.L. US Patent 5,730,860, 1998.
- GOMIDE, R. *Operações Unitárias*, vol. 3. Editora do Autor, São Paulo, 1980.
- GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F.; Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, *Química Nova*, 29, 6, 1226-1232, 2006.
- HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J.J.; LU, G.Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *J. Phys. Chem. B* 106 p. 10935-10943, 2002.

HAJI, S., ERKEY, C. Removal of dibenzothiophene from model diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 6933–6937, 2003.

HART DOWNSTREAM ENERGY SERVICES. Evolução da especificação do teor de enxofre. Disponível em: <http://www.hartenergyconferences.com>. Acessado em: 26/05/11.

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

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A.J.; YANG, R.T. Desulfurization of transportation fuels by adsorption. *Catal. Rev.* 46, 111–150, 2004.

HERNANDEZ-MALDONADO, A.J., STAMATIS, S.D., YANG, R.T., New sorbents for desulfurization of diesel fuels via π -complexation: layered beds and regeneration. *Industrial and Engineering Chemical Research* 43, 769–776, 2004^a

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

HIELSCHER, Dessulfurização oxidativa ultrassonicamente assistida (UAODS). Disponível em: http://www.hielscher.com/pt/oil_desulfurization_01.htm Acessado em: 12/01/2013.

HUANG, H. Y.; PADIN, J.; YANG, R. T. Comparison of π -Complexations of Ethylene and Carbon Monoxide and Cu⁺ and Ag⁺. *Ind. Eng. Chem. Res.*; 38; 2720; 1998.

HUANG, H. Y.; PADIN, J.; YANG, R. T. Anion and Cation Effects on Olefin Adsorption on Silver and Copper Halides: Ab Initio Effective Core Potential Study of π -complexation. *J. Phys. Chem. B*; 103; 3206; 1999.

INTERNATIONAL CHEMICAL SAFETY CARDS – www.cdc.gov, acessado 13/08/2010.

JARAYAMAN, A.; YANG, R. T.; MUNSON, C. L.; CHINN, D. Deactivation of π -Complexation Adsorbents by Hydrogen and Rejuvenation by Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*; 40; 4370; 2001.

JEEVANANDAM, P., KLABUNDE, K.J., TETZLER, S.H. Adsorption of thiophenes out of hydrocarbons using metal impregnated nanocrystalline aluminum oxide. *Microporous Mesoporous Mater.* 79, 101–110, 2005.

JEON, H.J., KO, C.H., KIM, S.H., KIM, J.N. Removal of refractory sulfur compounds in diesel using activated carbon with controlled porosity. *Energy Fuels* 23, 2537–2543, 2009.

JIANG, M., NG, F.T.T. Production of low sulfur diesel fuel via adsorption: an equilibrium and kinetic study on the adsorption of dibenzothiophene onto NaY zeolite. *Adsorption* 16, 549–558, 2010.

- JIANG, M.; NG, F.T.T. Adsorption of benzothiophene on Y zeolites investigated by infrared spectroscopy and flow calorimetry. *Catal. Today*, 116,530–536, 2006.
- KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI, M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M.; “Modeling fixed-bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements”. *Computers & Chemical Engineering*, 21, 641-660 (1997).
- 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.
- KALIES, G., ROCKMANN, R., DENOYEL, R. Calculation of immersion enthalpy data from adsorption isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science* 282, 327-334, 2005.
- KIM, J.; KANG, B.; “DBPs removal in GAC filter-adsorber”, *Buyeo Korea*, 323-953 (2007).
- KIM, K.J.; KANG, C.; YOU, Y.; CHUNG, M.; WOO, M.; JEONG, W.; PARK, N.; AHN, H., Adsorption–desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons. *Catalysis Today*, 111, 223-228, 2006.
- KIM, J. H., MA, X., ZHOUS, A., SONG, C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catalysis Today* 111, 74-83, 2006.
- KING, D. L.; FAZ, C. Desulfurization of Tier 2 Gasoline by Divalent Copper-Exchanged Zeolite Y. *Applied Catalysis A: Gen.* 311; 58 – 65; 2006.
- KING, D. L.; LI, L. Some Aspects of Copper-Exchanged Zeolite Y Chemistry in the Removal of Sulfur Components from Hydrocarbon Streams. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*; 50; 436 – 438; 2005.
- KING, C. J. Separation processes based on reversible chemical complexation, In *Handbook of Separation Process Technology*. Ed. R. W. Rousseau; John Wiley & Sons; New York; NY; 1987.
- 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.
- KO, C.H., PARK, J.G., PARK, J.C., SONG, H., HAN, S.S., KIM, J.N. Surface status and size influences of nickel nanoparticles on sulfur compound adsorption. *Appl. Surf. Sci.* 253, 5864–5867, 2007.
- KNAEBEL, K.S.; *Adsorbent Selection, Adsorption Research*, Dublin, Ohio, 1999.
- 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.

- KRUG, F.J. Métodos de decomposição de amostras; In: Workshop sobre preparo de amostras: VI. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. RS, 2006.
- LABORDE-BOUTET, C., JOLY, G., NICOLAOS, A., THOMAS, M., MAGNOUX, P. Selectivity of thiophene/toluene competitive adsorptions onto NaY and NaX zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 6758–6764, 2006.
- LANDAU, M. V., HERSKOWITZ, M., AGNIHOTRI, R., KEGERREIS, J. E. Ultradeep adsorption–desulfurization of gasoline with Ni/Al–SiO₂ material catalytically facilitated byethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 6904–6916, 2008.
- LANDAU, M. V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. *Catal. Today.* v. 36, p. 393-429, 1997.
- LARRUBIA, M. A.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A.; RAMÍREZ, J.; BUSCA, G.; FT-IR study of the adsorption of indole, carbazole, benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dibenzothiophene over solid adsorbents and catalysts. *Applied Catalysis A: General* 224, 167–178, 2002.
- LASZLO, K.; Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265, 32-39, 2005.
- LEE, S.W. *et al.*, Assessment of Fuel Sulphur Effects on Particulate Emissions from Fuel Oil Combustion Systems Under Accelerated Laboratory Conditions, CANMET Energy Technology Centre, Natural Resources Canada, Report CETC 02-09(CF), 2002.
- LESAGE, N.; SPERANDIO, M.; CABASSUD, C.; Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, 38, 102-109, 2007.
- LETTERMAN, R.D. *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies.* 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, v.1, 1999.
- 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; 512 – 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).
- LUNA, F. M. T., Estudos de adsorção de poliaromáticos em materiais nanoporosos. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia. Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2007.

- MA, X., SAKANISHI, K., MOCHIDA, I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 33 (2), p. 218-222, 1994.
- MA, X., SUN, L., SONG, C., A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. *Catalysis Today* 77, 107–116, 2002.
- MA, L.P., YANG, R.T. Selective adsorption of sulfur compounds: isotherms, heats and relationship between adsorption from vapor and liquid solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007), pp. 2760-2767
- MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; “Activated Carbon”, Ed. Elsevier Science, 2006.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 6^a ed., New York, Editora McGraw-Hill, 1114 p. 2001.
- MCKINLEY, S. G., ANGELICI, R. J., Deep desulfurization by selective adsorption of dibenzothiophenes on Ag+/SBA-15 and Ag+/SiO₂, *Chemical Communications*, 2620–2621. 2003.
- 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.
- MOOSAVI, E. S., DASTGHEIB, S. A., KARIMZADEH, R. Adsorption of thiophenic compounds from model diesel fuel using copper and nickel impregnated activated carbons”. *Energies*, 5, 4233-4250, 2012.
- NAIR, S., TATARCHUK, B.J. Supported silver adsorbents for selective removal of sulfur species from hydrocarbon fuels. *Fuel* 89, 3218–3225, 2010.
- NAMASIVAYAM C., KAVITHA D., *Dyes Pig.* 54, p. 47, 2002.
- NG, F.T.T.; RAHMAN, A.; OHASI, T.; JIANG, M. A study of the adsorption of thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry. *Appl. Catal. B Environ.* 56, 127–136, 2005.
- NUNTANG, S., PRASASSARAKICH, P., NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Comparative study on adsorptive removal of thiophenic sulfurs over Y and USY zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 7405–7413, 2008.
- OH M., PANTELIDES, C.C., A modelling and simulation language for combined lumped and distributed parameter systems. *Computers and Chemical Engineering*, 20, pp. 611--633, 1996.
- PADIN, J.; YANG, R.T.; New Sorbents for Olefin-Paraffin Separations by Adsorption via π -complexation: Synthesis and Effects of Substrates, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 2607, 2000.

PADIN, J.; YANG, R. T; MUNSON, C. L. New Sorbents for Olefin-Paraffin Separations and Olefin Purification for C4 Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*; 38; 3614; 1999.

PHAN, N.H; RIO, S.; FAUR, C.; COQ, L.L.; CLOIREC, P.; NGUYEN, T.H.; Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications, *Carbon*, 44, 2569-2577, 2006.

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.

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=450&id=188&option=com_content&task=view acessado em: 22/01/2013.

REGE, S. U.; PADIN, J.; R.; YANG, R. T. Olefin-Paraffin Separations by Adsorption: Equilibrium Separation by π -Complexation vs Kinetic Separation. *AIChE J.*; 44; 799; 1998.

RIAZI, M. R., NASIMI, N., ROOMI, Y. A. Estimation of sulfur content of petroleum products and crude oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 38, p. 4507-4512, 1999.

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, A. K. O. Adsorção de Moléculas sulfuradas Aromáticas em Adsorventes Mesoestruturados à Base de Sílica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2011.

RODRIGUES, A. E.; TONDEUR, D., *Percolation Processes: Theory and Applications*, NATO ASI Series E33, Sijthoff & Noordhoff Pub., 1981.

RODRIGUEZ-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., SANTEN, R. A. V., HUTSCHKA, F., HAFNER, J. A periodic DFT study of the isomerization of thiophenic derivatives catalyzed by acidic mordenite. *J. Catal.* v. 205, p. 388-397, 2002.

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

- SALEM, A. B. S. H. AND HAMID, H. S., Removal of sulfur compounds from naphtha solutions using solid adsorbents. *Chem. Eng. Technol.*, 20: 342–347, 1997.
- SAMOKHVALOV, A., DUIN, E.C., NAIR, S., TATARCHUK, B.J. Adsorption and desorption of dibenzothiophene on Ag-titania studied by the complementary temperature-programmed XPS and ESR. *Appl. Surf. Sci.*, 257, p. 3226-3232, 2011.
- SAMOKHVALOV, A., DUIN, E.C., NAIR, S., BOWMAN, M., DAVIS, Z., TATARCHUK, B.J. Study of the surface chemical reactions of thiophene with Ag/Titania by the complementary temperature-programmed electron spin resonance, temperature-programmed desorption, and X-ray photoelectron spectroscopy: adsorption, desorption, and sorbent regeneration mechanisms. *J. Phys. Chem. C* 114, 4075–4085, 2010.
- 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.
- SEREDYCH, M., BANDOSZ, T.J. Template-derived mesoporous carbons with highly dispersed transition metals as media for the reactive adsorption of dibenzothiophene. *Langmuir*, 23, p. 6033-6041, 2007.
- SEREDYCH, M., BANDOSZ, T.J. Investigation of the enhancing effects of sulfur and/or oxygen functional groups of nanoporous carbons on adsorption of dibenzothiophenes. *Carbon*, 49, p. 1216-1224, 2011.
- SEREDYCH, M., BANDOSZ, T.J. Enhancement in dibenzothiophene reactive adsorption from liquid fuel via incorporation of sulfur heteroatoms into the nanoporous carbon matrix. *ChemSusChem*, 4, p. 139-147, 2011.
- SCHMIDT, M., SIEBERT, W., BAGNALL, K. W. *The Chemistry of Sulphur, Selenium, Tellurium and Polonium*. Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, v. 15, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2000.
- SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Third edition, Marcel Dekker, New York, 1998.
- SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel and jet fuels. *Catal. Today*, 86, p. 211-263, 2003.

- SORIANO, R.; BAUTISTA, L.F.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Use of a diffusion model for mono and bicomponent anion-exchange of two isoenzymes of glucoamylase from *Aspergillus niger* in a Fixed Bed. *Biotechnology Prog.*, 19:1283-1291, 2003.
- SUBLET, R.; SIMONNOT, M.; BOIREAU, A.; SARDIN, M., Selection of an adsorbent for lead removal from drinking water by a point-of-use treatment device, *Water Research*, 37, 4904-4912, 2003.
- TALU, O., & A. L. MYERS, Rigorous Thermodynamic Treatment of Gas Adsorption, *AIChE J.*, 34, 1887-1988.
- TAKAHASHI, A.; YANG, R. T. New Adsorbents for Purification: Selective Removal of Aromatics. *AIChE J.*; 07; 48; 1457 – 1468; 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.
- TAKAHASHI, A.; YANG, R. T.; MUNSON, C. L.; CHINN, D. Cu(I)-Y Zeolite as a superior Adsorbent for Diene/Olefin Separation. *Langmuir*; 17; 8405; 2001.
- TAKAHASHI, A.; YANG, F. H.; YANG, R. T. Aromatics/Aliphatics Separation by Adsorption: New Sorbents for Selective Aromatics Adsorption by p-Complexation. *Ind. Eng. Chem. Res.*; 39; 3856; 2000.
- TIAN, F., WU, W., JIANG, Z., LIANG, C., YANG, Y., YING, P., SUN, X., CAI, T., LI, C. The study of thiophene adsorption onto La (III)-exchanged zeolite NaY by FT-IR spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 395-401, 2006.
- THOMAS, J.K.; GUNDA, K.; REHBEIN, P.; NG, F.T.T. Flow calorimetry and adsorption study of dibenzothiophene, quinoline and naphthalene over modified Y zeolites. *App. Catal. B Environ.*, 94, 225-233, 2010.
- TREYBAL, R.E. *Mass Transfer Operations*, 3rd Edition, McGraw-Hill, 1980.
- 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.
- VIARD, V., LAMELOISE, M.L., “Modelling Glucose-Fructose by Adsorption Chromatography on Ion Exchange Resins”, *Journal of Food Engineering*, 17, 29-48, 1992.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine green alga *Ulva reticulata* in a packed column. *Chemosphere*, 60:419-426. 2005.

- XIAOLIANG M., LU S., CHUNSHAN S. 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
- WANG, Y., YANG, R. T., HEINZEL, J. M. Desulfurization of jet fuel JP-5 by MCM-41 and SBA-15 supported cuprous oxide for fuel cell applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, p. 142-147, 2009.
- WANG, Y., YANG, R. T., HEINZEL, J. M. Desulfurization of jet fuel by π -complexation with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials. *Chem. Eng. Sci.*, 63, p. 356-365, 2008.
- WANG, Y., YANG, R. T., HEINZEL, J. M. Desulfurization of jet fuel by π -complexation adsorption with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials, *Chemical Engineering Science*, vol. 63, p. 356 – 365, 2008.
- 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
- WATSON, J.S. Separation methods for waste and environmental applications. New York, Marcel Dekker Inc., 600 p. 1999.
- YANG, H.Y., SOTHEN, R., CAHELA, D.R., TATARCHUK, B.J. Breakthrough Characteristics of reformat desulfurization using ZnO sorbents for logistic fuel cell power systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 10064–10070, 2008.
- YANG, Y.; LU, H.; YING, P.; JIANG, Z.; LI, C. Selective dibenzothiophene adsorption on modified activated carbons. *Carbon*, 25, 3042-3059, 2007.
- YANG, R. T., MA, L. Selective Adsorption of Sulfur Compounds: Isotherms, Heats, and Relationship between Adsorption from Vapor and Liquid Solution. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, 2760-2768, 2007.
- YANG R. T.; WANG, Y.; YANG F. H.; 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.

YANG, R.T., HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. YANG, F.H. Selective adsorption of organosulfur compounds from transportation fuels by π -complexation. *Sep. Sci. Technol.*, 39, p. 1717-1731, 2004.

YANG, R.T. “Adsorbents: Fundamentals and Applications”, 410 p., Wiley, New Jersey, 2003.

YANG, R.T., HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. YANG, F.H. “Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites under Ambient Conditions” *Science*, 301, 79-81, 2003.

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.



Anexos

Neste capítulo serão apresentadas curvas de calibração de soluções sintéticas de enxofre, perfis cromatográficos de análises da gasolina comercial em todos os adsorventes utilizados no estudo, código-fonte na sintaxe padrão do gPROMS Model Builder para o modelo da dinâmica em leito fixo e as curvas de breakthrough simuladas no gPROMS em todas as condições (concentração e temperatura) nos materiais adsorventes utilizados no presente estudo utilizando tanto a solução sintética e a gasolina comercial.

A.1 - Curva de calibração construída com soluções sintéticas de BT para quantificação de enxofre utilizada no equipamento ANTEK.

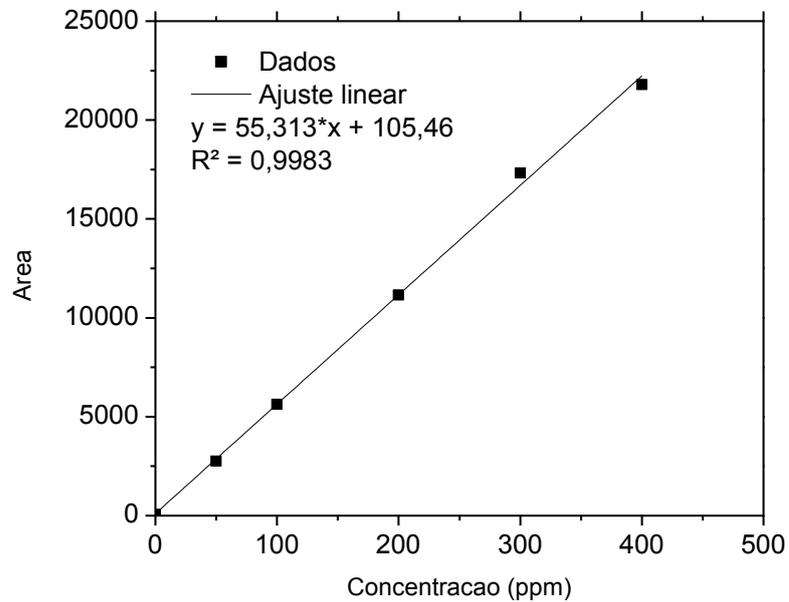


Figura A.1.1 – Curva de calibração (concentração versus área) utilizada no ANTEK para quantificação do teor de enxofre total presente na solução modelo e gasolina comercial.

A.2 – Perfis cromatográficos gerado a partir das análises das amostras da gasolina comercial no tempo inicial e após 24 horas de contato com os materiais adsorventes em experimento de imersão.

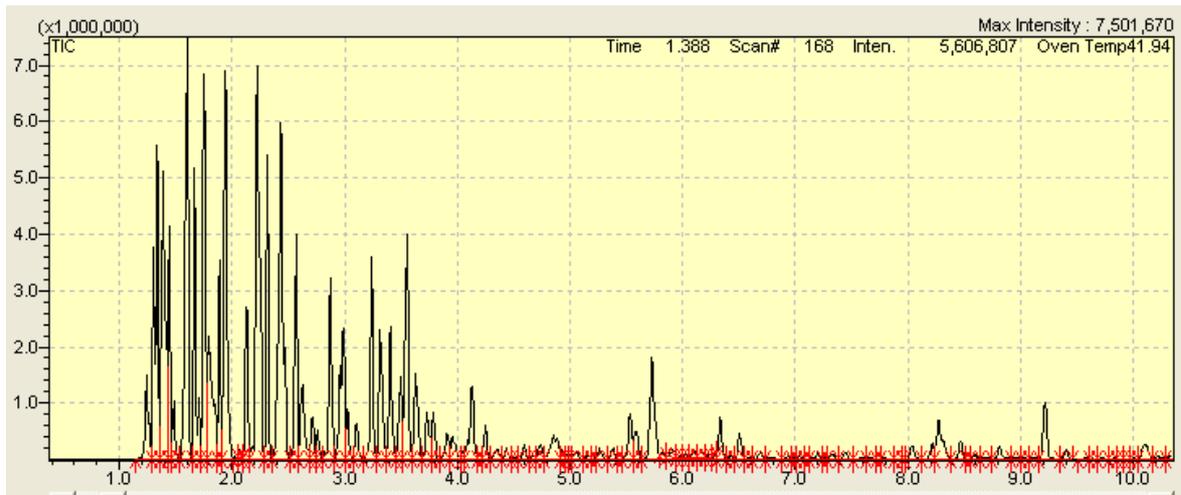


Figura A.2.1 – Composição da gasolina no tempo inicial de ensaio de imersão. Composição original sem contato com os materiais adsorventes, numa temperatura de 30°C.

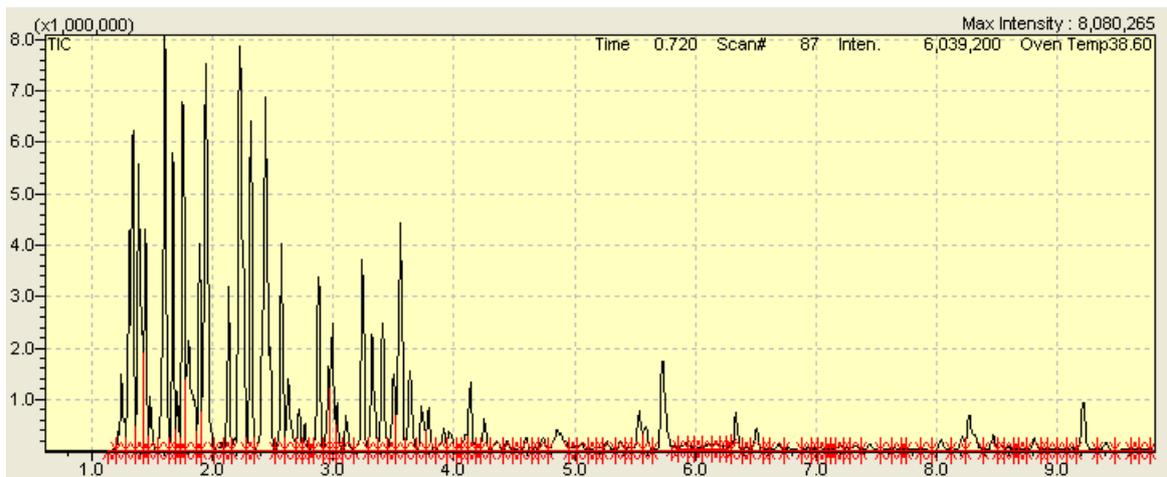


Figura A.2.2 – Composição da gasolina após 24 horas de ensaio de imersão. Composição original sem contato com os materiais adsorventes, numa temperatura de 30°C.

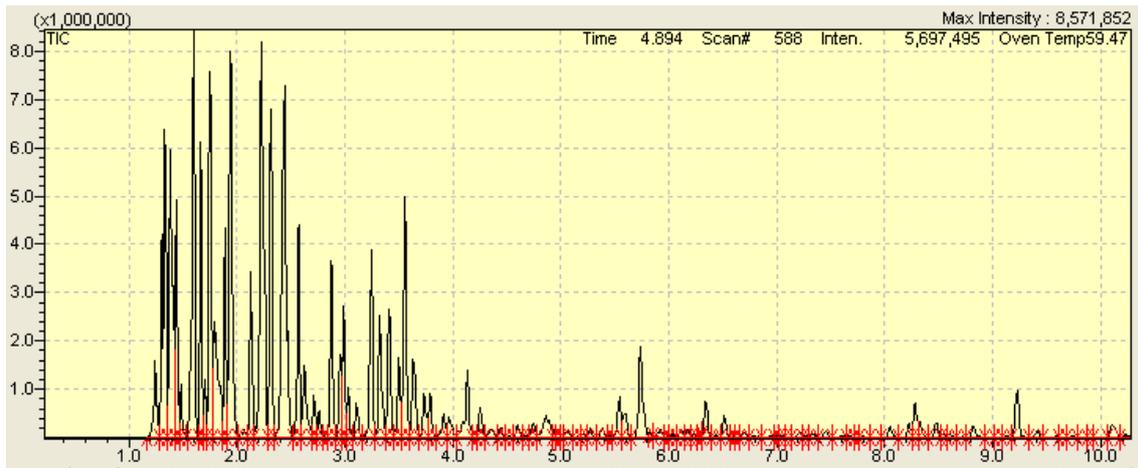


Figura A.2.3 – Composição da gasolina no tempo inicial de ensaio de imersão em contato com o carbono ativado GF45, numa temperatura de 30°C.

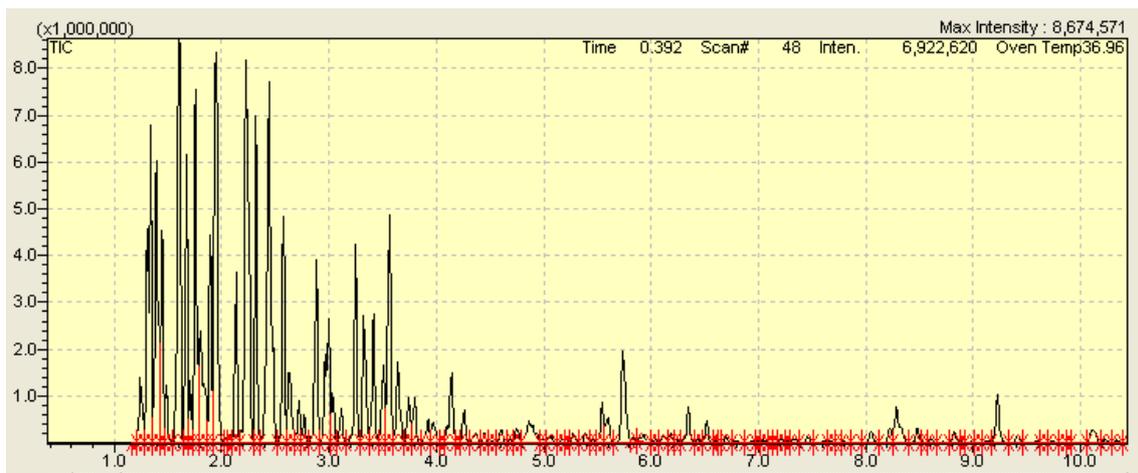


Figura A.2.4 – Composição da gasolina após 24 horas de ensaio de imersão em contato com o carbono ativado GF45, numa temperatura de 30°C.

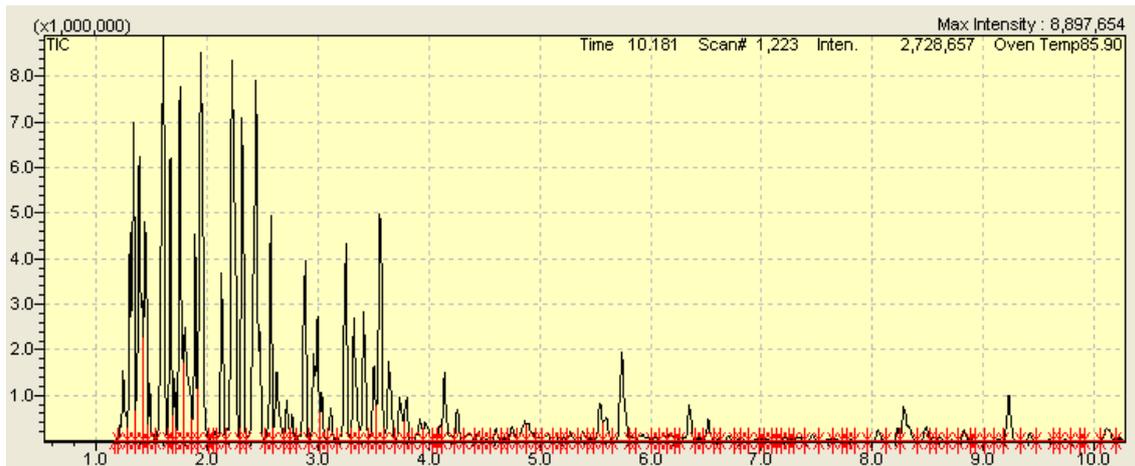


Figura A.2.5 – Composição da gasolina no tempo inicial de ensaio de imersão em contato com o carbono ativado GF45/AgCl, numa temperatura de 30°C.

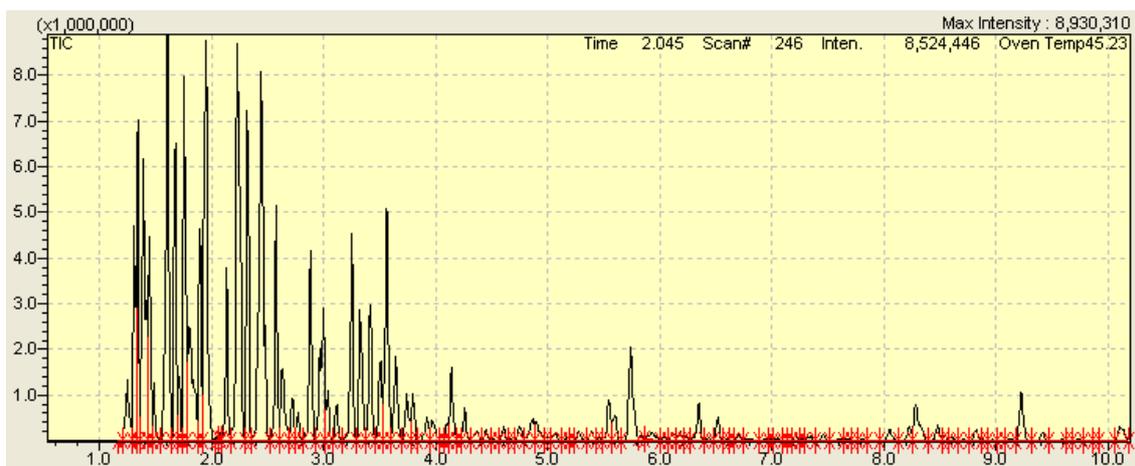


Figura A.2.6 – Composição da gasolina após 24 horas de ensaio de imersão em contato com o carbono ativado GF45/AgCl, numa temperatura de 30°C.

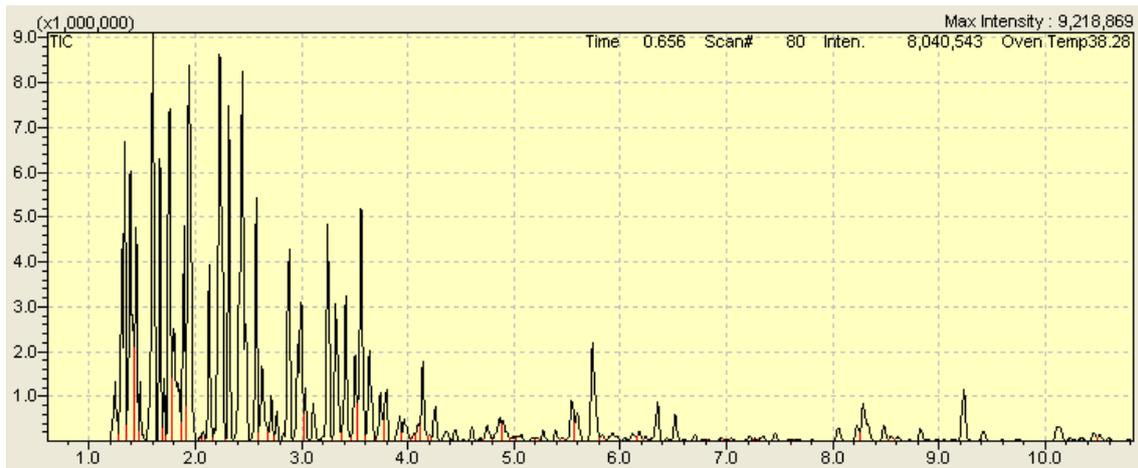


Figura A.2.7 – Composição da gasolina no tempo inicial de ensaio de imersão em contato com o carbono ativado GF45/CuCl₂, numa temperatura de 30°C.

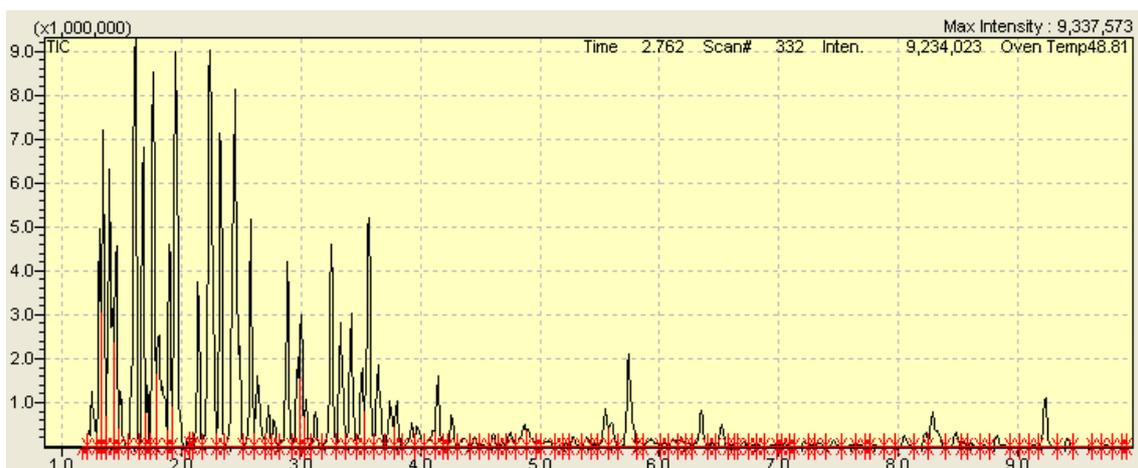


Figura A.2.8 – Composição da gasolina após 24 horas de ensaio de imersão em contato com o carbono ativado GF45/CuCl₂, numa temperatura de 30°C.

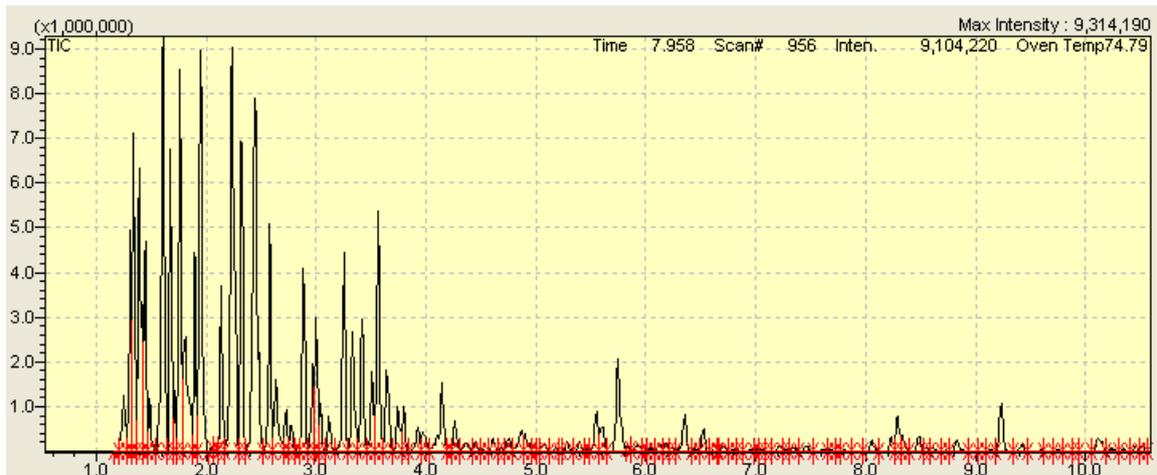


Figura A.2.9 – Composição da gasolina no tempo inicial de ensaio de imersão em contato com o carbono ativado GF45/PdCl₂, numa temperatura de 30°C.



Figura A.2.10 – Composição da gasolina após 24 horas de ensaio de imersão em contato com o carbono ativado GF45/PdCl₂, numa temperatura de 30°C.

A.3 – Rotina implementada no gPROMS para simulações das condições analisadas experimentalmente.

- Modelo do Leito fixo na forma interpretada pelo gPROMS:

PARAMETER		
PARAMETER		
# Parâmetros do Leito Fixo		
L	AS REAL	# Comprimento do Leito [cm]
u	AS REAL	# Velocidade de Escoamento [cm/min]
F	AS REAL	# Vazao de Alimentação [L/min]
D	AS REAL	# Diâmetro da Coluna [cm]
A	AS REAL	# Área da Secção [cm ²]
epsilonE	AS REAL	# Porosidade do Leito
PE	AS REAL	# Número de Peclet
Dax	AS REAL	# Dispersão Axial [cm ² /min]
Kl	AS REAL	# Coef. Global de Transferência de Massa [1/min]
cef	AS REAL	# Concentração na Alimentação [mmol S/L]
K	AS REAL	# Constante de Langmuir [L/mmol S]
qm	AS REAL	# Concentração Máxima Adsorvida [mmol S/g]
dens	AS REAL	# densidade aparente [g/L]
Vc	AS REAL	# Volume da coluna [cm ³]
Mad	AS REAL	# Massa de adsorvente [g]

Nessa primeira seção todos os parâmetros que serão utilizados nas equações presentes são definidos dentro do domínio dos números reais.

DISTRIBUTION_DOMAIN

Axial AS (0 : L) # Distribuição Adimensional

É importante que se faça a definição do domínio da distribuição pelo fato de que o sistema deverá apresentar variáveis distribuídas ao longo de sua dimensão.

VARIABLE

C AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentration

Q AS DISTRIBUTION (Axial) OF Concentration

Cb AS Concentration

Todas as variáveis que irão se distribuir ao longo do eixo axial serão atribuídas na programação. Essas variáveis são do tipo concentração, e representam respectivamente a concentração na fase fluida e a concentração dentro da partícula ao longo do eixo axial.

BOUNDARY

Condição de Entrada

$C(0) = (D_{ax})/u * \text{PARTIAL}(C(0), \text{Axial}) + C_{ef}$;

Condição de Saída

$\text{PARTIAL}(C(L), \text{Axial}) = 0$;

As condições de contorno são inseridas na programação, conforme descritas a seguir.

EQUATION

FOR z := 0|+ TO L|- DO

Balanço para a fase fluida

```

FOR z := 0|+ TO L|- DO

# Balanço para a fase fluida

$C(z) + dens*((1-epsilonE)/(epsilonE)) * $Q(z) =

(Dax) * PARTIAL(C(z), Axial, Axial) - (u)*PARTIAL(C(z), Axial);

END

FOR z := 0 TO L DO

# Balanço para a partícula

$Q(z) = KI * ((K * C(z)) * qm/(1 + K*C(z)) - Q(Z));

END

Cb = C(L);

```

Para a finalização da Modelagem se faz necessário a entrada dos parâmetros a serem utilizados na programação.

Abaixo, segue um exemplo, utilizado na simulação de uma curva de *breakthrough* para o carbono GF45, com concentração de entrada de 200ppm (6,24mmolS/L) à temperatura ambiente.

```

UNIT

Coluna AS Langmuir

SET

WITHIN Coluna DO

  Axial := [OCFEM,3,6];

  #Parâmetros - Padrões

  L:=15.3;                #cm

```

```

D:=0.386;                #cm

epsilonE:=1-(Mad*1000)/(dens*Vc);

cef:=1.56*8;            #mmol S/L

F:=0.001;                #L/min

qm:=2.0823;            #mmol S/g

Dax:= 1.377;            #cm2/min

K:=0.0401;              #L/mmol S

Kl:=1.92;                #1/min (por MM enxofre)

A:= 3.1416 * (D2)/4;    #cm2

u:=1000*F/A;            #cm/min

PE:= L*u/(epsilonE*Dax);

dens:= 798.1;            #g/L

    Mad:=0.8;            #g

    Vc:=A*L;              #cm3

```

```
END
```

```
INITIAL
```

```
    WITHIN Coluna DO
```

```
        FOR z:=0|+ TO L|- DO
```

```
            C(z)=0;
```

```
        END
```

```
    FOR z:=0 TO L DO
```

```
        Q(z)=0;
```

```
END
```

```
END
```

```
SOLUTIONPARAMETERS
```

```
gPLOT:=ON;
```

```
SCHEDULE
```

```
SEQUENCE
```

```
CONTINUE FOR 200
```

```
END
```

A.4 – Curvas de breakthrough simuladas no gPROMS em todas as condições (concentração e temperatura) nos materiais utilizados no presente trabalho utilizando solução modelo e gasolina comercial.

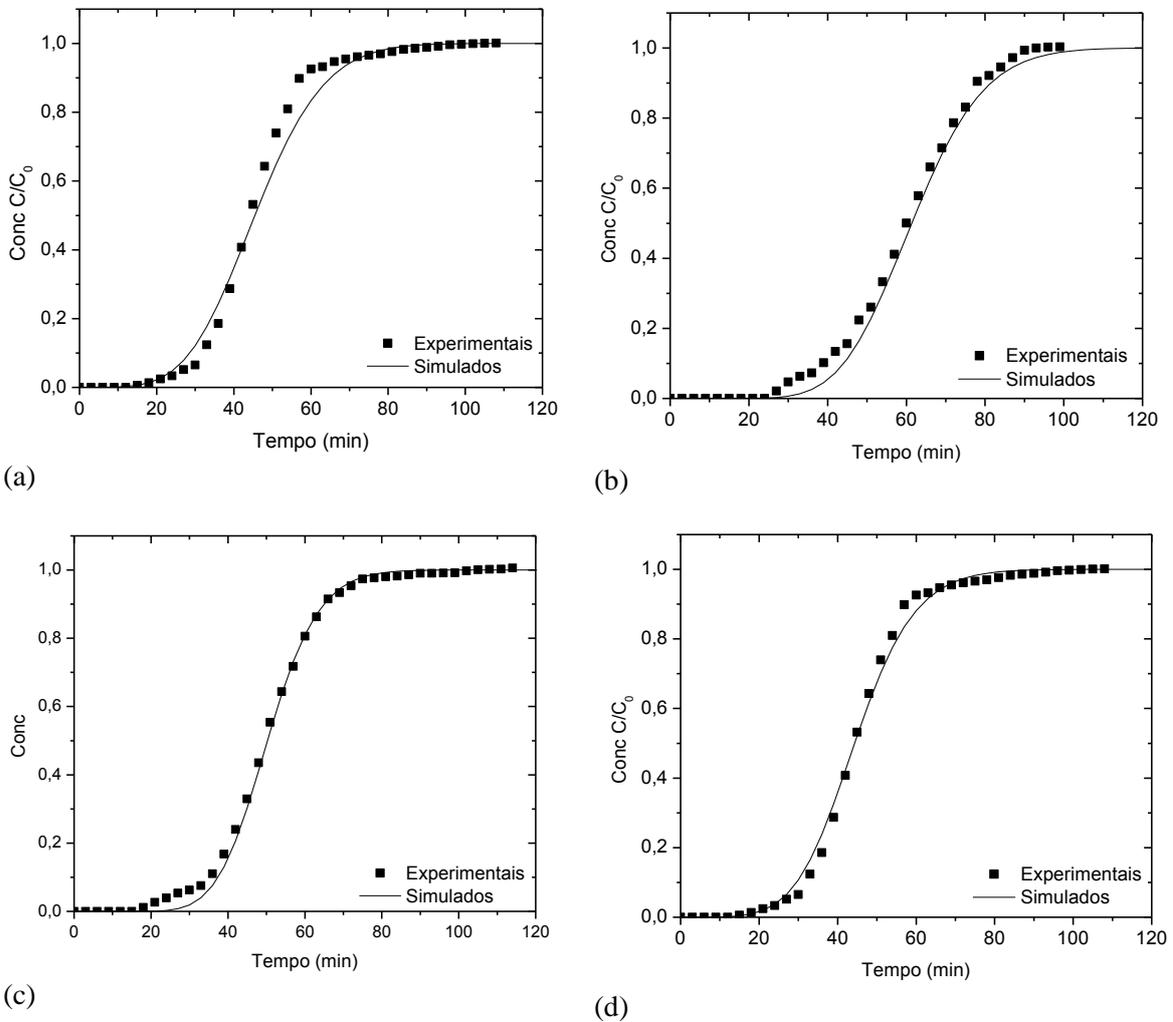


Figura A.4.1 - Curvas de *breakthrough* da solução modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45/AgCl na temperatura de 30°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,019 \text{ min}^{-1}$).

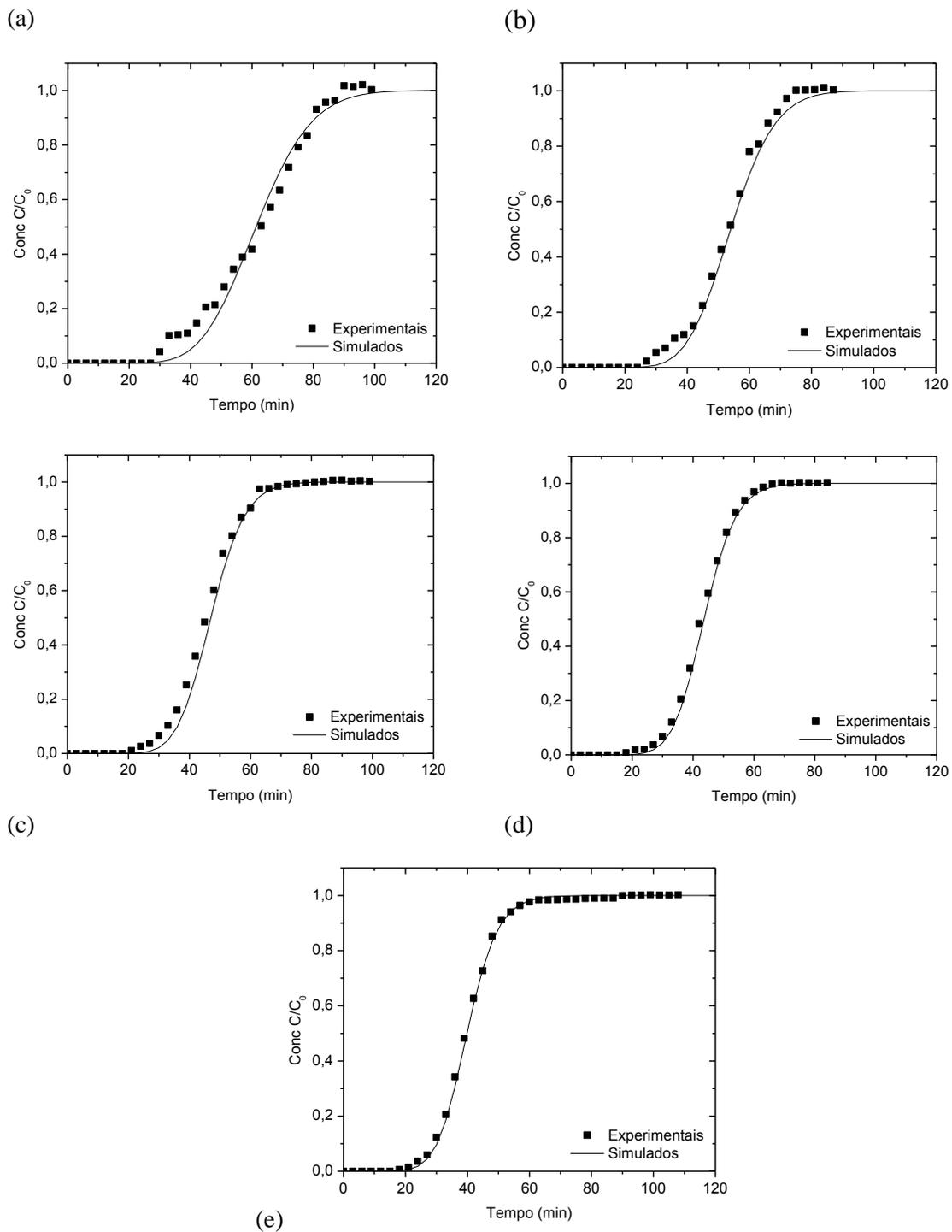


Figura A.4.2 - Curvas de *breakthrough* da solução modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S na temperatura de 30°C no carbono ativado GF45/AgCl na temperatura de 45°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,10\text{min}^{-1}$).

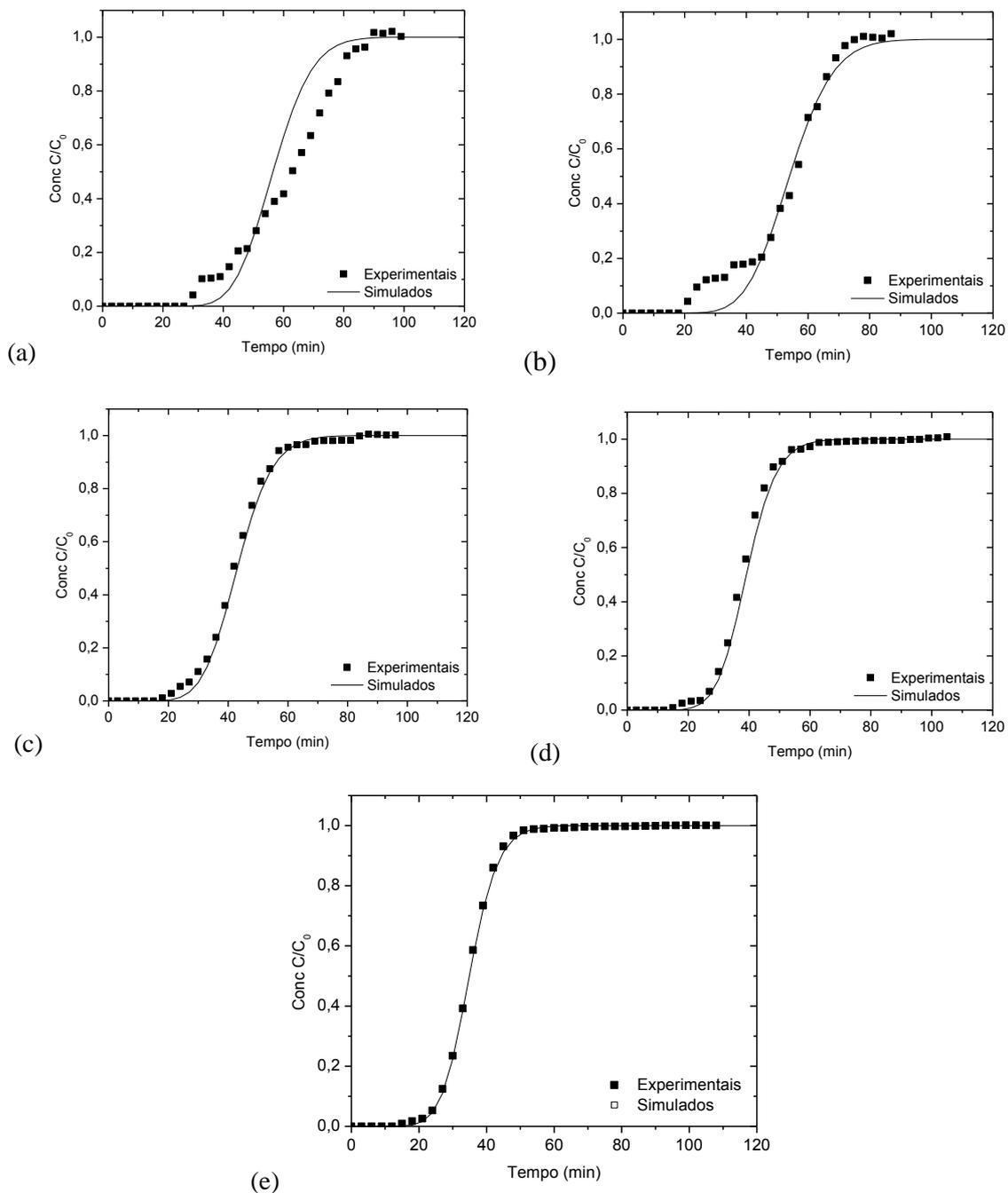


Figura A.4.3 - Curvas de *breakthrough* da solução modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45/AgCl na temperatura de 60°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,19 \text{ min}^{-1}$).

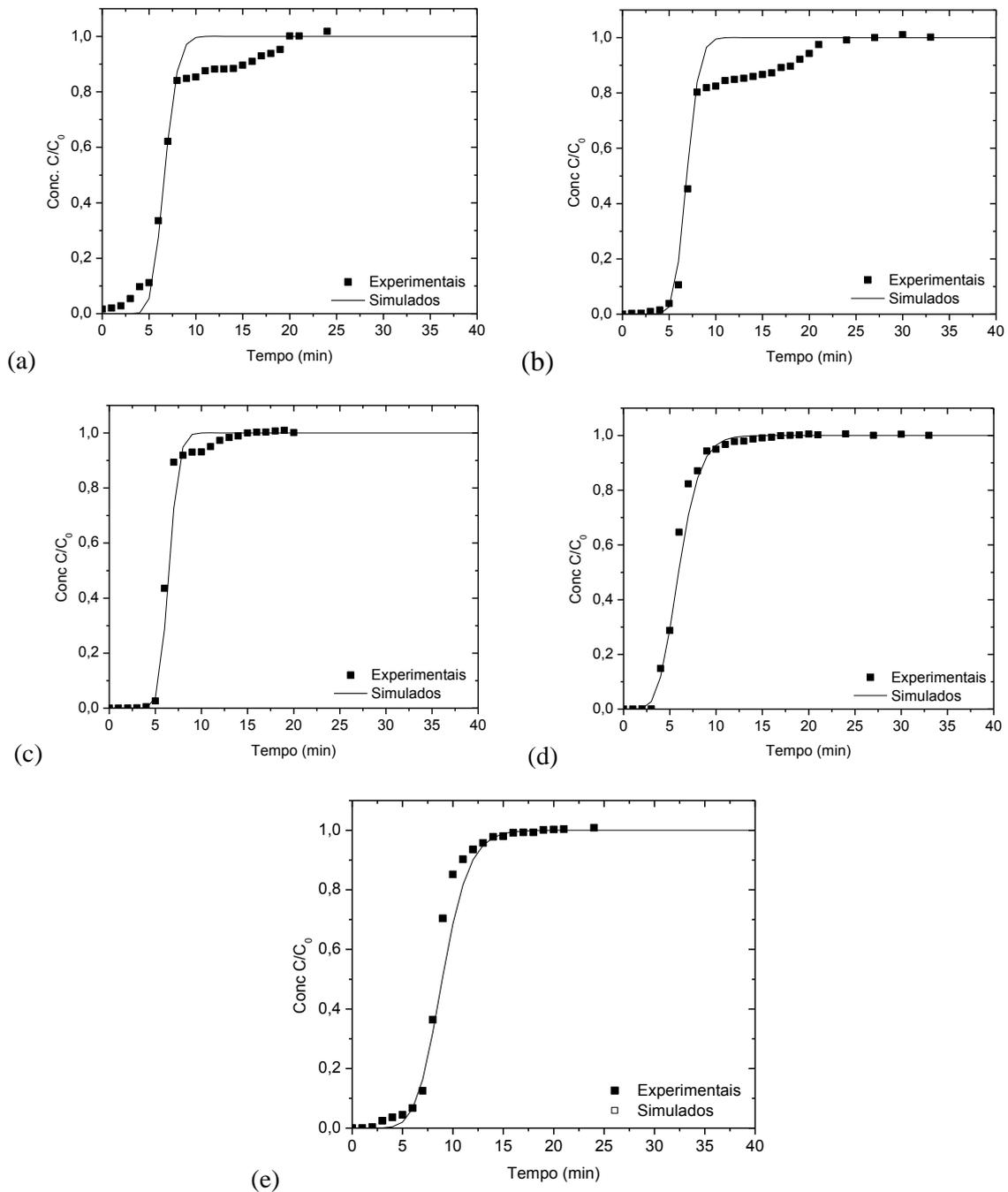


Figura A.4.4 - Curvas de *breakthrough* da gasolina comercial a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45/AgCl na temperatura de 30°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,19 \text{ min}^{-1}$).

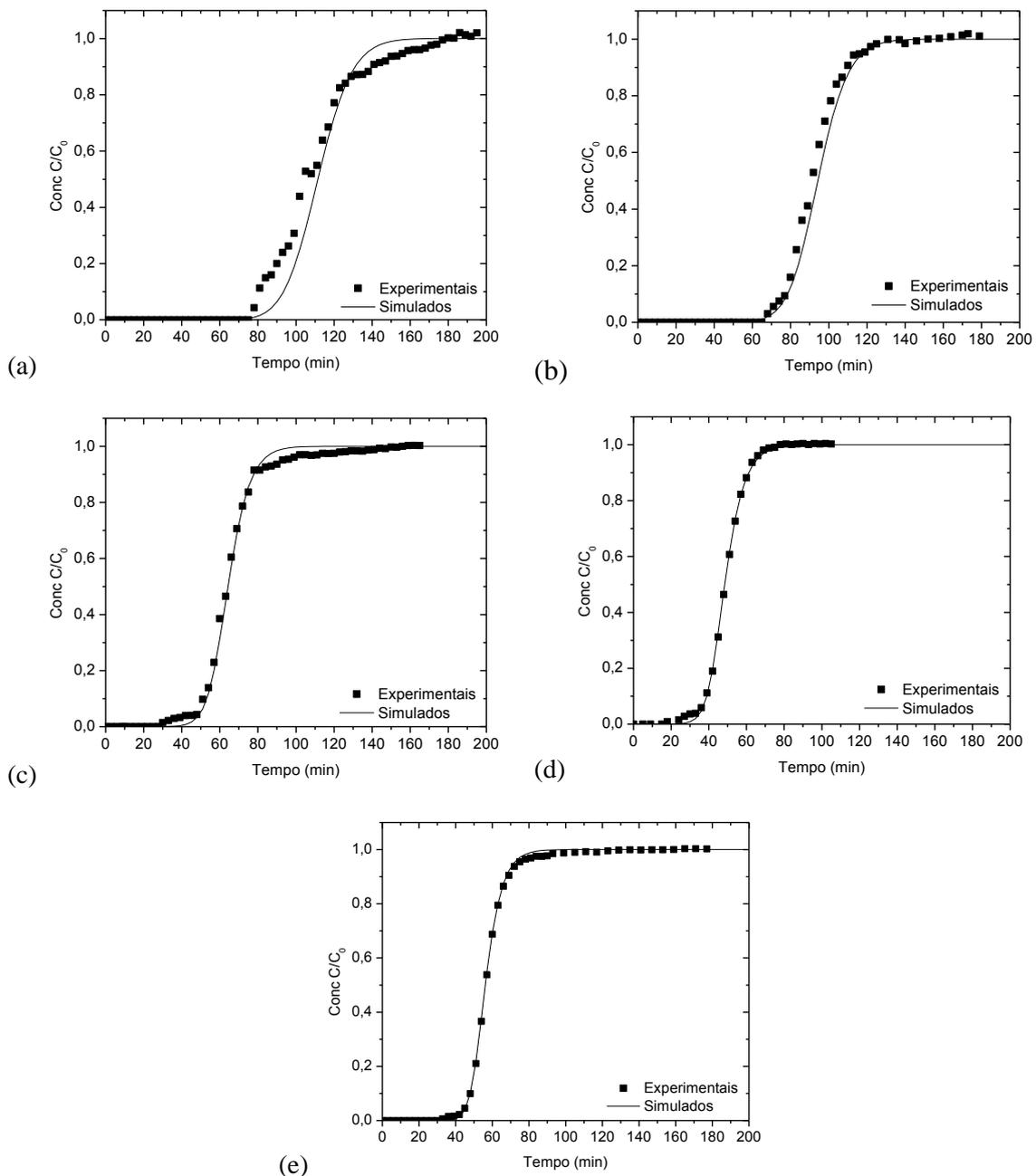


Figura A.4.5 - Curvas de *breakthrough* da solução modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45/CuCl₂ na temperatura de 30°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,019\text{min}^{-1}$).

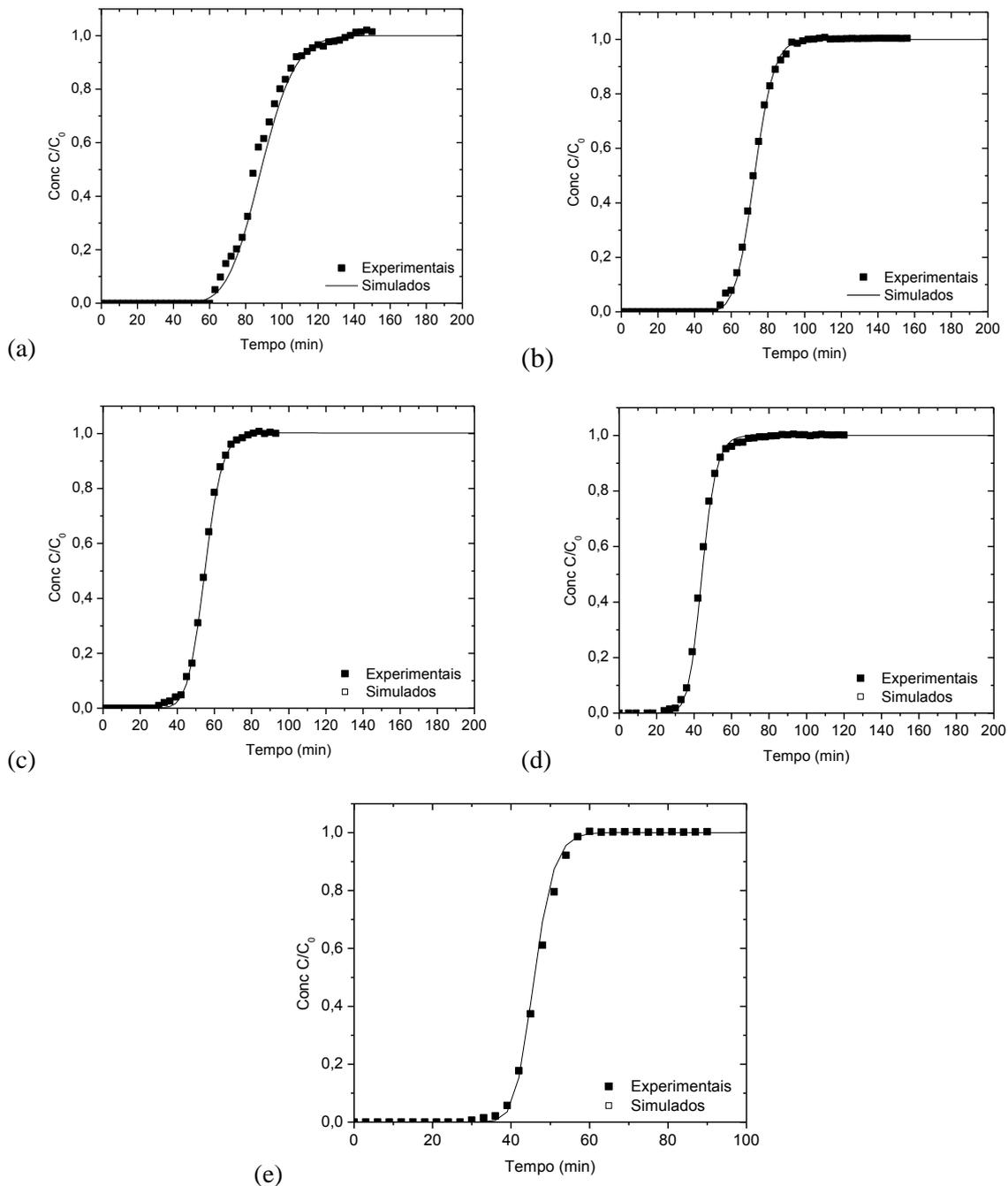


Figura A.4.6 - Curvas de *breakthrough* da solução modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45/CuCl₂ na temperatura de 45°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,10\text{min}^{-1}$).

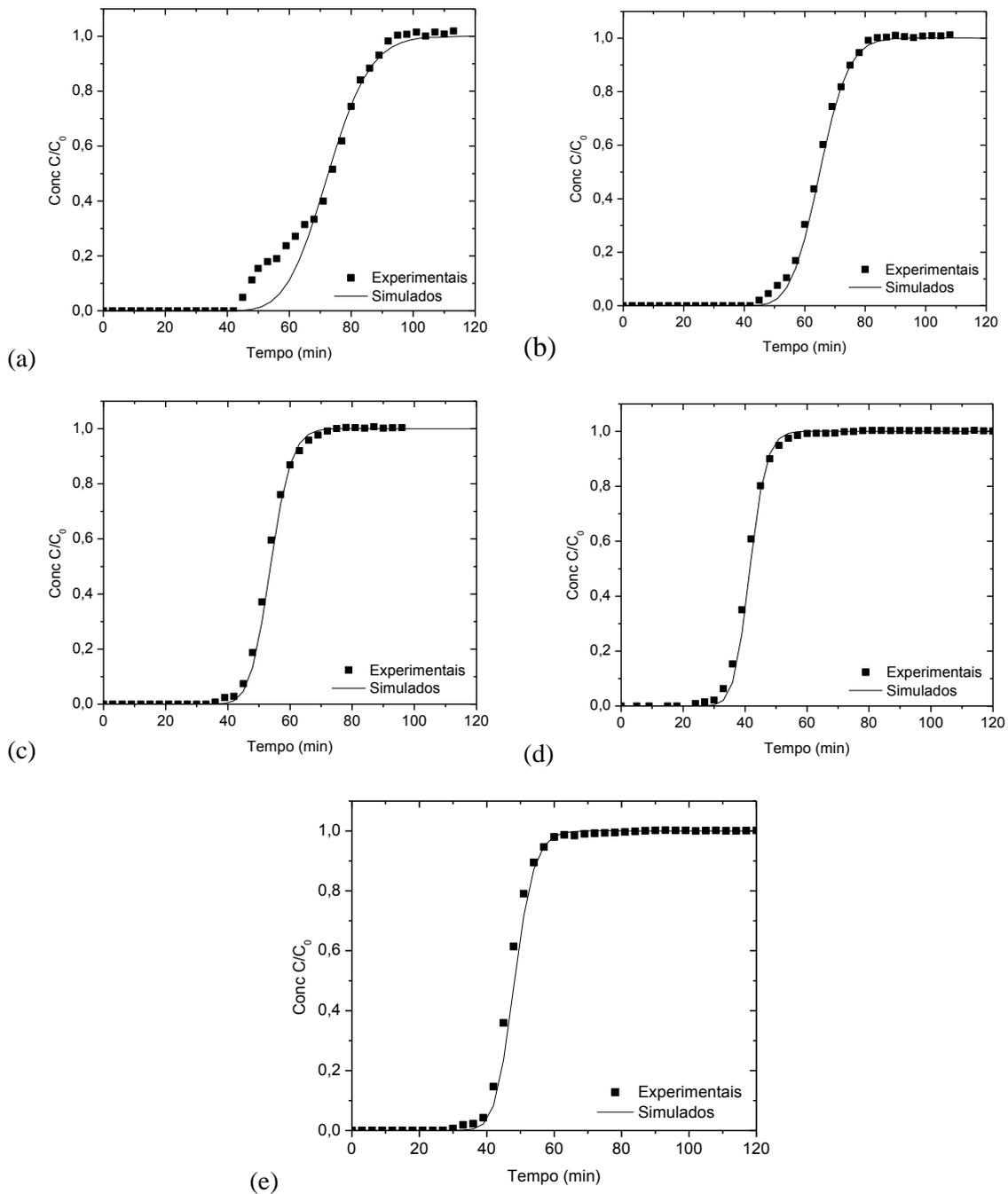


Figura A.4.7 - Curvas de *breakthrough* da solução modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45/CuCl₂ na temperatura de 60°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,19\text{min}^{-1}$).

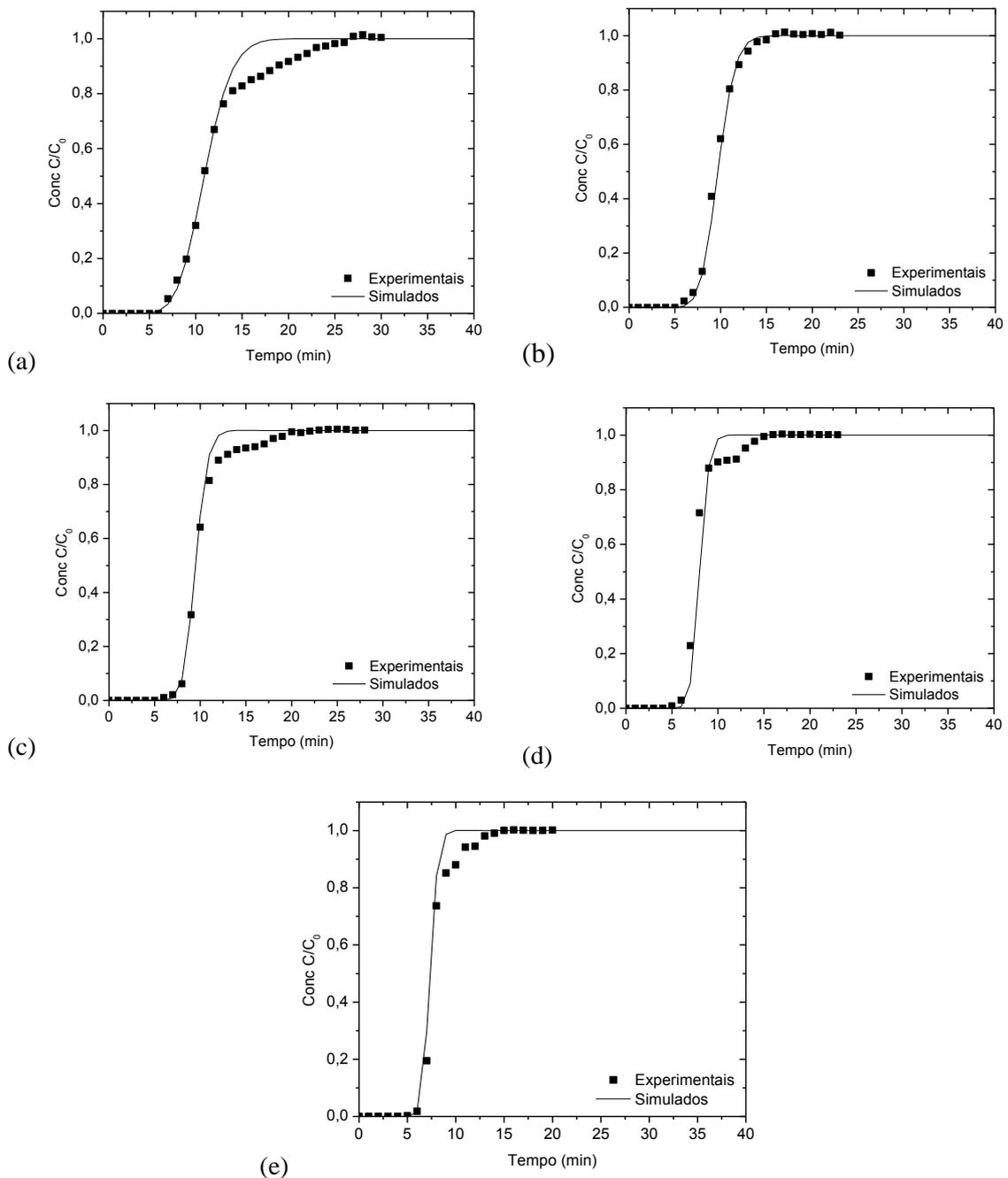


Figura A.4.8 - Curvas de *breakthrough* da gasolina a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45/CuCl₂ na temperatura de 30°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,019\text{min}^{-1}$).

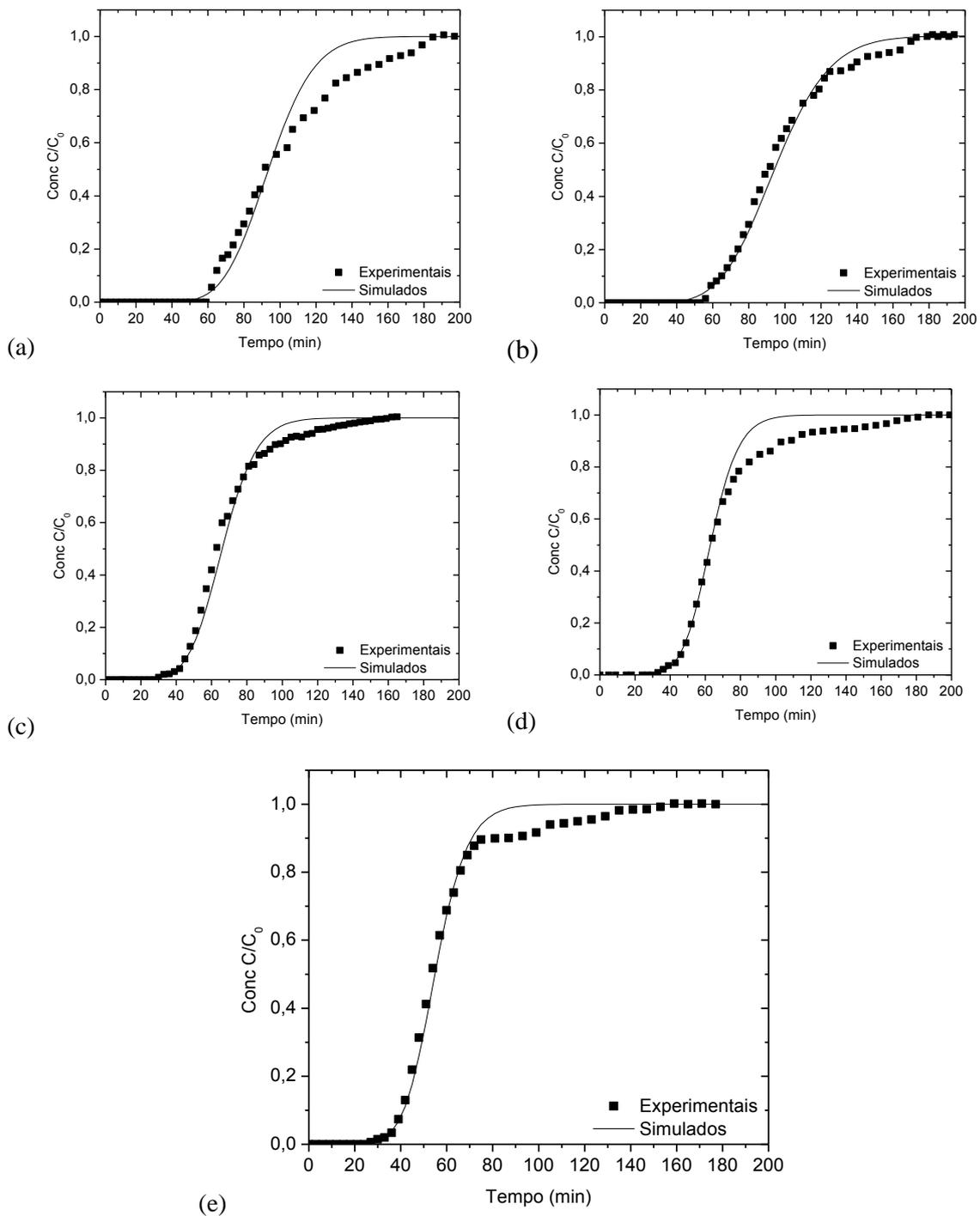


Figura A.4.9 - Curvas de *breakthrough* da solução modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45/PdCl₂ na temperatura de 30°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,019\text{min}^{-1}$).

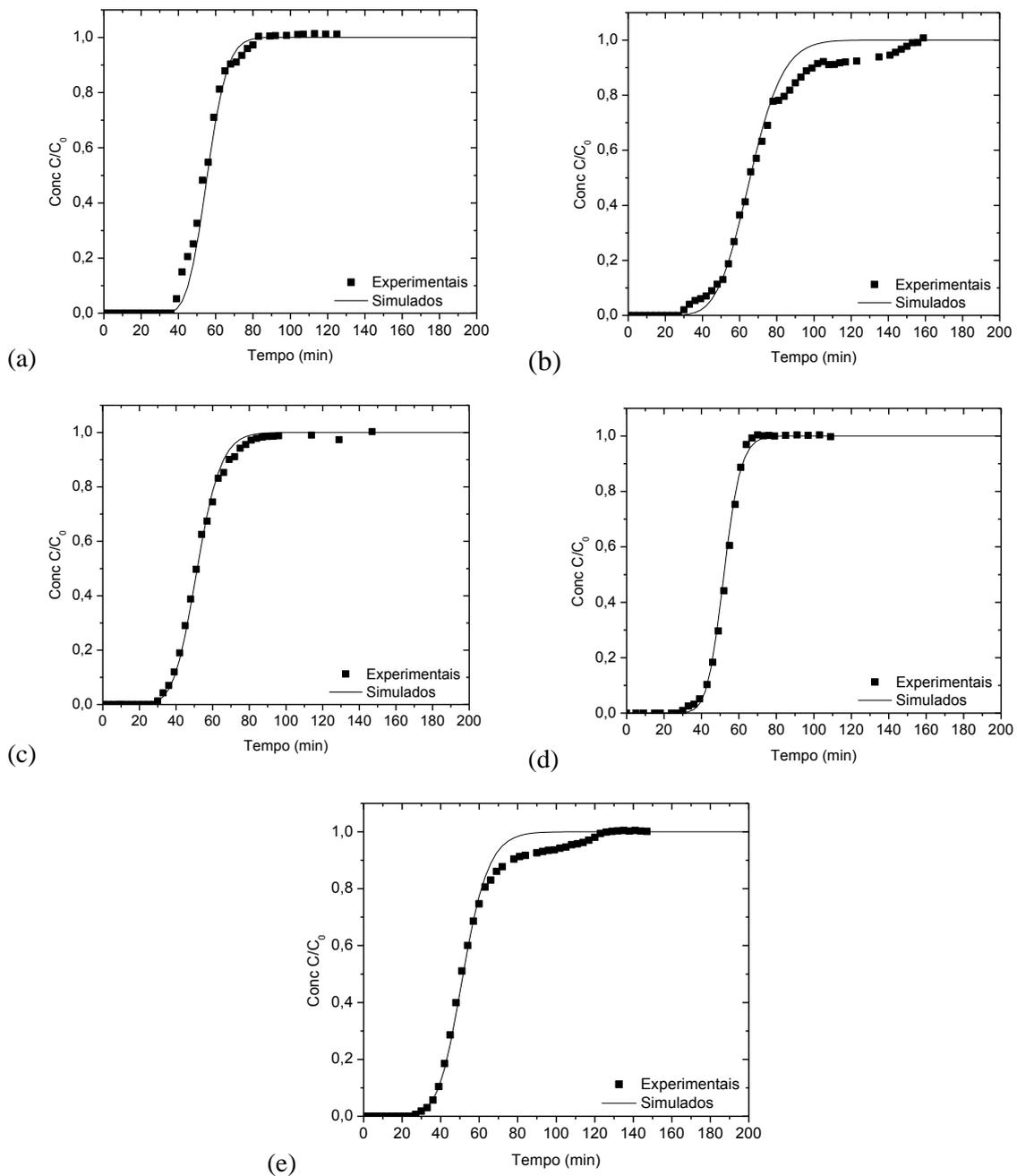


Figura A.4.10 - Curvas de *breakthrough* da solução modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45/PdCl₂ na temperatura de 45°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo (0,1min⁻¹).

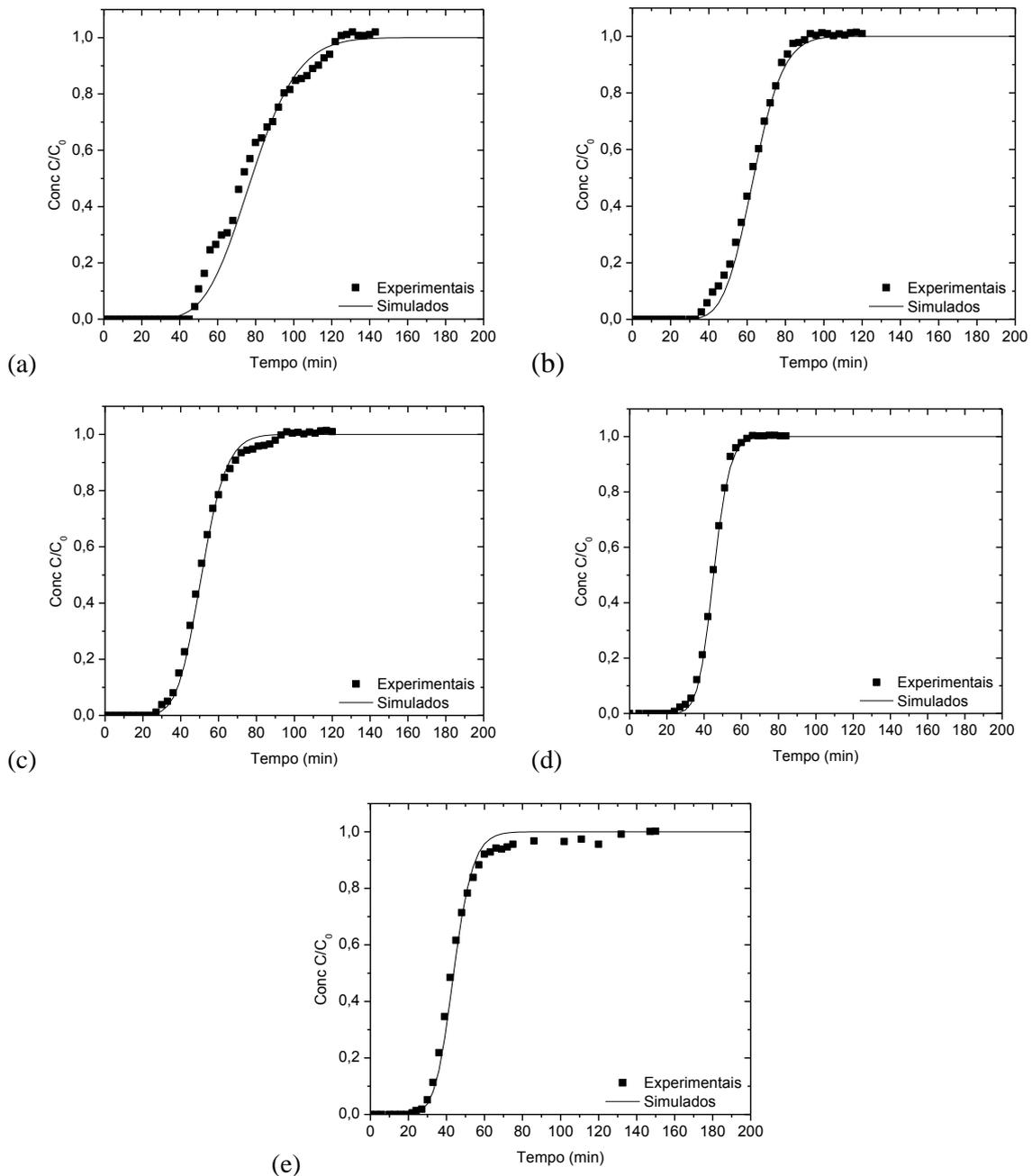


Figura A.4.11 - Curvas de *breakthrough* da solução modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45/PdCl₂ na temperatura de 60°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,19\text{min}^{-1}$).

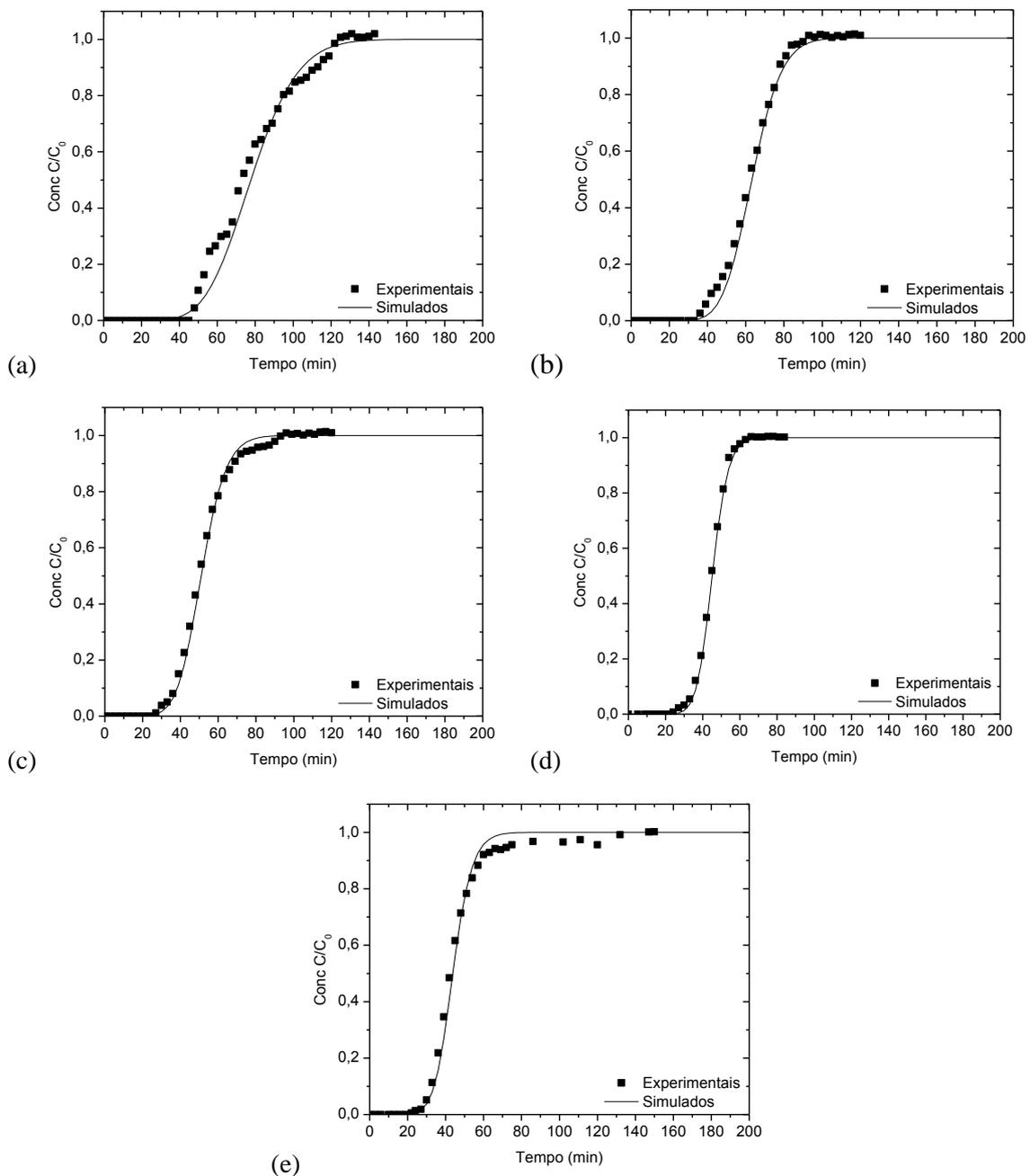


Figura A.4.12 - Curvas de *breakthrough* da gasolina a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45/PdCl₂ na temperatura de 30°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,019\text{min}^{-1}$).

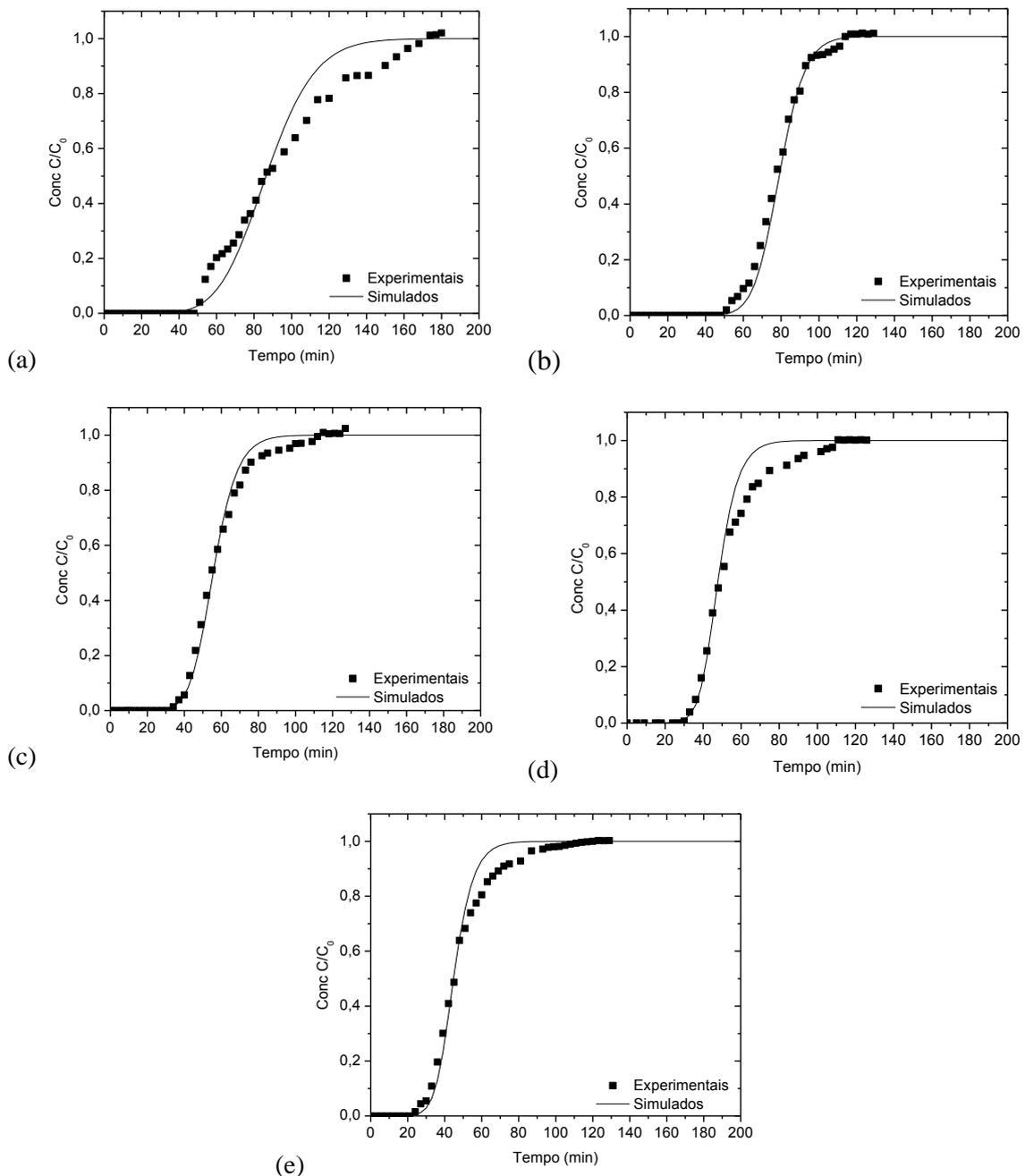


Figura A.4.13 - Curvas de *breakthrough* da mistura modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45 na temperatura de 30°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,019\text{min}^{-1}$).

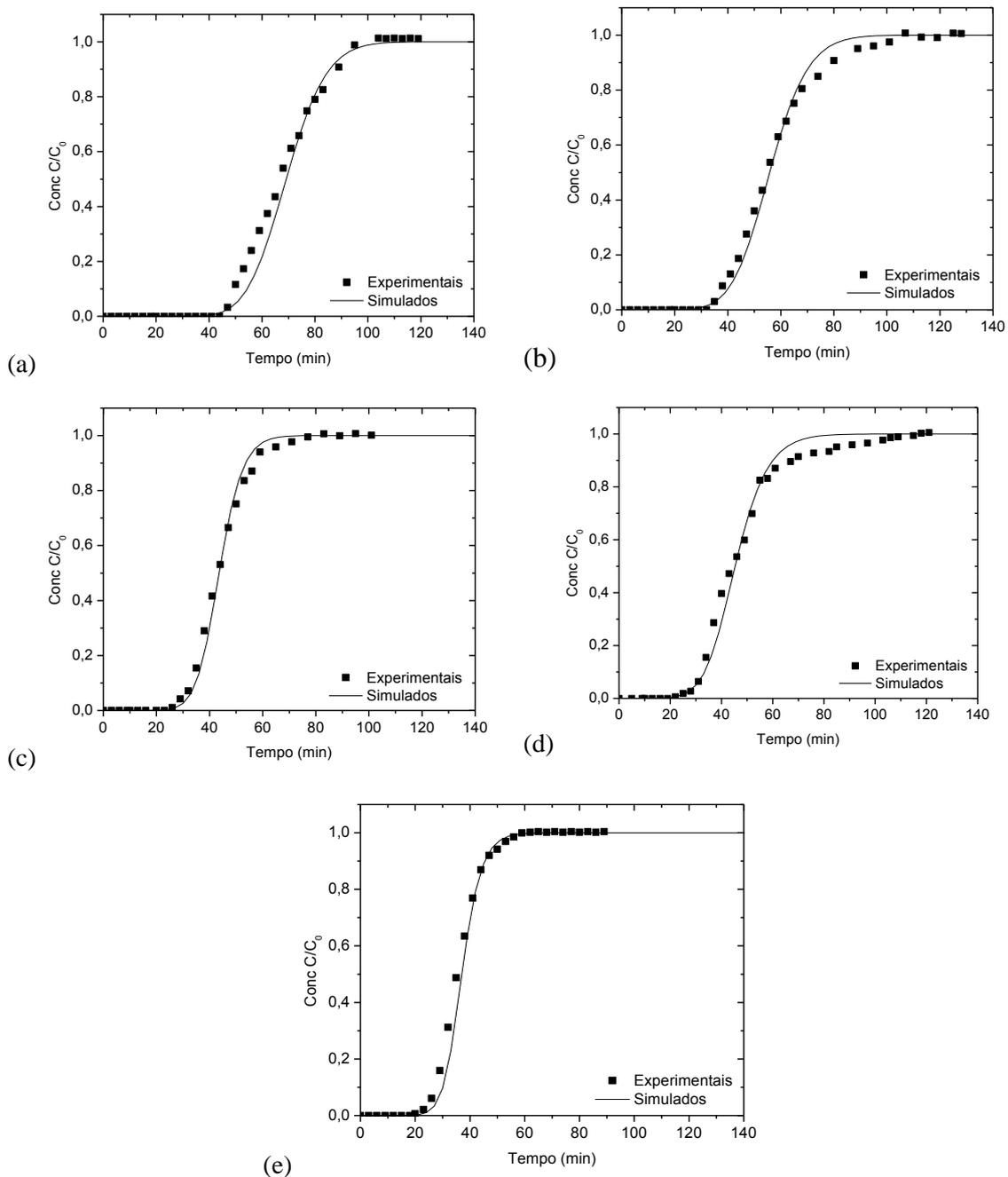


Figura A.4.14 - Curvas de *breakthrough* da mistura modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45 na temperatura de 45°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,1\text{min}^{-1}$).

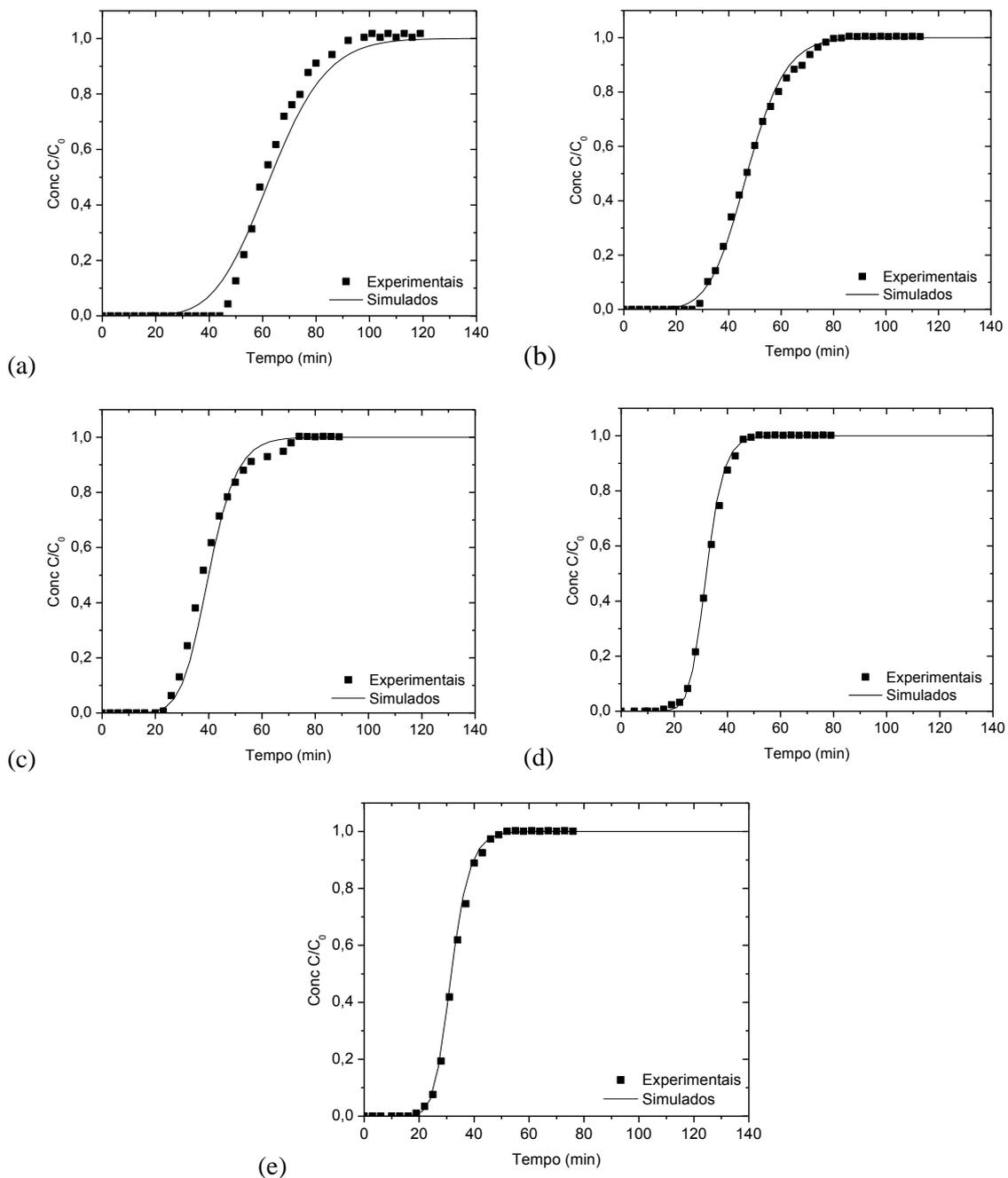


Figura A.4.15 - Curvas de *breakthrough* da mistura modelo a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45 na temperatura de 60°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,19\text{min}^{-1}$)

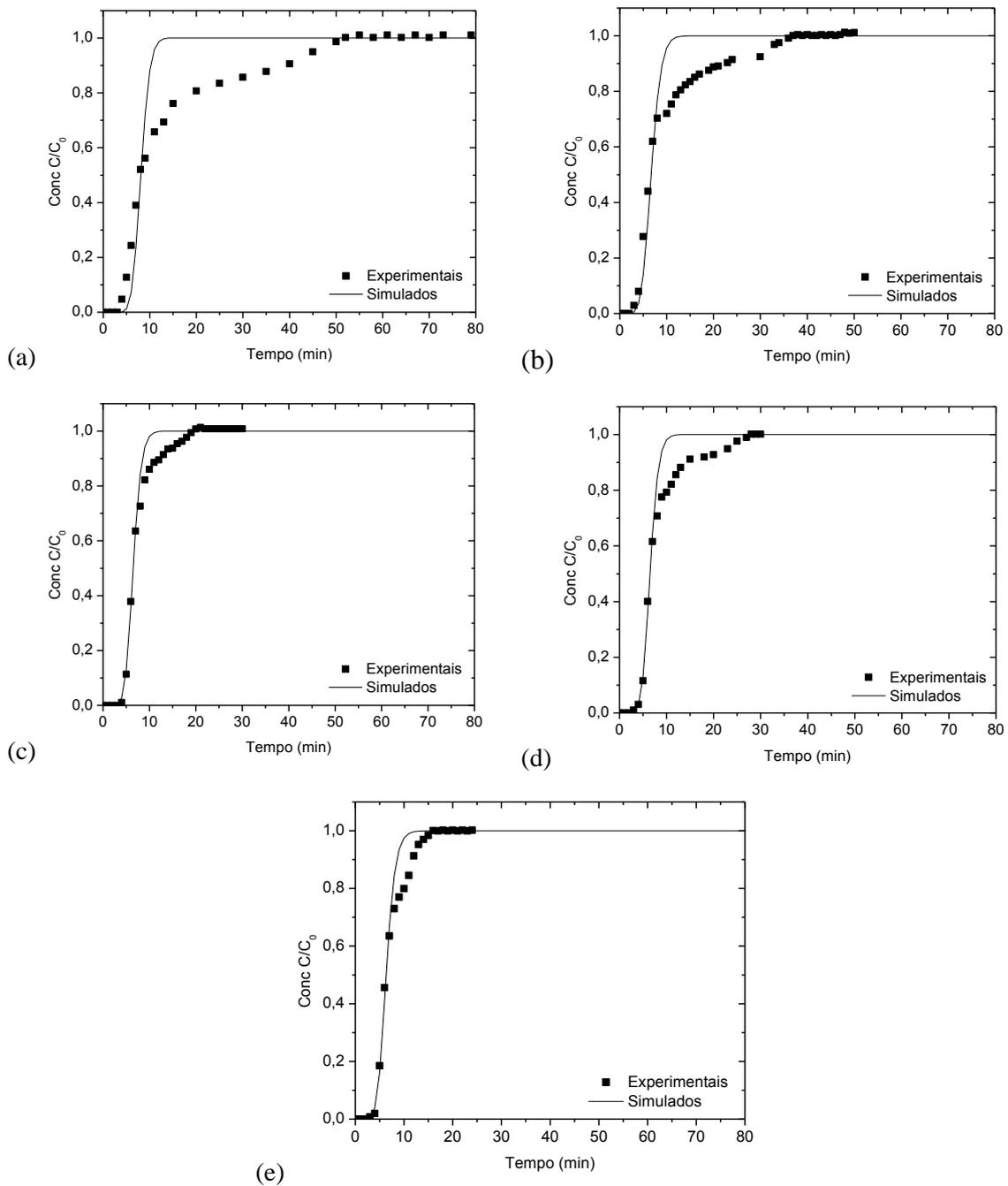


Figura A.4.16 - Curvas de *breakthrough* da gasolina a (a) 50ppm, (b) 100ppm, (c) 200ppm e (d) 300ppm S no carbono ativado GF45 na temperatura de 30°C. As curvas representam os ajustes aos dados experimentais (pontos) utilizando o k_p estimado pelo modelo ($0,019\text{min}^{-1}$).