



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

ANA VÍVIAN PARENTE ROCHA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE TIOFENO
EM CARBONO ATIVADO**

FORTALEZA
2010

ANA VÍVIAN PARENTE ROCHA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO DE TIOFENO
EM CARBONO ATIVADO**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

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

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

FORTALEZA
2010

R571e Rocha, Ana Vivian Parente
Estudo de adsorção de tiofeno em carbono ativado/ Ana Vivian Parente
Rocha, 2010.
102.f.; il. color. enc.

Orientadora: Profa. PhD. Diana Cristina Silva de Azevedo
Co-orientador: Pof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior
Área de concentração: Adsorção
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de
Tecnologia. Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2010.

1. Poluentes do ar 2. Enxofre – adsorção 3. Tolueno I. Azevedo, Diana
Cristina de (orienta.). II. Cavalcante Júnior, Célio Loureiro (Co-Orienta.)
III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

CDD 660

ANA VÍVIAN PARENTE ROCHA

ESTUDO DE ADSORÇÃO DE TIOFENO EM CARBONO ATIVADO.

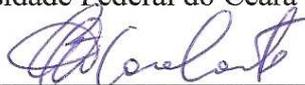
Dissertação submetida à coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 29 de Janeiro de 2010.

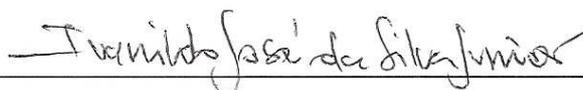
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr. (Co-orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC



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



Prof(a). Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, pela força, coragem, oportunidade, saúde e determinação para realização desse trabalho.

Aos meus queridos pais, Marlene e Demontier, pelo grande amor, carinho, estímulo, ensinamentos, orações e dedicação em todas as etapas da minha vida.

Ao meu amado marido Keller, pelo amor, dedicação, boa vontade, colaboração, oração, paciência e força nos momentos difíceis, apoiando-me nas decisões mais importantes.

Aos meus irmãos Daniele, Débora e Francisco, pelo amor, paciência e compreensão.

Ao meu sobrinho Victor, pelo amor, pela alegria e descontração.

A minha orientadora, professora Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo, pela oportunidade, atenção, estímulo, boa vontade, conselhos, paciência, por todo conhecimento que adquiri com sua orientação.

Ao meu co-orientador, professor Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior, pela oportunidade de fazer parte do grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção - GPSA, pelos ensinamentos e confiança no meu trabalho.

Ao professor Murilo Tavares de Luna, pelo estímulo, boa vontade, conselhos, amizade, paciência, por todas as horas que mais precisei.

A todos os professores da Engenharia Química pelos ensinamentos.

As minhas grandes amigas do LP1 Artemis, Elaine, Josy, pelos conselhos, pelos alegres momentos de trabalho, pela amizade, força, apoio e incentivo.

À Juliana pela sua amizade, dedicação, coragem, determinação, força e simplicidade, pela valiosa ajuda no decorrer dos experimentos.

À Ticiania pela amizade e ajuda nos experimentos.

A todos os amigos que eu conquistei durante este período de Mestrado, Tigressa, Leise, Jocélia, Gil, Sandra, Wilton, Rafael, Karen, Luciana, Mariana, Bruna, Carol e Milene.

Aos meus amigos Cleiton e Diogo pela amizade, apoio e momentos de alegria desde o tempo de graduação.

Aos meus professores da UECE, pela confiança, ajuda e simplicidade, por todos os ensinamentos para eu chegar até aqui.

A todas as minhas amigas da graduação.

A minha amiga Aline pelo carinho e amizade.

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

Aos funcionários do GPSA, Andréa, Michelle e Estélio pela paciência, amizade e ajuda quando precisei.

Ao técnico Ronaldo, pela paciência, amizade, disposição e fé para que tudo desse certo.

À Maria, secretária da pós-graduação, pela ajuda e apoio durante o mestrado.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro durante a realização desse trabalho.

A todos que contribuíram direta e indiretamente na minha caminhada!!

"Façamos da interrupção um caminho novo. Da queda um passo de dança, do medo uma escada, do sonho uma ponte, da procura um encontro!"

(Fernando Sabino)

RESUMO

ESTUDO DE ADSORÇÃO DE TIOFENO EM CARBONO ATIVADO

A qualidade do ar e a preocupação com o meio ambiente e a saúde da população têm influenciado as regulamentações de emissões veiculares. A exemplo de órgãos governamentais em todo o mundo, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) do Brasil tem estabelecido cronogramas de redução drástica de sulfurados no diesel e na gasolina nos últimos anos. A hidrodessulfurização (HDS) é o processo classicamente utilizado atualmente para reduzir o teor de enxofre em correntes de hidrocarbonetos. No entanto, o processo HDS é caro, pois requer elevadas temperaturas e pressões e hidrogênio, podendo levar à saturação de compostos olefínicos, o que compromete a octanagem da gasolina. Dessa forma, atenção especial vem sendo dada ao uso da adsorção para remoção de compostos sulfurados que poderá complementar ou – em alguns casos – substituir os processos existentes de hidrotreamento (HDT). Esse processo de adsorção pode ser realizado a temperatura e pressão ambiente. Neste trabalho foi realizado um estudo de remoção de enxofre a partir de soluções tiofeno/n-hexano, tiofeno/n-octano e tiofeno/tolueno/n-octano e um estudo de seletividade tiofeno/tolueno utilizando como adsorvente o carbono ativado 830 W da Norit (Holanda). O material foi caracterizado texturalmente por adsorção de N_2 a 77 K. Os resultados indicaram ser um material microporoso. A adsorção do tiofeno em n-hexano e a seletividade tiofeno/tolueno foi avaliada usando a técnica experimental de banho finito com cromatografia *headspace*. A isoterma de adsorção obtida em *headspace* apresentou um comportamento desfavorável para o tiofeno e o adsorvente estudado foi seletivo pelo tolueno em relação ao tiofeno, sendo observado um ponto de saturação em razões líquido/sólido inferiores a 4%. Já a adsorção do tiofeno em n-octano e em n-octano/tolueno foi avaliada através de um estudo dinâmico de adsorção usando uma coluna de leito fixo com uma vazão de 0,5 mL/min a duas temperaturas distintas com concentração de alimentação na faixa de 275 a 1000 ppm. As isotermas de equilíbrio assim obtidas encontram-se na região de Henry (linear) com a constante de adsorção $K = 3,7$ e $3,0$ para temperaturas de 30 °C e 45 °C, respectivamente. Obteve-se para concentração de 1000 ppm sem tolueno uma quantidade adsorvida de 0,035 mmolS/g_{ads}, que se reduz para 0,020 mmolS/g_{ads} na presença do aromático (20 % vol.). Pode-se observar que – em toda a faixa de concentrações de sulfurado estudada – a quantidade de tiofeno adsorvida diminuiu consideravelmente na presença do tolueno. Curvas de breakthrough do tiofeno em n-octano foram simuladas segundo um modelo matemático que considera fluxo axialmente disperso e transferência de massa descrita por uma aproximação de força motriz linear (LDF). O modelo foi resolvido numericamente por colocação ortogonal em elementos finitos, utilizando o software comercial gPROMS. O modelo matemático proposto representou razoavelmente os dados experimentais, especialmente para concentração de 1000 ppm. A constante de tempo de transferência de massa foi o parâmetro de ajuste entre as simulações e os dados experimentais, estimando-se valores médios de 3,3 e 2,2 min⁻¹ a 30 e a 45 °C, respectivamente.

Palavras chaves: adsorção; carbono ativado; enxofre; tiofeno; tolueno

ABSTRACT

STUDY THIOPHENE ADSORPTION IN ACTIVATED CARBON

Concerns with environmental protection and human health have had a remarkable impact on vehicle emissions regulations. Following similar policies of governmental agencies worldwide, Brazilian *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis* (ANP) has established a timetable for drastic reduction of sulfur content in diesel and gasoline in the last few years. Hydrodesulfurization (HDS) is the industrial process being currently employed for this matter. However, the HDS process is costly and, to achieve deeper desulfurization levels, it would require higher hydrogen pressure, which may eventually lead to the saturation of olefinic compounds, causing a decrease in gasoline octane number. Therefore, special attention has been given to the use of adsorption for additional removal of sulfur compounds from effluent streams of existing hydrotreatment (HDT) plants. Adsorption processes may operate under mild temperature and pressure conditions. In the present work, desulfurization in thiophene/n-hexane, thiophene/n-octane and thiophene/toluene/n-octane mixtures were conducted, together with a study of thiophene/toluene selectivity, all experiments using activated carbon 830 W by Norit (Netherlands) as sorbent. The adsorbent was characterized texturally by adsorption/desorption of N_2 at 77 K and results showed it to be a microporous material. Adsorption of thiophene from n-hexane solutions and thiophene/toluene selectivity were carried out using the experimental technique of *headspace* chromatography finite bath. Adsorption isotherms thus obtained showed unfavorable behavior and the adsorbent selectively adsorbs toluene as compared to thiophene, reaching maximum selectivity on liquid/solid ratio of less than 4%. Adsorption of thiophene in n-octane and n-octane/toluene (4:1 vol.) was assessed by fixed bed experiments performed under a flow rate of 0.5 mL/min, two different temperatures and sulfur concentration in the feed ranging from 275 to 1000 ppm. Adsorption isotherms thus measured fall within the Henry's Law region (linear) with dimensionless adsorption constants of 3.7 and 3.0 at 30 °C and 45 °C, respectively. For the feed concentration of 1000 ppm in n-octane, the measured dynamic adsorption capacity was 0.035 mmolS/g_{ads}, which was reduced to 0.020 mmolS/g_{ads} when toluene was present. Regardless the inlet sulfur concentration, the amount of adsorbed thiophene decreased considerably in the presence of the aromatic compound. Breakthrough curves of thiophene in n-octane were simulated according to a mathematical model that assumed axially dispersed flow and mass transfer described by a linear driving force approximation (LDF). The model was solved numerically by orthogonal collocation in finite elements, using the commercial solver gPROMS. The proposed model matched experimental data reasonably well, especially for the feed concentration of 1000 ppm. The LDF time constant was the tunable parameter between simulations and experimental data and the best average values were found to be 3.3 and 2.2 min⁻¹ at 30 and 45 °C, respectively.

Keywords: adsorption; activated carbon; sulfur; thiophene; toluene

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1 -	Evolução da especificação de algumas propriedades da gasolina brasileira- -----	20
Figura 2.2 -	Tipos de isotermas de adsorção comumente encontradas em processos de separação -----	25
Figura 2.3 -	Tipos de Isotermas de adsorção na Classificação BDDT -----	26
Figura 2.4 -	Ilustração de uma curva de <i>breakthrough</i> -----	32
Figura 2.5 -	Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla -----	34

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 -	Sistema Esquemático da técnica de <i>headspace</i> -----	45
Figura 3.2 -	Representação do sistema de adsorção em leito fixo utilizada neste trabalho -----	49
Figura 3.3 -	Ilustração do degrau de concentração aplicado à entrada de um leito fixo e a resposta esperada à saída -----	50
Figura 3.4 -	Empacotamento da coluna para experimentos em leito fixo -----	50
Figura 3.5 -	Diagrama esquemático de obtenção de uma curva de <i>breakthrough</i> -----	52
Figura 3.6 -	Ilustração de uma curva típica de <i>breakthrough</i> -----	53

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 -	Isoterma de Adsorção/Dessorção de N ₂ a 77K para o carbono 830W da Norit, Holanda-----	61
Figura 4.2-	Isoterma de adsorção Tiofeno/n-hexano a 60 ° C-----	63
Figura 4.3-	Resultados experimentais para seletividade tiofeno/tolueno com mistura líquida (50/50) em carbono 830W a 60 ° C-----	64

- Figura 4.5- Curvas experimentais de *breakthrough* para tiofeno. $T= 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L= 25 \text{ cm}$; $Q = 0,5 \text{ mL/min}$; $C_o = 750 \text{ ppm}$.----- 66
- Figura 4.6- Curvas experimentais de *breakthrough* para tiofeno. $T= 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L= 25 \text{ cm}$; $Q = 0,5 \text{ mL/min}$; $C_o = 1000 \text{ ppm}$ ----- 67
- Figura 4.7 - Curva experimental de *breakthrough* de Tiofeno e Tolueno para uma alimentação de 20% vol. do aromático. $T= 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L= 25 \text{ cm}$; $Q = 0,5 \text{ mL/min}$; $C_o = 275 \text{ ppm}$.----- 68
- Figura 4.8 - Curva experimental de *breakthrough* de Tiofeno (1000ppm) e Tolueno para uma alimentação de 20% vol. do aromático $T= 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L= 25 \text{ cm}$; $Q = 0,5 \text{ mL/min}$; $C_o = 1000 \text{ ppm}$.----- 68
- Figura 4.9 - Isoterma de adsorção de tiofeno em solução de n-octano em carbono ativado a 30°C . A reta significa o ajuste linear (Lei de Henry) aos dados experimentais.----- 69
- Figura 4.10 - Isoterma de adsorção de tiofeno em solução de n-octano em carbono ativado a 45°C . A reta significa o ajuste linear (Lei de Henry) aos dados experimentais.----- 70
- Figura 4.11 - Curvas experimentais de *breakthrough* para tiofeno com e sem tolueno. $T= 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L= 25 \text{ cm}$; $Q = 0,5 \text{ mL/min}$; $C_o = 275 \text{ ppm}$ ----- 71
- Figura 4.12- Curvas experimentais de *breakthrough* para tiofeno com e sem. $T= 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L= 25 \text{ cm}$; $Q = 0,5 \text{ mL/min}$; $C_o = 1000 \text{ ppm}$.----- 72
- Figura 4.13- Curva de *breakthrough* experimental (•) e simuladas (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25 \text{ cm}$; $Q = 0,5 \text{ mL/min}$; $D_{ax} = 0,6 \text{ cm}^2/\text{min}$; $k_1 = 3,37 \text{ min}^{-1}$; $C_o = 2,32 \text{ mmol/L}$.----- 75
- Figura 4.14- Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS utilizando o k_1 estimado pelo modelo para tiofeno sem tolueno. $T = 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25 \text{ cm}$; $Q = 0,5 \text{ mL/min}$; $D_{ax} = 0,6 \text{ cm}^2/\text{min}$; $k_1 = 2,9 \text{ min}^{-1}$; $C_o = 3,34 \text{ mmol/L}$ ----- 76
- Figura 4.15- Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS utilizando o k_1 estimado pelo modelo para tiofeno sem tolueno. $T = 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25 \text{ cm}$; $Q = 0,5 \text{ mL/min}$; $D_{ax} = 0,6 \text{ cm}^2/\text{min}$; $k_1 = 2,5 \text{ min}^{-1}$; $C_o = 4,49 \text{ mmol/L}$ ----- 76
- Figura 4.16- Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25 \text{ cm}$; $Q = 0,5 \text{ mL/min}$; $D_{ax} = 0,6 \text{ cm}^2/\text{min}$; $k_1 = 3,9 \text{ min}^{-1}$; $C_o = 6,27 \text{ mmol/L}$ ----- 77
- Figura 4.17- Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25 \text{ cm}$; $Q = 0,5 \text{ mL/min}$; $D_{ax} = 0,6 \text{ cm}^2/\text{min}$; $k_1 = 3,7 \text{ min}^{-1}$; $C_o = 8,49 \text{ mmol/L}$ ----- 77

- Figura 4.18- Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19\text{ (cm/min)}$; $D_{ax} = 0,6\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_l = 1,9\text{ min}^{-1}$; $C_o = 3,34\text{ mmol/L}$ ----- 78
- Figura 4.19- Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19\text{ (cm/min)}$; $D_{ax} = 0,6\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_l = 2,27\text{ min}^{-1}$; $C_o = 6,27\text{ mmol/L}$ ----- 78
- Figura 4.20- Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19\text{ (cm/min)}$; $D_{ax} = 0,6\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_l = 2,52\text{ min}^{-1}$; $C_o = 8,49\text{ mmol/L}$ ----- 79
- Figura 4.21- Avaliação da sensibilidade do coeficiente de transferência de massa (k_l) (-) 3,3 (-) 4,0 (-) 3,0 (-) 2,0 (-) 3,7 (cm^2/min) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19\text{ (cm/min)}$; $D_{ax} = 0,6\text{ (cm}^2/\text{min)}$; $k_l = 3,7\text{ (min}^{-1})$; $C_o = 8,49\text{ mmol/L}$; $K = 3,7$ ----- 80
- Figura 4.22- Avaliação da sensibilidade da dispersão axial (-) 1,0; (-) 0,6; (-) 0,54; (-) 0,36 e (-) 0,22 (cm^2/min) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19\text{ (cm/min)}$; $D_{ax} = 0,6\text{ (cm}^2/\text{min)}$; $k_l = 3,7\text{ (min}^{-1})$; $C_o = 8,49\text{ mmol/L}$; $K = 3,7$ ----- 81
- Figura 4.23- Avaliação da sensibilidade da porosidade (-) 0,2 (-) 0,4 (-) 0,55 (-) 0,7 (-) 1,0. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19\text{ (cm/min)}$; $D_{ax} = 0,60\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_l = 3,7\text{ (min}^{-1})$; $C_o = 8,49\text{ mmol/L}$; $K = 3,7$ ----- 81
- Figura 4.24- Curva de *desorção* experimental para tiofeno em n-octano sem tolueno. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $C_o = 2,32$; $K = 3,7$ ----- 82
- Figura 4.25- Curva experimental de *desorção* para tiofeno em n-octano sem tolueno. $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $C_o = 3,34$; $K = 3,0$ ----- 83

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 -	Estruturas moleculares de compostos orgânicos de enxofre encontrados em combustíveis-----	21
Tabela 2.2 -	Principais diferenças entre adsorção física e química-----	24

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 -	Propriedades do adsorbato-----	39
Tabela 3.2 -	Descrição do método cromatográfico-----	43
Tabela 3.3-	Principais características dos experimentos de adsorção realizados neste trabalho-----	44
Tabela 3.4-	Programação do amostrador <i>headspace</i> -----	47
Tabela 3.5-	Parâmetros do modelo matemático-----	59

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 -	Propriedades Texturais do material adsorvente-----	62
Tabela 4.2 -	Comparação de seletividade Tiofeno/Aromático-----	65
Tabela 4.3-	Capacidade de adsorção no leito -----	69
Tabela 4.4-	Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção -----	70
Tabela 4.5-	Parâmetros utilizados no cálculo do calor aparente de adsorção-----	73
Tabela 4.6-	Valores de k_1 para entrada no modelo-----	74
Tabela 4.7-	Parâmetros de entrada para simulação no gPROMS-----	75
Tabela 4.8-	Comparação das Capacidades de Adsorção-----	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔH_0	Calor ou entalpia de adsorção, cal mol ⁻¹
A	Área delimitada pela curva, por $t = t_m$ e $C/C_0 = 1,0$
C	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida, mol L ⁻¹
C_0	Concentração inicial, mol/L ⁻¹
D_{ax}	Coefficiente de dispersão axial, cm ² min ⁻¹
d_p	Diâmetro da partícula, cm
k	Constante de adsorção linear (Henry), adimensional
k_l	Coefficiente de transferência de massa interna, min ⁻¹
L	Comprimento do leito, cm
Pe	Número de Peclet, adimensional
Q	Vazão volumétrica de trabalho, mL min ⁻¹
\bar{q}	Concentração média da fase adsorvida, mmol/g
q^*	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida, mmol /g
R	Constante universal dos gases, KJ/mol
Re	Número de Reynolds, adimensional
T	Temperatura, K
t	Tempo, min
u	Velocidade média do fluido, cm min ⁻¹
V_c	Volume da coluna

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	V
<u>CAPÍTULO 1</u>	
1 INTRODUÇÃO	14
<u>CAPÍTULO 2</u>	
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Questão ambiental	17
2.2 Gasolina	18
2.3 Compostos orgânicos de enxofre	20
2.4 Processos de remoção de compostos sulfurados	21
2.4.1 Hidrodessulfurização (HDS)	21
2.4.2 Dessulfurização por Adsorção	22
2.4.2.1 Tipos de Adsorção	23
2.4.2.2 Isotermas de Adsorção	24
2.4.2.3 Classificação de Isotermas de Vapores	26
2.4.2.4 Lei de Henry	27
2.4.2.5 Isoterma de Langmuir	28
2.4.2.6 Isoterma de Freundlich	29
2.5 Adsorvente	30
2.5.1 Carbono Ativado	30
2.6 Leito Fixo	31
2.6.1 Curva de Ruptura (<i>Breakthrough</i>)	32
2.7 Remoção de Sulfurados	34
<u>CAPÍTULO 3</u>	
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 Materiais	39
3.1.1 Solventes e gases de Cromatografia	39
3.1.2 Adsorbato	39
3.1.3 Adsorvente	40
3.2 Procedimentos experimentais analíticos	40
3.2.1 Caracterização Textural do Adsorvente	40
3.2.2 Preparação das Soluções	41
3.2.3 Análises Cromatográficas	41
3.2.3.1 Experimentos com Acessório <i>headspace</i>	42
3.2.3.2 Experimentos em Leito Fixo	42
3.3 Experimentos de Adsorção	43
3.3.1 Banho Finito com cromatografia em <i>Headspace</i> (BFCH)	44

3.3.2	Cromatografia <i>Headspace</i> modo seletividade -----	45
i)	Preparação das Células de Equilíbrio -----	46
ii)	Programação do <i>Headspace</i> Sampler -----	47
iii)	Determinações do equilíbrio líquido-vapor (ELV)-----	47
iv)	Balanço Material -----	47
3.3.3	Experimentos dinâmicos em Leito Fixo -----	48
3.3.3.1	Empacotamento da coluna -----	50
3.3.3.2	Medição de Curvas de <i>breakthrough</i> -----	51
3.3.3.3	Determinação de Isotermas de adsorção-----	51
3.3.3.4	Cálculos e Estimativas de Parâmetros Hidrodinâmicos e de Transporte-----	53
v)	Densidade de Empacotamento -----	53
vi)	Determinação do Volume morto-----	54
vii)	Dispersão Axial-----	54
3.3.3.5	Modelagem Matemática da adsorção em leito Fixo-----	55
3.4	Calor de Adsorção -----	59

CAPÍTULO 4

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	61
4.1	Caracterização do Adsorvente -----	61
4.2	Cromatografia em Headspace -----	62
4.2.1	Equilíbrio de Adsorção -----	63
4.2.2	Seletividade- -----	
4.3	Equilíbrio de Adsorção na Remoção de Enxofre -----	65
4.3.1	Curvas de <i>breakthrough</i> monocomponentes x multicomponente -----	71
4.3.2.	Calor de Adsorção -----	73
4.4	Comparação entre curvas de <i>breakthrough</i> experimentais e Curvas Simuladas -----	74
4.4.1	Determinação do coeficiente de transferência de massa k_1 -----	74
4.4.2	Curvas de desorção -----	82
4.5	Comparação das Capacidades de Adsorção -----	83

CAPÍTULO 5

5	CONCLUSÃO -----	85
5.1	Perspectivas para Trabalhos Futuros -----	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	88
	APÊNDICE -----	95

1 INTRODUÇÃO

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 microclimas específicos são fatores críticos na magnitude do impacto dessa poluição sobre a saúde e o meio ambiente. Além da quantidade emitida de cada componente, através dos gases de descarga ou pela evaporação dos compostos leves da gasolina, as suas características de reatividade também são fundamentais, porque eles podem reagir com outros elementos da atmosfera gerando outros compostos indesejáveis, como o ozônio, ácido sulfúrico entre outros.

O Brasil apresenta um consumo anual de 40 bilhões de litros de diesel com 500 ppm de enxofre para o diesel metropolitano e 2000 ppm para o diesel interior (BRITO, 2004). O País produzia também 22 bilhões de litros de gasolina com até 1000 ppm de enxofre, provocando, desta forma, uma emissão de 84 mil toneladas de enxofre na forma de gases tóxicos pela queima da gasolina e diesel. Por este motivo, o Brasil segue a mesma tendência dos países desenvolvidos no sentido de reduzir o teor de enxofre nos combustíveis (AGUIAR, 2007).

O enxofre está presente nos combustíveis na forma de enxofre elementar, mercaptanas, sulfetos, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados alquílicos (KROPP *et al.*, 1997; FARAH, 1999). As refinarias utilizam tradicionalmente o processo de hidrodessulfurização (HDS) para reduzir teores de enxofre em frações hidrocarbônicas através de reações com o hidrogênio. A finalidade dos processos de HDT (hidrotratamento) – em que se inclui o HDS – é enquadrar produtos nas especificações exigidas para sua utilização. Estes processos são muito eficientes para remoção de certos tipos de compostos sulfurados, tais como os tióis (mercaptanas) e sulfetos, contudo são menos eficazes para a classe dos tiofenos (TAKAHASHI *et al.*, 2002). Portanto, as indústrias de petróleo tem investido em novas tecnologias de remoção de enxofre, preferencialmente com custos reduzidos para atender às novas especificações ambientais.

A remoção de enxofre dos combustíveis tem ganhado importância desde que os governos mundiais determinaram a redução de enxofre no diesel e na gasolina para 15ppm e 30ppm, a partir dos níveis vigentes no fim do século XX de 430 e 130 ppm, respectivamente (VINAY *et al.*, 2006).

A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) estabeleceu a redução de sulfurados do diesel de 500 ppm para 15 ppm desde junho de 2006 (AVIDAN *et al.*, 2001). De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a meta para 2009 era de 50 ppm para os combustíveis automotivos (DAUZACKER; PALOMBO, 2003), meta esta obtida (Resolução ANP nº 21, de julho de 2009).

A dessulfurização de combustíveis automotivos, tais como diesel e gasolina, é também um fator indispensável para aplicação destes em células combustíveis, visto que como um hidrocarboneto líquido, a gasolina pode ser usada convenientemente como um alimento às células combustíveis. Essas requerem maior rigor nos teores máximos de enxofre permitidos, 1 ppm e preferencialmente 0,1-0,2 ppm para evitar o envenenamento de catalisadores devido aos sulfurados.

Existe um forte incentivo econômico e tecnológico para desenvolver processos efetivos para redução de enxofre das correntes de nafta, sem perda de octanagem, por exemplo, em condições menos severas de pressão e temperatura. Segundo Delitala *et al.* (2008), a nafta proveniente de craqueamento catalítico (FCC) é tipicamente a maior fonte de gasolina. Dessa forma, a tecnologia de adsorção surge como rota alternativa de dessulfurização de fluxo de nafta. De forma a satisfazer as exigências ambientais cada vez mais rigorosas, atenção especial vem sendo dada ao uso da adsorção para remoção de compostos sulfurados, que poderá complementar ou – em alguns casos – substituir os processos de hidrotreatamento (HDT) já existentes (BREYSSE *et al.*, 2003)

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

Adsorventes específicos contendo metais de transição (Ni, Zn, Ag e Cu) são reconhecidamente capazes de capturar compostos de enxofre, por complexar moléculas de adsorbato com elétrons livres em orbitais- π (YANG *et al.*, 2001).

O objetivo geral desse trabalho é avaliar carbonos ativados disponíveis comercialmente quanto a sua capacidade de adsorção e seletividade por tiofenos em soluções orgânicas modelo, verificando a influência da presença de aromáticos.

Como objetivos específicos tem-se:

- 1) Caracterizar o adsorvente carbonoso em termos de textura.
- 2) Realizar o estudo dinâmico e de equilíbrio mono e multicomponente da adsorção em leito fixo, utilizando o adsorvente comercial.
- 3) Determinar a capacidade de adsorção e a seletividade (em relação ao tolueno) do adsorvente por tiofeno.
- 4) Simular computacionalmente o processo em leito fixo para estimar parâmetros de transporte, além de dispor de um modelo que possa ser usado para ampliação de escala do processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Questão Ambiental

As diferentes formas de poluição afetam a composição e o equilíbrio da atmosfera, das águas, do solo e do subsolo, interferem na cadeia alimentar, alteram os mecanismos naturais de proteção do planeta, prejudicam as espécies animais e vegetais existentes e podem ameaçar sua reprodução.

Nas grandes cidades, por exemplo, cerca de 40 % da poluição do ar resulta da queima de gasolina e óleo diesel pelos veículos automotores, responsáveis pela emissão de monóxido e dióxido de carbono (COx), óxidos de nitrogênio (NOx), dióxido de enxofre (SO₂), derivados de hidrocarbonetos (HC) e chumbo. Crescente atenção mundial está sendo direcionada ao processamento das correntes petroquímicas destinadas à produção de combustíveis. Este aumento de interesse está relacionado com o aumento da eficiência térmica e a diminuição dos impactos ambientais decorrentes das emissões de poluentes e gases de efeito estufa.

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 podemos citar o aumento da taxa de corrosão de equipamentos e tubulações e o envenenamento de catalisadores empregados no tratamento catalítico. Além disso, mediante combustão estes compostos liberam dióxido de enxofre (SO₂), um dos principais poluentes atmosféricos e responsável pelas chuvas ácidas (DENOME *et al.*, 1993; ALVES *et al.*, 1999). O dióxido de enxofre torna-se nocivo ao homem quando em concentrações superiores a 100 ppm, sendo letal para concentrações na ordem de 400-500 ppm, causando espasmos dos músculos dos brônquios. 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, constituindo o fenômeno denominado comumente de chuva ácida.

Em 2001, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) anunciou novas regras, que exigem uma redução de 97 % no teor de enxofre do combustível diesel de estrada, ou seja,

seriam permitidos 15 ppm a partir de junho de 2006. Pelo mesmo regulamento, o teor da gasolina passou a 30 ppm, em média, a partir do mesmo ano (SONG; MA, 2003).

Devido à grande poluição ambiental nas cidades no início da década de oitenta (século 20), o Brasil implementou uma política nacional para controle dos poluentes atmosféricos originados da queima de combustível em veículos automotivos. De acordo com a portaria 309 da ANP, (2001), quando a especificação da gasolina era 1000 ppm, metas de redução foram estabelecidas e divididas em duas fases: a primeira, de 400 ppm na gasolina comum em 2007 e a segunda para 50 ppm. A primeira fase não entrou em vigor em 2007 e as gasolinas comercializadas tiveram prazo alargado até junho de 2009 para atenderem à especificação de 400 ppm. Hoje, as novas regulamentações, de acordo com a portaria nº 21 da ANP, de julho de 2009, estabelecem a redução de 400 para 50 ppm de enxofre na gasolina.

2.2 Gasolina

A gasolina automotiva é um derivado do petróleo formado por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos cuja faixa de destilação varia de 30° a 220 °C. É composta de uma cadeia carbônica de 4 a 12 carbonos.

Produzida inicialmente por destilação fracionada, que consiste na separação das frações mais voláteis e mais valiosas do petróleo cru, a gasolina passou a ser obtida por novos processos, como o craqueamento térmico e o craqueamento catalítico desenvolvidos para aumentar o rendimento da produção de gasolina a partir do petróleo. O craqueamento térmico usa calor e altas pressões para efetuar a conversão das moléculas, enquanto o craqueamento catalítico é um método muito mais econômico e eficaz. Este utiliza catalisadores que facilitam a quebra das moléculas.

Também importante é a reforma catalítica, que é um processo de refino com duas principais finalidades, conversão de nafta de baixo IO (índice de octano) em outra de maior IO e produção de hidrocarbonetos aromáticos (DAUZACKER; PALOMBO, 2003).

As propriedades da gasolina dependem basicamente:

- das características físico-químicas do petróleo processado;
- dos processos de refino e das respectivas condições operacionais praticadas;
- das proporções utilizadas de cada fração na formulação da mistura;

- da necessidade de otimizar a produção global da refinaria para atender às demandas dos diversos produtos;
- dos aditivos antioxidantes, anti-detonantes, detergentes, melhoradores de lubricidade.

Atualmente, a maior parte da gasolina consumida no Brasil é produzida a partir da Nafta Craqueada (nafta de FCC) sem hidrotratamento e da Nafta de Destilação Direta (Nafta DD).

Outro importante componente da gasolina brasileira é o AEAC (álcool etílico anidro combustível) cuja participação na formulação tem variado ao longo dos últimos anos, na faixa de 20 a 25 % em volume.

A evolução nas especificações da gasolina restringe cada vez mais a utilização de:

- I. metais, como o chumbo;
- II. compostos químicos, como o benzeno;
- III. famílias de compostos como as olefinas e aromáticos;
- IV. faixas de destilação mais amplas, limitando os compostos mais pesados (PFE-ponto final de ebulição) e os muito leves (PVR-pressão de vapor, PIE-ponto inicial de ebulição e emissões evaporativas);
- V. compostos com baixa octanagem;
- VI. frações com baixa estabilidade à estocagem e transferência (compostos instáveis e reativos que degradam o produto).

Embora diversas propriedades da gasolina estejam se tornando mais restritivas, a concentração de enxofre é a que já recebeu maior atenção e vem sendo reduzida radicalmente, conforme ilustrado na Figura 2.1. Observa-se, na Figura 2.1, que a concentração de enxofre praticada em 2003 corresponde a 50 % daquela tolerada em 1994, e que em 2009 o valor especificado corresponde a apenas 2,5 % daquele tolerado em 1994. Essa restrição tão drástica na concentração de enxofre exige modificações no esquema de produção com a introdução de processos de tratamento específicos para esse fim.

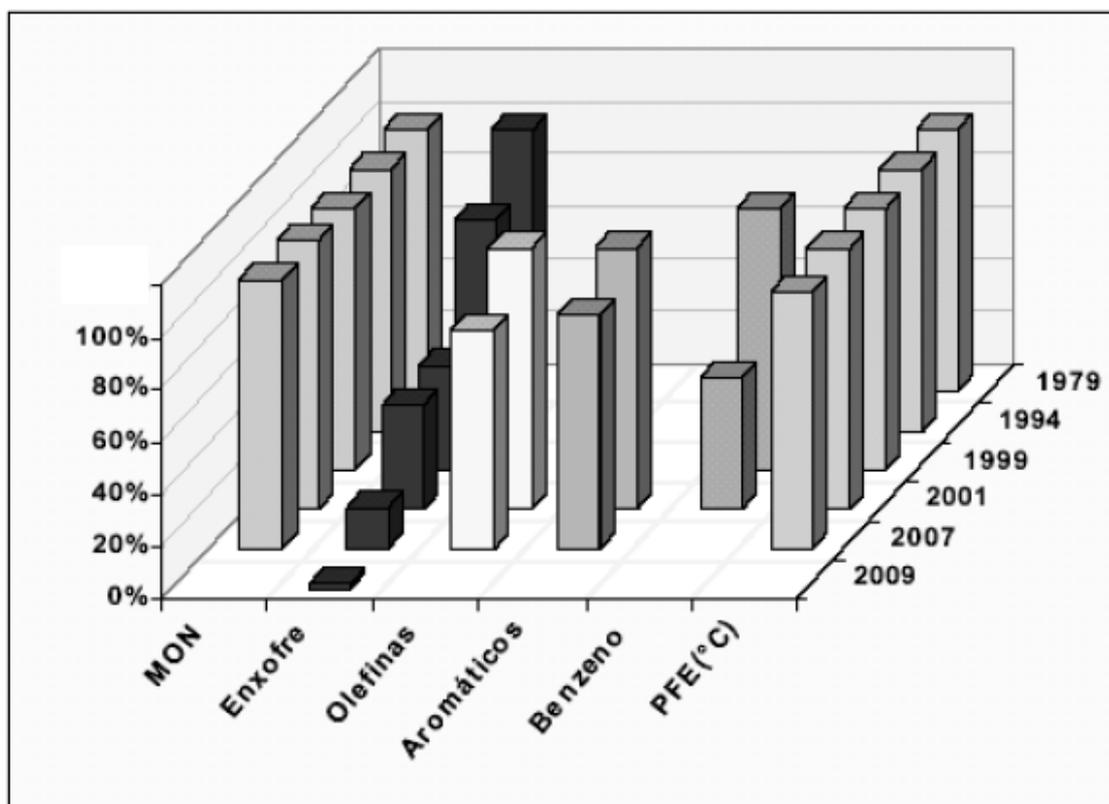


Figura 2.1 - Evolução da especificação de algumas propriedades da gasolina brasileira (DAUZACKER; PALOMBO, 2003).

2.3 Compostos Orgânicos de Enxofre

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

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

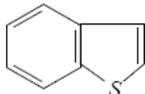
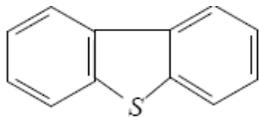
a. Gama da Gasolina: nafta, nafta de craqueamento catalítico (FCC), produtos alquilados, reformados e isomerizados;

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

- benzotiofeno.
- b. Gama do querosene de aviação: nafta pesada, destilados médios;
- benzotiofeno e seus derivados alquilados.
- c. Gama do diesel: destilados médios, óleo leve de reciclo (LCO);
- benzotiofenos alquilados;
 - dibenzotiofeno e seus derivados alquilados.

Na Tabela 2.1 são apresentadas as estruturas moleculares de alguns dos compostos orgânicos de enxofre de interesse, que são mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofeno (T), benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT).

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

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

2.4 Processos de Remoção de Compostos Sulfurados

2.4.1 Hidrodessulfurização (HDS)

O processo convencional de remoção de enxofre é a hidrodessulfurização (HDS). Neste importante processo de refino do petróleo, os compostos orgânicos de enxofre da

alimentação reagem com o hidrogênio e são convertidos a sulfeto de hidrogênio e hidrocarbonetos dessulfurizados (LEE *et al.*, 2002).

Segundo Hernández-Maldonado *et al.* (2005), a hidrodessulfurização é muito eficaz para remover tióis, sulfetos e dissulfetos, mas não é adequada para a remoção de compostos tiofênicos. Outros autores afirmam ainda que devido à baixa reatividade dos alquildibenzotiofenos substituídos nas posições 4 e/ou 6, o processo de hidrodessulfurização inviabiliza a obtenção de combustíveis com percentuais de enxofre adequado às especificações impostas (CASTELLANOS *et al.*, 2002; ROZANSKA *et al.*, 2002). A presença do grupamento alquila nessas posições, diminui o contato do átomo de enxofre tiofênico com os sítios ativos do catalisador do processo de HDS (ROZANSKA *et al.*, 2002).

Um nível relativamente elevado de remoção de enxofre pode ser alcançado por hidrogenação usando catalisadores convencionais ou avançados de CoMo e de NiMo. Contudo, o processo requer elevadas temperaturas (>300 °C) e pressões (20 – 100 atm H₂), que leva simultaneamente à saturação de compostos olefínicos que compromete a octanagem da gasolina (HERNÁNDEZ-MALDONADO *et al.*, 2005; SONG; MA, 2003).

2.4.2 Dessulfurização por Adsorção

A adsorção é um fenômeno que ocorre mediante a transferência de massa de moléculas presentes em um gás ou um líquido para superfície de um sólido acarretando numa maior concentração deste componente nesta superfície em relação à fase livre do gás ou do líquido. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre uma superfície, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente, os adsorventes são sólidos porosos (RUTHVEN, 1984).

Dessa forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsorvivo).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorbato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade real e aparente, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorbato depende: da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As

condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorbato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996).

De acordo com McKay (1996) e Crini (2005), os fenômenos de adsorção envolvidos num processo de adsorção podem ser divididos em três etapas consecutivas:

- Transferência de massa através de uma camada ou “filme” líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente;
- Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;
- Aderência aos sítios de adsorção (ou pseudo-reação de adsorção).

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

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

2.4.2.1 Tipos de Adsorção

Podemos classificar os fenômenos adsorptivos quanto às forças responsáveis em físicos e químicos. A Tabela 2.2 mostra um comparativo entres estes tipos de adsorção.

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

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

A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível não específico onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente.

As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, às forças de Van der Waals, que ocorrem usualmente nos estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e geralmente atinge-se rapidamente o equilíbrio. Na adsorção química, ou quimissorção, ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). Por este motivo, este tipo de adsorção é significativa também a altas temperaturas. A catálise heterogênea geralmente envolve adsorção química dos reagentes como etapa inicial. Para ambos os tipos de adsorção descritos acima, é de fundamental importância que o sólido adsorvente tenha uma grande superfície de contato, ou seja, deve ser altamente poroso, apresentando capilares através dos quais as moléculas de gás possam penetrar e “banhar” o sólido (RUTHVEN, 1984)

2.4.2.2 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração de um dado soluto na fase fluida e sua concentração na fase adsorvida a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é usualmente dada em porcentagem/ fração molar ou como pressão total

ou parcial. Para líquidos, a concentração é frequentemente expressa em unidades de massa ou mol por unidade de volume ou, no caso de soluções bastante diluídas, em partes por milhão (g de soluto em 10^6 g de solução).

A concentração do adsorbato no sólido é dada como massa/mol adsorvida por unidade de massa do adsorvente regenerado. Normalmente, a quantidade de material adsorvido por massa unitária de adsorvente aumenta com o aumento da concentração da fase fluida, embora não linearmente para a maior parte dos casos (RUTHVEN, 1984).

Na Figura 2.2, ilustram-se distintos tipos de isoterma característicos de processos específicos de adsorção. As isotermas que são convexas para o eixo das ordenadas e portanto, côncavas para baixo) são chamadas favoráveis porque uma concentração adsorvida relativamente alta nos sólidos pode ser obtida em baixas concentrações no fluido. Um caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção dita “irreversível” ou retangular, em que a quantidade adsorvida é praticamente constante e independente da concentração na fase fluida. Sistemas adsorvente/adsorbato com este tipo de isotermas costumam apresentar zonas de transferência de massa com tamanho constante em colunas suficientemente longas (KNAEBEL, 1999). A isoterma que é côncava para o eixo das ordenadas (e portanto, convexa para baixo) é chamada desfavorável porque uma carga de adsorbato relativamente alta da fase fluida é requerida para obter-se uma concentração adsorvida apreciável. Conduz a zonas de transferência de massa dispersivas no interior de colunas de adsorção (KNAEBEL, 1999).

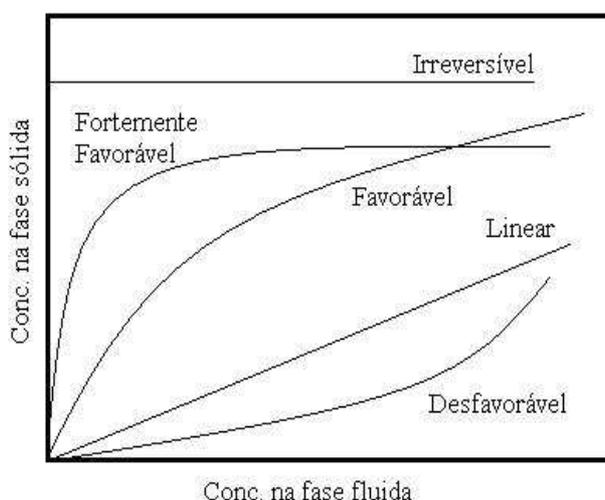


Figura 2.2 – Tipos de isotermas de adsorção comumente encontradas em processos de separação (MCCABE *et al.*, 1985).

Os modelos mais utilizados para descrever isotermas de adsorção não-lineares são Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Brauner-Emmet-Teller, entre outros.

2.4.2.3 Classificação de Isotermas de Vapores

A adsorção é comumente utilizada para fins de caracterização da estrutura porosa de um sólido, utilizando-se para isso moléculas-sonda simples – como o N_2 – em condições de pressão e temperatura nas quais a substância é um vapor condensável (77 K, para o N_2). Isotermas assim obtidas estão apresentadas na Figura 2.3 segundo a classificação BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller). Cada uma das isotermas de adsorção relaciona-se com o tamanho e características dos poros dos adsorventes (YANG, 2003; ROUQUEROL *et al.*, 1999).

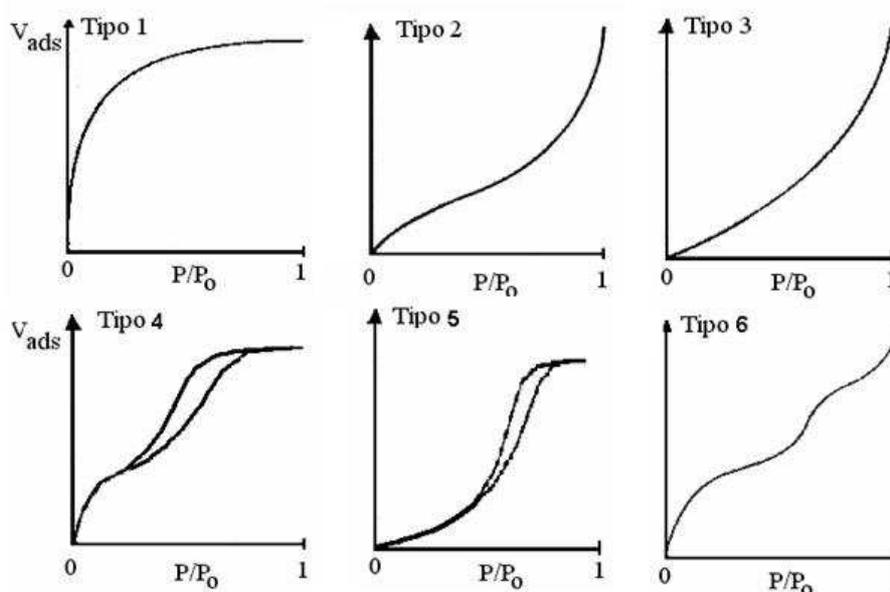


Figura 2.3 – Tipos de Isotermas de adsorção na Classificação BDDT (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

Adsorção em sólidos microporos geralmente conduz a isotermas do tipo I, as mais comumente encontradas. São côncavas para o eixo P/P_0 , reversíveis e evidenciam-se por um aumento inicial rápido de concentração do adsorbato, mas tendendo a um valor limite à medida que a pressão relativa se aproxima da unidade, indicando a formação de uma monocamada.

Nas isotermas do tipo II, relativamente frequentes, ocorre a formação de uma monocamada ou múltiplas camadas adsorvidas até o ponto de inflexão, indicativo de uma provável condensação capilar nos poros mais largos. Este tipo de isoterma é característico de sólidos não porosos ou pouco poroso (essencialmente macroporos).

As isotermas do tipo III, convexas para o eixo P/P₀ são bastante raras e mostram uma adsorção inicialmente incipiente, em virtude da fraca interação adsorvente – adsorbato; no entanto, à medida que aumenta a pressão parcial de adsorbato, aumenta a quantidade adsorvida, com a formação de multicamadas. Neste caso, evidenciam interações adsorbato-adsorbato fortes quando comparadas às interações adsorbato-adsorvente.

Nas isotermas dos tipos IV e V observa-se ciclo de histerese da adsorção, ou seja, as curvas de adsorção e dessorção não se superpõem, fenômeno este associado à condensação capilar ocorrendo em estruturas mesoporosas. No tipo IV há similaridade com a do tipo II a baixas pressões, indicando significativa interação adsorvente/adsorbato. A do tipo V é similar com a do tipo III, porém com histerese, e há fracas interações adsorbato-adsorvente.

A isoterma do tipo VI representa a adsorção ocorrendo camada a camada (multicamada), correspondendo a altura de cada degrau à capacidade máxima para cada camada. São próprias de adsorventes de superfície porosa não-uniforme.

Muitos modelos matemáticos de isotermas de adsorção encontram-se reportados na literatura para correlacionar dados de equilíbrio para os vários tipos de isotermas existentes. Descreveremos e comentaremos, a seguir, os mais comumente utilizados para fins de projeto de colunas de adsorção em processos de separação e purificação.

2.4.2.4 Lei de Henry

A baixas concentrações, toda isoterma de adsorção deve aproximar-se a uma forma linear (lei de Henry), com uma inclinação limite constante, dada pela relação (RUTHVEN, 1984).

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

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

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

2.4.2.5 Isoterma de Langmuir

A primeira teoria que relacionou a quantidade de gás adsorvida com a pressão de equilíbrio do gás foi proposta por Langmuir em 1918. Essa teoria, em princípio, só seria rigorosamente aplicada a sistemas envolvendo adsorção química em sólidos com superfície homogênea, já que pressupunha apenas a formação de uma monocamada do gás. Esse modelo considera ainda a existência de um número bem definido e localizado de sítios de adsorção (q_s), todos energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula é adsorvida por sítio sem qualquer interação com moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (CAVALCANTE, 1998).

Para adsorção em fase líquida, a Equação que representa o modelo de Langmuir é:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (2.3)$$

Em que b é a constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a interação adsorvente-adsorbato, C_{eq} é a concentração na fase líquida em equilíbrio, q_m é a capacidade máxima de adsorção e q é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio.

Os parâmetros b e q_m são constantes que encerram significado físico. O parâmetro b representa a razão entre as constantes de velocidade de adsorção e dessorção, considerando a adsorção como uma pseudo-reação reversível. Altos valores de b indicam alta afinidade do sorbato pelos sítios do material adsorvente. O parâmetro q_m representa o número total de sítios ativos disponíveis no material adsorvente.

Apesar de todas as limitações das hipóteses de formulação do modelo, a equação Langmuir (2.3) é o modelo mais simples utilizado nos estudos de adsorção para isothermas do tipo I ou favoráveis. A Equação 2.3 pode ser re-escrita de modo a relacionar grupos de variáveis de maneira linear, como se vê nas equações 2.4 e 2.5. Esta é uma estratégia simples e direta para estimar os parâmetros b e q_m que melhor ajustem a equação de Langmuir a um

dado conjunto de dados experimentais, ainda que o sistema adsorvente-adsorbato não obedeça rigorosamente às hipóteses originais do modelo.

$$\left(\frac{C_{eq}}{q}\right) = \frac{1}{bq_m} + \frac{1}{q_m}(C_{eq}) \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{1}{q}\right) = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{bq_m}\right)\left(\frac{1}{C_{eq}}\right) \quad (2.5)$$

Em concentrações suficientemente baixas a isoterma de Langmuir reduz-se naturalmente a Lei de Henry, uma vez que:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{q}{C_{eq}} = k_{eq} q_{sat} = k_H \quad (2.6)$$

2.4.2.6 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação puramente empírica, que tem sido largamente utilizada para isotermas pouco favoráveis e desfavoráveis obtidas de sistemas em solução líquida, para as quais não se caracteriza um patamar de concentração adsorvida com o aumento da concentração na fase fluida. Corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. A equação que representa o modelo pode ser expressa:

$$q = K.C^{1/n} \quad (2.7)$$

Ou

$$\text{Log } q = \left(\frac{1}{n}\right) \log C + \log K \quad (2.8)$$

Em que K e n são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam, respectivamente, com a distribuição da capacidade de adsorção dos sítios ativos e da intensidade da energia de adsorção (CIOLA, 1981).

2.5 Adsorvente

É desejável que o adsorvente tenha não só elevada seletividade pelo componente a ser separado, mas também grande capacidade de adsorção. Portanto, os adsorventes mais utilizados industrialmente são materiais porosos, o que implica na necessidade da compreensão dos diversos fenômenos difusivos que podem ocorrer no interior de uma rede porosa. Os poros podem ser classificados em 3 categorias, de acordo com a IUPAC:

- Microporos: $< 20 \text{ \AA}$
- Mesoporos: $20\text{-}500 \text{ \AA}$
- Macroporos: $> 500 \text{ \AA}$

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

2.5.1 Carbono Ativado

É um dos primeiros adsorventes conhecidos e um dos mais utilizados atualmente. Pode ser produzido de várias maneiras e suas características vão depender da matéria prima utilizada e da forma de ativação. Geralmente é produzido pela decomposição térmica de material carbonáceo seguido pela ativação com vapor ou dióxido de carbono em temperaturas elevadas. Sua superfície possui afinidade com substâncias de caráter orgânico, conferindo-lhe sua principal aplicação atualmente, a descontaminação de água destinada ao consumo

humano.

Áreas superficiais efetivas para estes materiais estão, geralmente, na faixa de 300 a 1500 m²/g. Comumente, os carvões que possuem as maiores áreas superficiais são ditos os melhores, mas nem sempre isso é verdade. Deve ser feito um estudo de todas as variáveis relevantes (capacidade, seletividade, dentre outros) para ter certeza da sua eficiência em certo processo.

Atualmente, os carbonos ativados têm sido estudados para aplicações de tratamento de água (KIM; KANG, 2007) e em aplicações mais efetivas como adsorção de poluentes orgânicos (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2005). O carbono ativado tem sido uma das melhores opções de adsorvente devido às suas propriedades hidrofóbicas e sua alta área superficial, além de ser útil para adsorver moléculas com peso molecular entre 45 e 130 (FOSTER *et al.*, 1992; RUHL, 1993; DOLIDOVICH *et al.*, 1999).

Os carbonos ativados podem ser usados, como adsorventes, para fases gasosas ou líquidas e como suporte para catalisador. Uma grande parte dos estudos da literatura diz respeito à adsorção de gases em carbonos ativados e, neste tipo de interação, a morfologia dos poros do material é o principal parâmetro, considerando os casos em que não seja necessária uma funcionalização específica da superfície. Já para as interações do carbono ativado na adsorção em fase líquida ou para o carbono ativado usado como suporte para catálise, a funcionalização da superfície do sólido tem um papel significante (LAHAYE, 1997).

2.6 Leito Fixo

Um processo industrial de separação por adsorção é usualmente implementado em leito fixo e envolve normalmente um ciclo constituído por etapas de saturação ou carga, dessorção ou regeneração e lavagem.

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

Os fatores que governam o funcionamento de uma coluna de adsorção são os fatores hidrodinâmicos, de equilíbrio e de transferência de calor e massa. A cinética de

adsorção pode ser estudada considerando um conjunto de resistências à transferência de massa em série: resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão intercrystalina (macroporos), resistência à difusão intracrystalina (microporos) e/ou difusão superficial.

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

2.6.1 Curva de Ruptura (*Breakthrough*)

A variação de concentração à saída de um leito fixo como resposta a um degrau positivo de concentração é conhecida como curva de ruptura ou curva de *breakthrough*. A curva de breakthrough fornece informações relativas ao equilíbrio de adsorção do adsorbato no adsorvente contido na coluna e dos fenômenos cinéticos ocorrentes na zona de transferência de massa (CAVALCANTE JR, 1998).

Na Figura 2.4 é mostrada uma representação esquemática de uma zona de adsorção ou de transferência de massa em quatro momentos importantes.

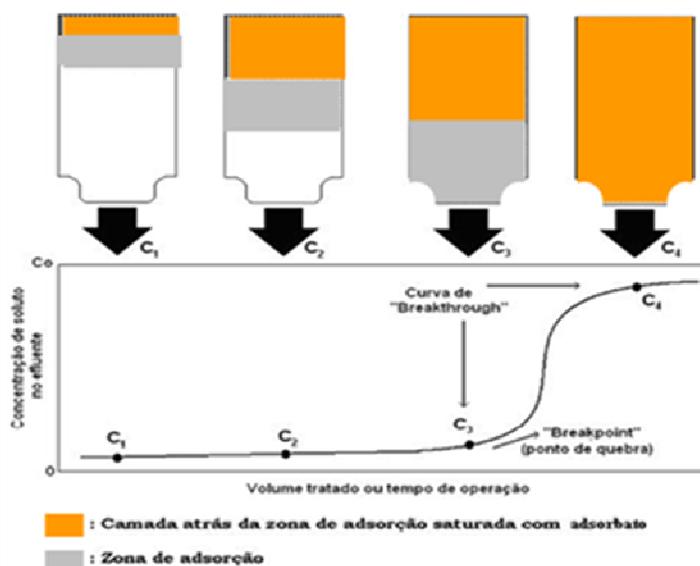


Figura 2.4 - Ilustração de uma curva de *breakthrough* (RAMOS, 2008).

No primeiro ponto, os adsorbatos contidos em uma solução passam através de um leito empacotado, entram em contato com o adsorvente no topo da coluna e são adsorvidos rapidamente, e aos poucos os que ainda ficaram no líquido vão sendo removidos pelo adsorvente situado nas regiões próximas do leito. Neste instante, o efluente na saída é praticamente livre de adsorbato (ponto C1).

Nos instantes seguintes, a parte superior do leito está praticamente saturada e distingue-se uma estreita faixa de concentração variável denominada zona de transferência de massa, na qual a concentração varia do valor da concentração da alimentação (adjacente à porção saturada) a zero, porém a concentração do efluente C₂ na saída ainda é praticamente zero.

Finalmente em C₃ a parte baixa da zona de transferência de massa alcançou o fundo do leito e a concentração de adsorbato à saída do leito é diferente de zero, instante chamado de *Breakpoint* (ponto de ruptura). A concentração de adsorbato na saída seguirá aumentando mais ou menos rapidamente porque a zona de transferência de massa passa através do fundo da coluna e em C₄ praticamente se atinge o valor da concentração de alimentação C₀. No ponto C₄ a coluna está praticamente completamente saturada com adsorbato. A porção da curva entre C₃ e C₄ é denominada curva “*Breakthrough*”. Pouca ou nenhuma adsorção acontece com um fluxo posterior de líquido através da coluna e, para propósitos práticos, atingiu-se o equilíbrio.

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

Se a zona de transferência de massa é estreita, a curva de breakthrough será pouco inclinada, tendendo a vertical, como pode ser observado na Figura 2.5 a, enquanto que, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada, como pode ser observado pela Figura 2.4 b (KLEINÜBING, 2006).

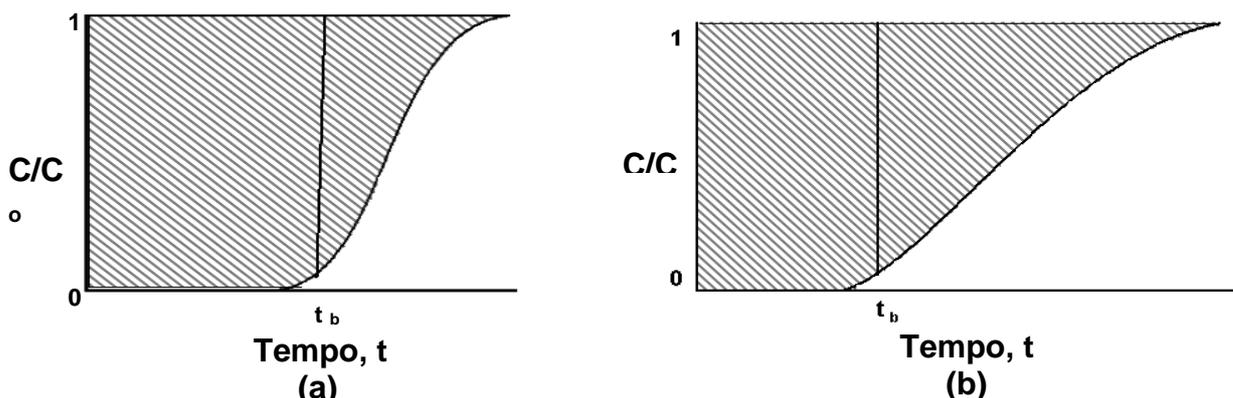


Figura 2.5 - Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla (KLEINUBING, 2006).

2.7 Remoção de Sulfurados

Existe uma ampla variedade de estudos sobre remoção de compostos da família dos sulfurados de combustíveis (KING *et al.*, 2000; TAKAHASHI *et al.*, 2001; HERNÁNDEZ-MALDONADO *et al.*, 2004; HERNÁNDEZ-MALDONADO *et al.*, 2005). O processo HDS tem sido amplamente utilizado nas indústrias por ser um método eficiente para remoção de sulfurados do diesel e da gasolina. O processo envolve o uso de catalisador NiMo/Al₂O₃ e CoMo/Al₂O₃, temperatura de 300-340 °C e alta pressão de hidrogênio (XUE *et al.* 2005; BAEZA *et al.* 2007). Dessa forma, têm sido buscadas soluções tecnológicas alternativas para ir a níveis mais profundos de dessulfurização, visto que aumentar a severidade da HDS requer altos gastos econômicos e energéticos. Diante disso, a dessulfurização por adsorção tem sido apontada como um processo promissor nos dias atuais para produzir combustíveis mais limpos para o futuro.

Uma grande variedade de materiais adsorventes como carbono ativado (AC), sílica, zeólitas, zeólitas trocadas, AC/zeólitas tem sido reportados para adsorção de sulfurados. Salem (1994) estudou a dessulfurização de nafta usando AC, Zeólita 5A e 13X. O carbono ativado mostrou maior capacidade de retenção para maiores temperaturas. A zeólita 13X foi superior para a remoção de enxofre das correntes a temperatura ambiente. Conseqüentemente, uma combinação de dois leitos foi proposta para aplicação industrial. Nenhum dado sobre a regeneração do adsorvente foi apresentado.

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

No estudo de dessulfurização por adsorção de cobre suportado em zircônia, Baeza *et al.* (2008) observaram que a capacidade de adsorção aumenta juntamente com a quantidade de cobre chegando a um máximo de 3 %. Com uma capacidade máxima de adsorção do sulfurado de 0,49 mmol de enxofre por grama de adsorvente sem a presença do aromático e de 0,18 mmol de enxofre por grama com a presença do aromático. Semelhante diminuição na capacidade foi encontrada por Henández-Maldonado *et al.*, 2003.

Yang *et al.* (2001) estudaram zeólitas NaY trocadas com íons Cu^+ e Ag^+ . Esses adsorventes podem remover sulfurados dos combustíveis comerciais a temperatura e pressão ambiente, podendo-se reduzir o teor de enxofre de 430 para menos de 0,2 ppm. Os estudos sugerem que o metal de transição tem forte afinidade para adsorção de compostos organossulfurados.

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

Em particular a zeólita Cu(I)Y exibe alta capacidade de adsorção e seletividade para compostos sulfurados de combustíveis de transporte. No entanto, não é estável, podendo se oxidar facilmente em Cu(II)Y. Uma vez oxidada não forma complexação- π , o que faz com que a zeólita perca a seletividade pelo sulfurado. Diante disso, Wang *et al.* (2006) através de experimentos preliminares afirmaram que adsorventes impregnados com paládio (Pd) mostram maior capacidade adsorptiva pelo sulfurado do que zeólitas Cu(I)Y. O objetivo do seu trabalho foi desenvolver um adsorvente estável e de alta capacidade para remoção dos sulfurados dos combustíveis para quantidade inferior a 1 ppm. Vários adsorventes, incluindo carbonos ativados impregnados, PdCl_2/AC e CuCl_2/AC , $\text{PdCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e zeólita Cu(I)Y foram investigados para dessulfurização do combustível do JP-5 usando um sistema de leito fixo. Os resultados mostram que PdCl_2/AC pode reduzir a quantidade de sulfurados do combustível de uma concentração de 1170 ppm para de 1 ppm.

King e Li (2006), objetivando comparar e quantificar o desempenho de zeólitas Cu(I)Y e Cu(II)Y quanto à remoção de diferentes tipos de espécies de sulfurados presentes numa mistura sintética da gasolina de baixa concentração de tiofeno concluíram que quando

aromáticos ou olefinas estão presentes, a adsorção do tiofeno é fortemente comprometida em ambas zeólitas.

Materiais carbonosos são amplamente usados como adsorventes para compostos orgânicos contaminantes devido a natureza dos seus poros e a larga superfície específica. Particularmente, carbonos ativados tem sido promissores adsorventes para remoção de sulfurados contidos nos combustíveis (ANIA *et al.*, 2005; DELIYANNI *et al.*, 2009).

A remoção de tiofeno e dibenzotiofeno, compostos presentes na gasolina real, vem sendo muito estudada por diferentes autores. Yu *et al.* (2008) estudaram a remoção desses sulfurados de óleos combustíveis, como gasolina e diesel, com carbono ativado como adsorvente antes e depois de tratados com HNO₃ a diferentes temperaturas em um reator tipo batelada. Os dados foram analisados usando um cromatógrafo gasoso (CG) e um detector de ionização de chama (FID). A eficiência para remoção do tiofeno foi apreciavelmente melhorada com a modificação dos carbonos ativados, não ocorrendo o mesmo, no entanto, para remoção do DBT. O tratamento com o ácido aumenta a superfície hidrofílica do adsorvente e pela maior polaridade do tiofeno em relação ao DBT, este é preferencialmente adsorvido. Dessa forma, a superfície química do adsorvente carbonoso é um fator fundamental que afeta o desempenho da dessulfurização do adsorvente.

Alhamed e Bamufleh (2008) estudaram a capacidade adsortiva de um carbono ativado preparado com ZnCl₂ como agente ativante utilizando dibenzotiofeno (DBT) como sulfurado em uma solução modelo de diesel (500 ppm) e do diesel comercial. Os experimentos foram realizados em batelada a temperatura ambiente e analisados por CG. Foi realizado o ajuste seguindo os modelos das isotermas linear, Freundlich e Langmuir. A isoterma de Freundlich para adsorção de DBT no diesel comercial ajustou os dados muito melhor quando comparados com a isoterma de Langmuir. Isto sendo atribuído pelos autores devido a existência de muitos outros compostos sulfurados, aromáticos e nitrogenados competindo com o DBT pelos sítios de adsorção da superfície do adsorvente.

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

Com o objetivo de esclarecer a influência do aromático na dessulfurização, também foi feito um estudo usando uma mistura modelo de tiofeno em heptano na ausência de tolueno. As quantidades adsorvidas foram maiores do que aquelas na solução modelo de gasolina hidrodessulfurizada. Isto indica que a adsorção competitiva do tolueno toma lugar durante a adsorção de tiofeno. No entanto, como a concentração de tolueno (109 mM) é muito maior do que a de tiofeno (0,156 mM), a percepção do tiofeno na solução modelo mostra que as zeólitas trocadas com metal tem elevada seletividade para tiofeno do que para o tolueno. A capacidade de adsorção do 1-BT é 1,5 vezes maior do que a do tiofeno.

Muitos autores (WANG *et al.*, 2006; BAEZA *et al.*, 2008; XUE *et al.*, 2005; TIAN *et al.*, 2006) tem estudado a competição sulfurado/aromático em diferentes materiais adsorventes. E sugerem que o aromático sempre é preferido nos estudos de dessulfurização.

O efeito de olefinas e aromáticos na dessulfurização também foi estudado por Tang *et al.* (2008) que, analisando vários combustíveis modelo, concluíram que a capacidade de adsorção do sulfurado decresce consideravelmente mesmo com adsorventes impregnados com metais.

Laborde-Boutet *et al.* (2006) no intuito de pesquisar a adsorção competitiva de tiofeno/tolueno em zeólitas NaY e NaX, encontraram parâmetros de isoterma de Henry para ambos compostos, e pode-se afirmar que a maior seletividade é pelo aromático pela ordem de grandeza da constante de adsorção.

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

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

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

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

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, é apresentada a descrição dos materiais, equipamentos e procedimento experimental utilizado na realização dos experimentos em modo headspace e em leito fixo.

3.1 Materiais

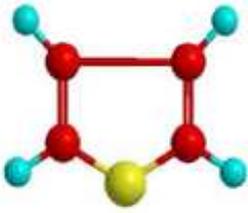
3.1.1 Solventes e Gases de Cromatografia

Os solventes utilizados foram o n-hexano P.A. (VETEC, 99 %) e o n-octano P.A. (VETEC, 99 %), representativos das parafinas presentes na gasolina, e o tolueno P.A. (VETEC, 99 %), que representa os hidrocarbonetos aromáticos. Os gases utilizados nas análises cromatográficas foram hidrogênio, ar sintético e nitrogênio (todos com pureza de 99,99 %), fornecidos pela White Martins (Brasil).

3.1.2 Adsorbato

O adsorbato escolhido como composto para representar a classe dos compostos de enxofre foi o tiofeno (SIGMA ALDRICH, P.A. 99 %), presente na maioria das gasolinas, mesmo após os processos HDS. A Tabela 3.1 mostra as propriedades físico-químicas do composto.

Tabela 3.1 - Propriedades do adsorbato tiofeno

Estrutura Molecular	Propriedades Físico-químicas
 <p style="text-align: center;">Tiofeno</p>	Massa Molar: 84,14 [g/mol] Ponto de Ebulição: 84 [°C] Ponto de Fusão: 38 [°C] Densidade relativa (água=1): 1,06 Solubilidade em água: nenhuma Pressão de vapor, KPa a 12,5°C: 5,3 Densidade relativa de vapor (ar = 1): 2,9 Ponto de fulgor: -1[°C] Temperatura de auto ignição: 395 [°C]

Fonte: THIOPHENE, WIKIPEDIA, 2010

3.1.3 Adsorvente

Nos experimentos realizados, foi utilizado o adsorvente comercial GAC 830W da Norit (Holanda). Antes de cada corrida experimental, as amostras passaram por um tratamento prévio que consistiu no ajuste da umidade e da granulometria. Escolheu-se uma faixa granulométrica de partículas entre 0,35 a 0,5 mm. O ajuste granulométrico foi feito em peneiras de abertura entre 100 e 140 mesh.

O tratamento térmico, ativação, do carbono ativado foi realizado em forno mufla, com elevação da temperatura até 140°C, a uma taxa de aquecimento de 2°C/min), por um período de 6 horas.

3.2 Procedimentos experimentais analíticos

3.2.1 Caracterização Textural do Adsorvente

A estrutura porosa do carbono ativado utilizado foi caracterizada mediante isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, as quais fornecem informações sobre a área superficial, volume de poros, morfologia e distribuição de tamanhos de poros.

O equipamento utilizado para as análises foi o Autosorb-1, modelo ASIMP. LP6, da Quantachrome (EUA). O princípio de funcionamento deste equipamento é baseado no método volumétrico, através do qual o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença entre a pressão inicial aplicada e aquela atingida após estabelecido o equilíbrio de adsorção com o sólido. O equipamento dispõe de um sistema de aquisição de dados e *software* capaz de apresentar os gráficos dos experimentos e realizar os cálculos necessários para avaliação das propriedades texturais dos materiais.

A determinação da área específica dos adsorventes é obtida pelo método BET, desenvolvido em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller, sendo o método mais utilizado em laboratórios de pesquisa e em indústrias (ROUQUEROL *et al.*, 1999; SING *et al.*, 1990). Baseia-se na teoria da fisissorção em multicamadas, na qual o equilíbrio que se estabelece entre o gás na fase gasosa e na fase adsorvida se verifica por um número variável de camadas moleculares, indo desde a superfície livre do adsorvente até um número de camadas delimitado pelas dimensões dos poros.

3.2.2 Preparação das Soluções

Para emprego em todos os experimentos deste trabalho, as soluções foram preparadas gravimetricamente. Para os experimentos de banho finito em *headspace* foram utilizadas soluções de tiofeno em n-hexano nas concentrações de 5 a 40 % m/m como padrões de enxofre para construção das curvas de calibração e construção da isoterma de equilíbrio. Já para os experimentos em *headspace* no modo seletividade, soluções 1:1 de tiofeno/tolueno (m/m) foram preparadas. As análises das fases líquida e vapor foram efetuadas no cromatógrafo gasoso (CG) 3800 com um detector de ionização de chama (FID).

Para os experimentos em leito fixo, soluções modelo de tiofeno em n-octano de concentrações entre 100 e 1000 ppm foram preparadas e utilizadas como padrão de calibração para cromatografia a gás com detector PFPD (detector fotométrico pulsante de chama).

Para as corridas experimentais em leito fixo a 30 e 45 °C, foram utilizadas soluções sintéticas de 250 a 1000 ppm de tiofeno em n-octano, preparadas a partir de uma solução estoque de 2000 ppm (em n-octano) e uma gasolina sintética representada por uma mistura de 80 % de n-octano (representando as parafinas), 20 % de tolueno (representando os hidrocarbonetos aromáticos), dopadas com 250 a 1000 ppm do contaminante tiofeno (representando os compostos sulfurados).

As análises do tolueno (20 %) presente nas soluções modelo tiofeno/tolueno/octano foram feitas por diferença de massa específica em um densímetro digital modelo DMA 4500 da ANTON PAAR (Brasil). Para isso foram preparadas e utilizadas como padrão de aromático uma curva de calibração (5 a 25 %) tolueno/n-octano.

3.2.3 Análises Cromatográficas

O método de análises químicas utilizado para determinação do tiofeno foi a cromatografia em fase gasosa. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo gasoso (CG) da Varian (EUA), modelo CP-3800. A cromatografia é um poderoso método de separação que encontra aplicação em todos os ramos da ciência. O uso acentuado da cromatografia gasosa se deve aos baixos limites de detecção que podem ser conseguidos. Dependendo do tipo de substância analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de 10^{-12} g ou até menos. As condições de análise variaram conforme o tipo de experimento de adsorção realizado, como se detalha a seguir.

3.2.3.1 Experimentos com Acessório *headspace*

Utilizaram-se nesta análise os seguintes gases: nitrogênio (30 mL/min) como gás de arraste e gás de *make-up*, hidrogênio (30 mL/min) e ar sintético (300 mL/min) como gases de alimentação do detector FID. Empregou-se uma coluna Cp-Wax 52CB capilar com 25 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro (fase estacionária de 0,2 μ m de diâmetro). O volume injetado foi de 0,5 microlitros e as temperaturas do injetor, forno e detector foram 250 °C, 60 °C a 125 °C e 260 °C, respectivamente. Antes da injeção automática via *headspace*, foi necessário injetar os componentes puros para identificação de seus respectivos tempos de retenção.

Ao final de cada corrida cromatográfica, através do sistema de aquisição de dados do próprio instrumento, foram calculadas as áreas dos picos detectados e, desprezando-se as impurezas relacionadas ao experimento, a fração mássica de um certo componente foi determinada a partir da razão entre a área do pico correspondente a este componente e o somatório de todas as áreas relevantes (Equação 3.1).

$$\gamma_i = \frac{A_{pico_i}}{\sum A - \sum A_{picos_j}} \quad (3.1)$$

3.2.3.2 Experimentos em Leito Fixo

Para as análises em leito fixo o detector empregado para as análises foi o PFPD (detector de fotometria de chama pulsante) acoplado ao cromatógrafo gasoso. A resposta do detector guarda uma relação exponencial entre a concentração e a área sob o pico, ou seja, a concentração de enxofre é proporcional ao quadrado da área do pico cromatográfico. Para quantificação do tiofeno, primeiro foi feita uma curva de calibração de concentração versus área. Com essa curva fez-se a linearização da resposta do detector na faixa de concentração de 100 a 1000 ppm. Admitiram-se no cromatógrafo os seguintes gases: nitrogênio como gás de arraste, hidrogênio (13,5 mL/min) e ar sintético (ar₁ 10 mL/min) e (ar₂ 17 mL/min) como gases de alimentação do detector. Para a quantificação do sulfurado empregou-se uma coluna apolar CP-Sil 5CB capilar com 25 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro (fase estacionária de 0,2 μ m de diâmetro). O volume injetado foi de 0,5 microlitros e as temperaturas do injetor, forno e detector foram 200 °C, 50 °C a 120 °C e 200 °C,

respectivamente. Os principais parâmetros dos métodos cromatográficos utilizados encontram-se resumidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Descrição do método cromatográfico utilizado como método analítico nos experimentos em headspace e em leito fixo.

<i>Cromatógrafo a gás</i>	<i>CP3380 Varian</i>	
Coluna	Cp-Wax 52CB	CP- Sil 5CB
Detector	FID	PFPD
Temperatura do detector	260 °C	200 °C
Temperatura do injetor	250 °C	200 °C
Temperatura do forno	60 °C – 125 °C	50 °C - 120°C
Tempo de Análise	14,6 min	6,50 min
Gás de arraste	Nitrogênio Split (50 mL/min)	Nitrogênio split (100 mL/ min)
Gas do detector	Ar (300 mL/min) Hidrogênio (30 mL/min)	Ar ₁ +Ar ₂ (27 mL/ min) Hidrogênio (13,5 mL/ min)

3.3 Experimentos de Adsorção

Realizaram-se dois tipos de experimentos de adsorção: em modo headspace (banho finito e seletividade) e em leito fixo, os quais serão melhor detalhados nesta seção e se encontram resumidos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Principais características dos experimentos de adsorção realizados neste trabalho.

	Experimentos em Headspace	Experimentos em Leito fixo
Método Analítico	Cromatografia com detector FID	Cromatografia com detector PFPD
Solvente	n-hexano (banho finito) tolueno (modo seletividade)	n-octano e n-octano/tolueno (80:20, vol)
Temperaturas estudadas	60 °C	30 e 45 °C
Adsorvente	Carbano ativado 830W da Norit	
Adsorbato	Tiofeno	
Faixa de Concentração de tiofeno	5 a 40 % m/m	100 a 1000 ppm
Dados obtidos	Isoterma/Curva de Seletividade	Isoterma/Curvas de Breakthrough

3.3.1 Banho Finito com cromatografia em *Headspace* (BFCH)

A técnica do banho finito ou adsorção em batelada consiste em colocar em contato quantidades conhecidas de adsorvente regenerado e adsorbato e, em seguida, medir a diferença entre a concentração inicial e aquela atingida após o sistema ter atingido o equilíbrio termodinâmico, o que permite calcular a quantidade adsorvida naquela condição de temperatura.

Os experimentos de banho finito em *headspace* são semelhantes aos tradicionalmente utilizados. A diferença consiste na determinação da concentração da fase líquida. No experimento tradicional, a concentração da fase líquida é determinada pela amostragem da fase líquida. No experimento em *headspace* é amostrada a fase vapor em equilíbrio com a fase líquida (esta, por sua vez, em equilíbrio com o sólido). Essa técnica (BFCH) vem se mostrando bastante promissora, pois é capaz de superar alguns dos inconvenientes das demais técnicas, como utilizar pequenas quantidades de adsorvente, além de minimizar eventuais desequilíbrios no sistema adsorbato-adsorvente através da

amostragem da fase vapor (BUARQUE *et al.*, 2005). Na Figura 3.1, ilustra-se esquematicamente o procedimento experimental utilizado.

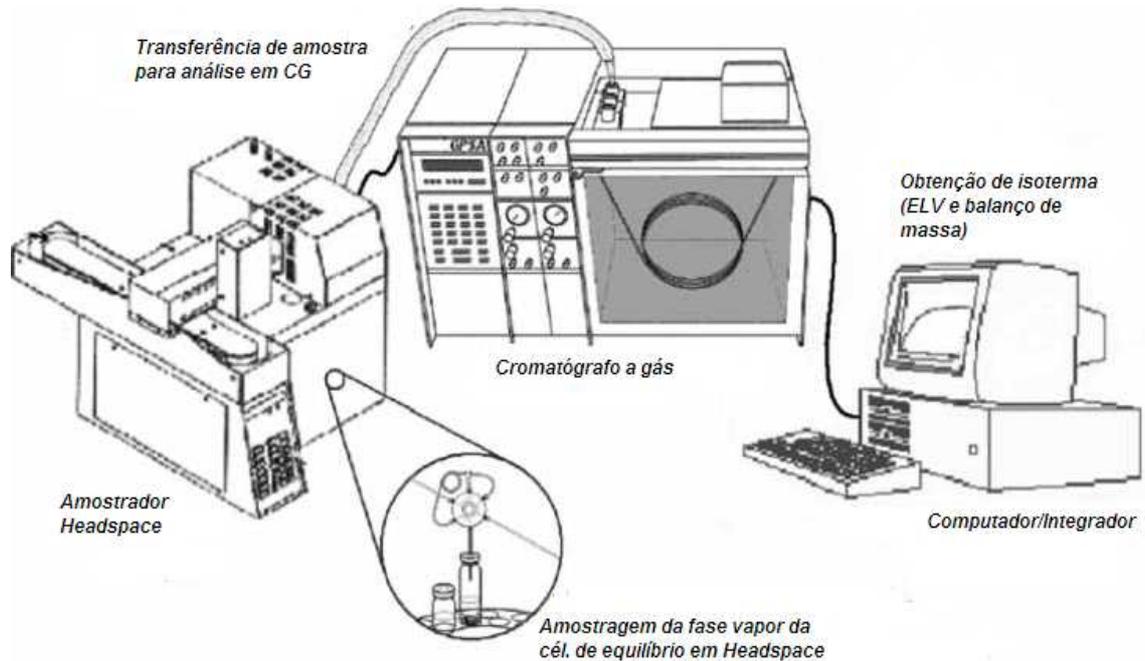


Figura 3.1 - Sistema Esquemático da técnica de *headspace* (BUARQUE *et al.*, 2005).

No método banho finito, uma pequena quantidade de adsorvente é acondicionada em um frasco hermético, ao qual é adicionada a solução modelo de concentração conhecida a temperatura constante de 60 °C. Decorrido o tempo de equilíbrio (2 horas), a fase vapor é amostrada pelo *headspace* e analisada pelo cromatógrafo a gás. Com esses dados e dispondo de uma relação adequada de equilíbrio líquido-vapor, a concentração da fase líquida é determinada e, por balanço de massa, a quantidade adsorvida pode ser calculada (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

3.3.2 Cromatografia *Headspace* modo seletividade

O modo seletividade consiste em analisar o sistema no ponto de saturação do adsorvente, isto é, quando a quantidade de adsorbato líquido adicionado é exatamente aquela necessária para saturar completamente o adsorvente. Neste momento, a composição da fase adsorvida em equilíbrio (Z) reflete a afinidade relativa ($\alpha_{\text{tio,tol}}$) do adsorvente pelos vários componentes da mistura adicionada. A fase vapor (Y) está em equilíbrio com a fase líquida (X), que está na iminência de se formar. Conhecidas as relações de composição do vapor

(Y_{tio}/Y_{tol}), pode-se determinar por relações de equilíbrio líquido-vapor a composição da fase líquida (X_{tio}/X_{tol}) e conseqüentemente, a seletividade relativa entre os componentes tiofeno e tolueno representada pela Equação 3.2 (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

$$\alpha = \frac{Z_{tio} / Z_{tol}}{X_{tio} / X_{tol}} \quad (3.2)$$

Em que Z_{tio}/Z_{tol} é a relação de concentração da mistura original. Ajustando a equação 3.2 (por exemplo, $Z_{tio}/Z_{tol} = 1$), esta pode ser representada para o sistema tiofeno/tolueno (50/50 %m/m) como sendo:

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

i) Preparação das Células de Equilíbrio

Foram preparadas oito células de equilíbrio em cada um dos testes monocomponente e de seletividade. As células de equilíbrio consistiam de frascos de 20 mL, próprios ao uso no *headspace*, contendo uma quantidade constante de adsorvente, previamente tratado termicamente e pequenas quantidades de líquido.

O *headspace* Tekmar 7000 comporta até 12 células de equilíbrio. Nos experimentos em banho finito, nove células de equilíbrio foram utilizadas, sendo 8 pontos de isoterma, em que cada célula consistia de uma concentração inicial diferente (5 a 40 %) e um ensaio controle, que consistia da mistura sem o adsorvente. Para os estudos de seletividade contactaram-se quantidades crescentes de líquido de uma solução tiofeno/tolueno (50/50 %), procurando cobrir uma ampla faixa de razão de massas líquido/sólido, em busca de um valor correspondente à cobertura total de adsorbato sem excesso de líquido.

ii) Programação do *Headspace Sampler*

A programação do dispositivo amostrador utilizado consiste basicamente na definição das temperaturas e tempos de equilíbrio, injeção e transferência de amostra. Foram feitos testes de tempo de equilíbrio para os ensaios mono e multicomponentes de pelo menos 24 horas obtendo-se um tempo mínimo de 2 horas para que o equilíbrio desejado no forno fosse atingido. A temperatura de equilíbrio no forno foi 60 °C, a do loop de amostragem, 10 °C acima da temperatura do forno e a temperatura da linha de transferência, 10 °C acima da temperatura do loop, para evitar a possível condensação de vapores nessa linha. A Tabela (3.4) sintetiza os parâmetros de programação do headspace usados nas análises.

Tabela 3.4 - Programação do amostrador *headspace*

<i>Headspace Sampler:</i>	Tekmar
Tempo de equilíbrio no forno:	120 min
Temperatura do forno (equilíbrio):	60 °C
Temperatura do loop de amostragem:	70 °C
Temperatura da linha de transferência:	80 °C
Pressão do gás de arraste:	10 psi
Pressão no frasco:	5,0 psi
Tempo de injeção:	0,50 min
Tempo de Pressurização:	0,20 min
Tempo de amostragem:	0,16 min
Tempo de equilíbrio no <i>loop</i> :	0,01 min

iii) Determinações do equilíbrio líquido-vapor (ELV)

Para determinação das frações mássicas da fase líquida em equilíbrio com a fase vapor, foi realizado um estudo experimental do ELV do tiofeno em hexano. Foram preparadas células de equilíbrio sem adsorvente apenas com a solução contendo 5 a 40 % m/m de tiofeno/hexano. Decorrido o tempo de equilíbrio, para esse sistema e sob temperatura de 60°C, a fase vapor foi amostrada pelo *headspace* e a fase líquida injetada manualmente no GC.

iv) Balanço Material

Realizando um balanço material para um componente *i* (adsorbato) entre a condição inicial e a de equilíbrio, na técnica BFCH, chega-se à Equação 3.4 para a concentração adsorvida na adsorção monocomponente (BUARQUE *et al.*, 2005).

$$q_i = \frac{m_l}{m_s} \cdot \frac{(x_{i,0} - x_{i,eq})}{(1 - x_{i,eq}) \cdot M_i} \quad (3.4)$$

Em que q_i é a quantidade adsorvida (mol/g), $x_{i,0}$ é a fração mássica inicial no líquido, m_l , a massa inicial do líquido (g), m_s é a massa de adsorvente (g), M_i a massa molar do componente (g/mol), e $x_{i,eq}$ é a fração mássica do componente i na condição de equilíbrio. A concentração da fase líquida no equilíbrio (C_i) é dada pela Equação 3.5:

$$C_i = \frac{x_{i,eq} / M_i}{x_{i,eq} \cdot V_i + x_{j,eq} \cdot V_j} \quad (3.5)$$

Em que V_i e V_j são os volumes específicos dos componentes i e j , adsorbato e solvente, respectivamente.

3.3.3 Experimentos dinâmicos em leito fixo

Para os experimentos em leito fixo, foi utilizada a instalação mostrada na Figura 3.2, constituída de uma coluna de aço inox, com diâmetro interno de 0,46 cm e 25 cm de comprimento, inserida em um sistema interligado com bomba e medidor de pressão utilizada em cromatografia líquida de alta eficiência (Varian ProStar 210), com um forno para o controle da temperatura. Após a avaliação da porosidade do leito, a coluna foi conectada e o solvente foi bombeado na mesma vazão de operação por um determinado período, para garantir que todo o sistema estivesse equilibrado. Em seguida, no instante convencionado como $t = 0$, passou-se a bombear uma solução contendo o sulfurado pela coluna por tempo suficiente para saturá-la completamente.

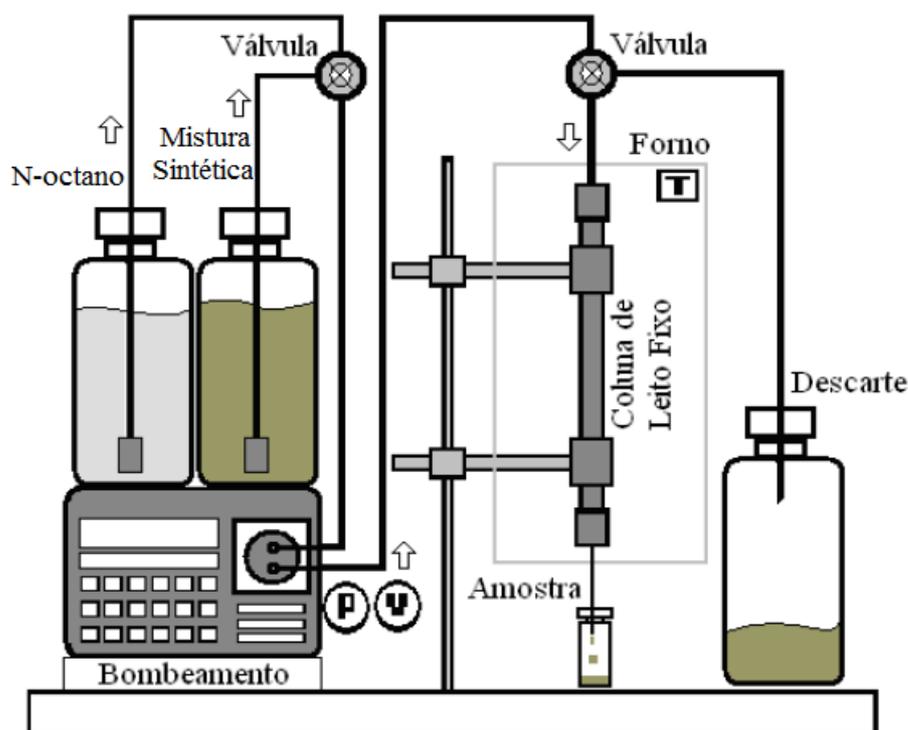


Figura 3.2 - Representação do sistema de adsorção em leito fixo utilizado neste trabalho (LUNA, 2007).

Para o cálculo do tempo de experimento (*breakthrough*) foi necessário conhecer o tempo para a solução escoar em todas as conexões - excluindo a coluna - até o frasco de coleta. Este tempo que o soluto leva para percorrer é chamado de tempo morto. Esse tempo foi medido e subtraído do tempo total de cada corrida. As amostras foram coletadas na saída do leito para análise cromatográfica.

No início, a concentração do tiofeno na saída do leito era nula, mas com decorrer do experimento, a concentração de sulfurado na saída do leito foi aumentando com o tempo até atingir o valor da concentração de entrada do leito (Figura 3.3). É quando se considera que o equilíbrio entre as concentrações do adsorbato nas fases líquida e adsorvida foi atingido.

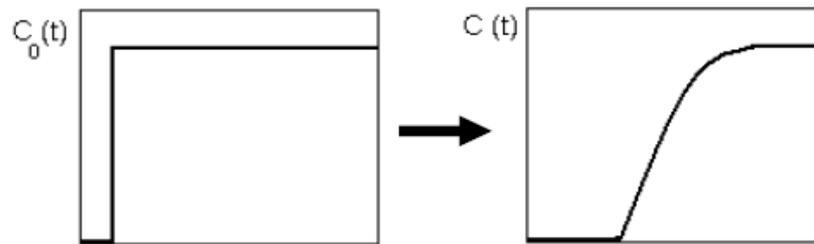


Figura 3.3 - Ilustração do degrau de concentração aplicado à entrada de um leito fixo e a resposta esperada à saída (LUNA, 2007).

3.3.3.1 Empacotamento da coluna

O empacotamento das partículas adsorventes no interior do leito foi realizado manualmente, adicionando-se cuidadosamente o material adsorvente na coluna com auxílio de um agitador mecânico, para assegurar um empacotamento uniforme (Figura 3.4).

A massa de adsorvente na coluna foi determinada gravimetricamente, comparando a massa da coluna vazia com a da coluna empacotada.

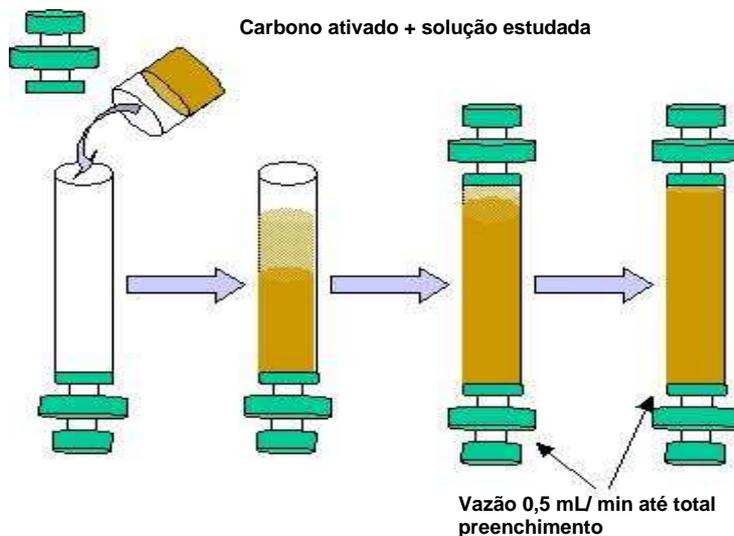


Figura 3.4 - Empacotamento da coluna para experimentos em leito fixo (RAMOS, 2008).

3.3.3.2 Medição de Curvas de *breakthrough*

Para a construção de isotermas de adsorção, foram implementados degraus positivos de concentração à entrada da coluna de adsorção como ilustrado na Figura 3.3. Para a realização dos experimentos, inicialmente, somente o solvente (n-octano) foi bombeado para o interior da coluna a uma vazão de 0,5 mL/min, com a temperatura do forno devidamente estabilizada a 30 °C ou 45 °C. Após o sistema estar em equilíbrio com o solvente (n-octano), a solução preparada de concentração conhecida de tiofeno foi bombeada para o sistema e amostras foram colhidas a saída da coluna para análise cromatográfica. Após o equilíbrio, quando a concentração de saída era igual à de alimentação, a coluna era regenerada com solvente puro, uma nova solução de maior concentração era bombeada e assim sucessivamente com todas as soluções em estudo. As amostras foram coletadas de minuto a minuto em *vials* à saída da coluna para quantificação no cromatógrafo a gás como descrito no item 3.2.3.

Entre os experimentos de adsorção, era efetuada a dessorção dos adsorbatos com a passagem do solvente puro para a confirmação da quantidade adsorvida. Esse procedimento foi realizado a 30 e 45 °C para adsorção e dessorção.

Os dados experimentais de curvas de *breakthrough* foram posteriormente comparados com simulações executadas a partir de um modelo matemático que será descrito na seção 3.3.2.5 para fins de estimativa do parâmetro de transferência de massa e/ou para confirmação da capacidade de adsorção da coluna. O procedimento descrito acima foi utilizado para soluções de tiofeno em n-octano e tiofeno em n-octano/tolueno (80:20, vol).

3.3.3.3 Determinação de Isotermas de adsorção

Para o estudo de equilíbrio, o levantamento das isotermas de tiofeno foi realizado nas concentrações de 250 a 1000 ppm para o adsorvente no solvente n-octano.

As isotermas foram obtidas a partir da integração das curvas de *breakthrough*. Para cada corrida em leito fixo, um ponto da isoterma foi obtido. Nestes experimentos, a quantidade adsorvida em equilíbrio com a concentração de entrada pode ser calculada através de um balanço de massa conforme se ilustra na Figura 3.5.

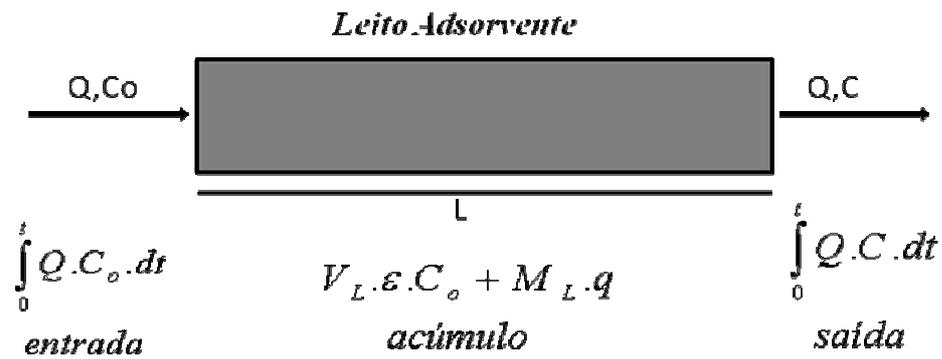


Figura 3.5 - Diagrama esquemático de obtenção de uma curva de *breakthrough*

Rearranjando:

$$\int_0^t Q . C_o . dt - \int_0^t Q . C . dt = V_L . \epsilon . C_o + M_L . q \quad (3.6)$$

Para o cálculo da capacidade de adsorção e, excluindo, volumes mortos, a expressão (3.4) foi reescrita como:

$$q = \frac{C_o}{M_L} \left[Q \int_{t_{morto}}^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt - V_L . \epsilon \right] \quad (3.7)$$

A integral existente na Equação 3.7, expressa na Equação 3.8, corresponde à área indicada na Figura 3.6.

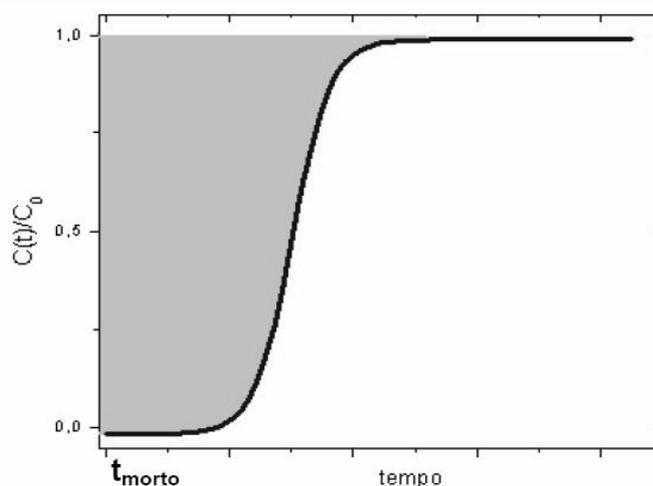


Figura 3.6 - Ilustração de uma curva típica de *breakthrough*.

$$A = \left[\int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \right] \quad (3.8)$$

Ao final dos experimentos de adsorção, procedeu-se à dessorção do leito. Para isto foi prosseguido o experimento com as mesmas condições de operação e amostragem, fazendo passar o solvente puro. Para a dessorção do leito, a área sob a curva de concentração à saída contra o tempo fornece uma confirmação da quantidade de tiofeno que foi adsorvido.

3.3.3.4. Cálculos e Estimativas de Parâmetros Hidrodinâmicos e de Transporte

v) Densidade de Empacotamento

A densidade de empacotamento do leito (ρ_E) foi calculada pela Equação 3.9

$$\rho_E = \frac{m_L}{V_C} \quad (3.9)$$

Em que m_L é a massa total de adsorvente contida na coluna e V_C é o volume interno da coluna.

vi) Determinação do Volume morto

O tempo morto foi determinado utilizando uma solução de concentração conhecida bombeada a uma dada vazão (na ausência da coluna) para que se pudesse observar a chegada da frente de concentração, através da análise de frações coletadas ao fim da tubulação. O tempo morto foi determinado com um cronômetro e o procedimento repetido por três vezes para garantir a reprodutibilidade do método. Para o cálculo do volume morto utilizamos a equação (3.10):

$$V_m = Q.t_m \quad (3.10)$$

Em que Q é a vazão de escoamento da fase móvel.

A porosidade, ou fração de vazios do leito foi determinada conhecendo-se a densidade de empacotamento (ρ_E) do leito e a densidade aparente do adsorvente, calculada com a utilização de um picnômetro, segundo a Equação 3.11.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_a} \quad (3.11)$$

vii) Dispersão Axial

A dispersão axial é responsável pelo alargamento das frentes de adsorção que se deslocam ao longo de um leito adsorvente. Basicamente há dois mecanismos: difusão molecular e difusão turbilhonar, devido à separação e recombinação dos fluxos ao redor das partículas do adsorvente (CAVALCANTE Jr, 1998). O número adimensional de Peclet (Pe), definido segundo a Equação 3.12, expressa a importância relativa entre os fluxos convectivos e difusivos ocorrentes no escoamento na direção axial .

$$Pe = \frac{u.d_p}{\varepsilon D_{ax}} \quad (3.12)$$

em que d_p é o diâmetro da partícula (m), u é a velocidade média do fluido e D_L é a dispersão axial do leito. O número de Reynolds (m/s) relaciona-se ao cálculo do número de Peclet

$(Pe)(m^2/s)$, que foi estimado usando uma correlação empírica como a de Butt (1980), válida para líquidos escoando através de meios porosos.

$$\varepsilon Pe = 0,2 + 0,011 Re^{0,48} \quad (3.13)$$

em que Re é o número de Reynolds intersticial definido pela equação:

$$Re = \frac{d_p u \rho}{\mu \varepsilon} \quad (3.14)$$

em que ρ é a densidade e μ é a viscosidade do fluido.

3.3.3.5 Modelagem Matemática da adsorção em leito Fixo

O modelo proposto é uma descrição matemática da dinâmica da coluna, baseada em balanços materiais escritos para um elemento de volume infinitesimal da coluna. A solução do modelo descreve como variam as concentrações no interior da coluna como função do tempo e do espaço em resposta a uma mudança de concentração à entrada da coluna.

A abordagem mais simples é descrever o adsorvente com uma estrutura homogênea e a cinética de adsorção por uma aproximação do tipo força motriz linear (LDF, *Linear Driving Force*), introduzida por Glueckauf (RUTHVEN, 1984). O modelo LDF pode ser também estendido a adsorventes com estrutura bidispersa (macroporos/microporos ou macroporos/cristais como no caso de zeólitos) (AZEVEDO; RODRIGUES, 1999).

As hipóteses utilizadas no modelo de adsorção em leito fixo proposto são:

- Vazão de fluido e velocidade intersticial constantes.
- Partículas adsorventes esféricas e homogêneas, caracterizadas no instante t e posição axial z , por uma concentração adsorvida média $\bar{q}(z, t)$.
- Resistência à transferência de massa agrupada em uma constante de tempo 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 como função da concentração.
- Temperatura constante.

O balanço diferencial global de massa de um dado soluto i num elemento infinitesimal de volume da coluna é dado por:

$$\varepsilon v \frac{\partial C_i}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (3.16)$$

Em que v é a velocidade intersticial (cm/min); C é a concentração na fase fluida livre (mmol/L); ε é a porosidade (fração de vazios) externa (adimensional); \bar{q} é a concentração média da fase adsorvida (sólido + poros internos) (mmol/g) e D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial (cm²/min).

O balanço de massa diferencial na fase sólida é descrito pela Equação 3.17:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{i1} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (3.17)$$

Em que k_{i1} é o coeficiente de transferência de massa global (min⁻¹) e q_i^* é a concentração adsorvida em equilíbrio na superfície da partícula adsorvente (g/mL).

Adimensionalizando as variáveis independentes da Equação 3.16 pela mudança de variáveis para $\chi = z/L$ e $\tau = tv/L$ tem-se,

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \chi^2} - \frac{\partial C_i}{\partial \chi} \quad (3.18)$$

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

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial \tau} = \alpha_i (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (3.19)$$

Considerando que a isoterma de equilíbrio é linear na faixa de concentração considerada temos:

$$q_i^* = K_i C_i \quad (3.20)$$

Em que K é constante de adsorção linear (cte de Henry).

As condições de contorno são:

Em $\chi = 0$,

$$C_{0i} = C_i(0, \tau) - \frac{1}{Pe} \frac{\partial C_i}{\partial \chi} \quad (3.21)$$

Em $\chi = 1$,

$$\frac{\partial C_i}{\partial \chi}(1, \tau) = 0 \quad (3.22)$$

E as condições iniciais:

$$C_i(\chi, 0) = \bar{q}_i(\chi, 0) = 0 \quad (3.23)$$

Os números adimensionais são:

$$Pe = \frac{Lv_i}{D_{ax}} \quad (3.24)$$

$$\alpha_i = \frac{Lk_i}{v} \quad (3.25)$$

Em que Pe é o Número de Peclet (razão entre fluxo convectivo e fluxo difusivo), adimensional; L é o Comprimento do leito, cm; α_i é o número de unidades (adimensional) de transferência de massa.

Nas Equações 3.17 e 3.25, k_l é um parâmetro agrupado de transferência de massa que engloba todas as resistências à transferência de massa que ocorrem internamente às partículas adsorventes.

Esse modelo foi resolvido utilizando o software de resolução de sistemas e equações diferenciais parciais gPROMS (OH; PANTELIDES, 1996). As equações e condições iniciais e de contorno foram alimentadas ao código, segundo a sintaxe por ele requerida. A listagem do programa encontra-se no apêndice A. O software utiliza a colocação ortogonal em elementos finitos, tendo sido o leito dividido em 6 seções com 3 pontos de colocação em cada uma, configuração adequada segundo trabalhos anteriores (LUNA *et al.*, 2008). Os resultados $C(t)$ versus t em $Z = L$ (saída da coluna) foram também utilizados para fins de otimização da constante de tempo de transferência de massa (k_l).

Os parâmetros de entrada requeridos pelo simulador foram, em sua maioria, determinados em laboratório através dos experimentos que foram descritos anteriormente. Alguns parâmetros foram obtidos por correlações da literatura, como o caso do D_{ax} . O parâmetro k_l foi estimado a partir dos dados experimentais de curvas de *breakthrough*. Para isto utilizou-se o módulo de estimativa de parâmetros do gPROMS. A Tabela 3.5 resume os parâmetros do modelo e como foram determinados / estimados.

Tabela 3.5 - Parâmetros do modelo matemático.

Parâmetros do modelo	Como foi calculado/estimado
Dimensões da coluna	Medidos ou segundo informações do fabricante.
Vazão volumétrica, Q (mL/min)	Assinalada à bomba e confirmada com proveta graduada e cronômetro à saída da coluna.
Concentração de entrada, Co (mol/L)	Analisada por cromatografia gasosa
Porosidade do Leito, ε (adimensional)	Medida pela relação entre a densidade de empacotamento e a densidade aparente calculadas experimentalmente – seção 3.3.2.4.
Coefficiente de Dispersão axial, D_{ax} (cm ² /min)	Correlações da literatura - seção 3.3.2.4
Coefficiente de transferência de massa interna, k_l (min ⁻¹)	Ajustes das curvas de breakthrough monocomponentes experimentais ao modelo (estimado pelo software gPROMS).
Constantes de Henry	Ajustes das isotermas monocomponentes experimentais obtidas no sistema em leito fixo ao modelo (estimado pelo software gPROMS).

3.4 Calor de Adsorção

Todo processo de adsorção física é exotérmico, liberando calor em função das forças de adsorção envolvidas. É possível estimar o calor de adsorção em baixas concentrações, utilizando medidas de constantes de equilíbrio de Henry, em diferentes temperaturas.

Após a determinação da constante de Henry (K) através das isotermas de adsorção a temperatura de 30 °C e 45 °C, traçou-se o gráfico de $\ln K$ versus $1/T$ para o adsorvente estudado. Através do coeficiente angular da reta obtida, é possível determinar o calor de adsorção a baixas coberturas. A partir das isotermas de adsorção do tiofeno no adsorvente estudado, foi calculado o calor de adsorção segundo a equação de Van't Hoff:

$$\ln K = \ln K_o - \frac{\Delta U_{ap}}{RT} \quad (3.26)$$

Em que K_o é o fator pré-exponencial de Van't Hoff, ΔU_{ap} é o calor de adsorção aparente, R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol) e T é a temperatura absoluta.

Para converter o ΔU_{ap} em entalpia de adsorção, foi aplicada a relação termodinâmica entre a energia interna e a entalpia, e acrescida a entalpia de adsorção do

solvente (Equação 3.27), já que o mesmo pode ser co-adsorvido e substituído (dessorvido) pelo composto sulfurado.

$$\Delta H = \Delta U_{ap} - RT + \Delta H_{sol} \quad (3.27)$$

O calor de adsorção do solvente foi considerado como sendo o mesmo reportado por Kalies *et al.* (2004) para o n-octano (20,3 KJ/mol).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Adsorvente

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

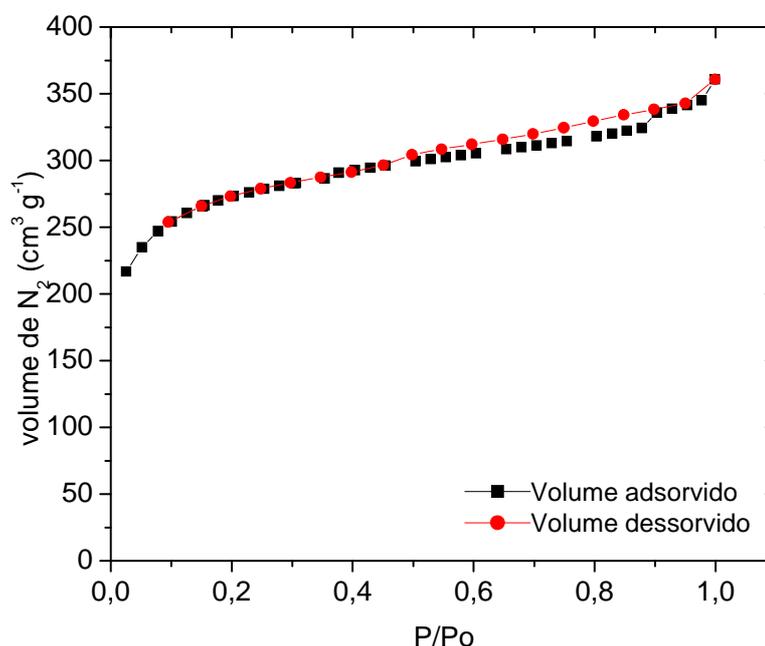


Figura 4.1 - Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ a 77K para o carbono 830W da Norit, Holanda.

Para o carbono ativado 830W podemos observar que a isoterma de adsorção segundo a classificação de BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller) é do tipo I com uma pequena histerese acima de $P/P_0=0,5$, caracterizando sólidos microporos (poros com dimensões inferiores a 20 Å) com uma certa fração de mesoporos de condução, cuja confirmação é dada pelo diâmetro médio de poros (Tabela 4.1). A histerese é a não-superposição da curva de equilíbrio medida por degraus negativos de pressão (dessorção) em relação àquela medida por incrementos de pressão (adsorção), sendo um fenômeno associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas.

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

Tabela 4.1 - Propriedades Texturais do material adsorvente

Carbono Ativado	830W	Método
Área Superficial específica (m².g⁻¹)	784	B.E.T*
Volume total de poros (cm³.g⁻¹)	0,55	V(P/P _o =0,98)*
Volume de microporos (cm³.g⁻¹)	0,48	Dubinin-Raduschkevich (DR)*
Diâmetro médio de poros, (Å)	12	Horvath Kawazoe*
Volume específico de sólidos (cm³.g⁻¹)	0,45	Luna (2007)
Porosidade da partícula	0,47	Luna (2007)

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

O volume específico e a porosidade da partícula não foram diretamente determinados pelas isotermas de adsorção de N₂, mas estão incluídos por serem parâmetros importantes de caracterização do material.

4.2 Cromatografia em *Headspace*

4.2.2 Equilíbrio de Adsorção

A partir dos experimentos realizados em *headspace* no modo banho finito, foi possível obter a isoterma de adsorção a 60 °C, conforme ilustrado na Figura 4.2.

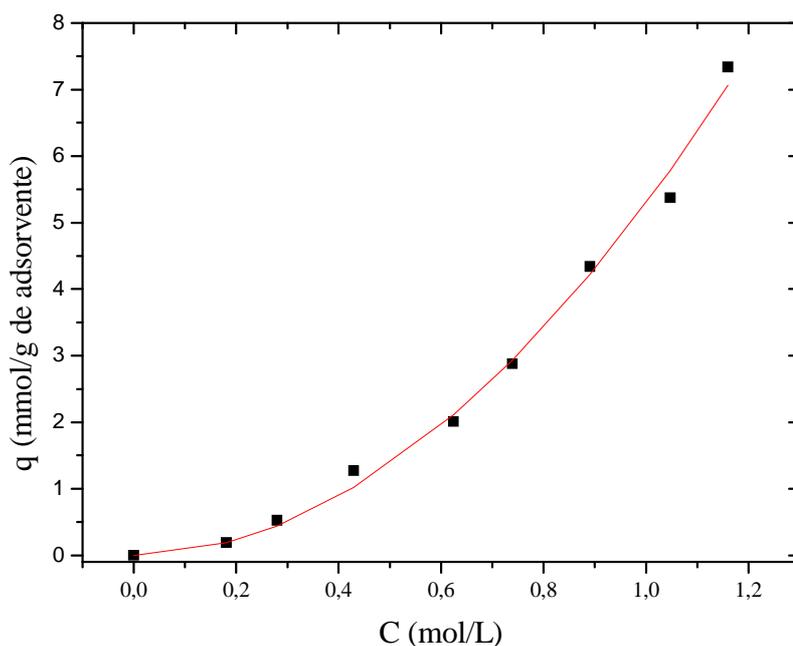


Figura 4.2 - Isoterma de adsorção Tiofeno/n-hexano a 60° C. O pontos foram medidos experimentalmente e a curva corresponde a uma linha suavizada (spline) que descreve a tendência dos pontos.

Observou-se que a isoterma obtida é classificada como do tipo III pela classificação BDDT, o que indica interações adsorvente-adsorbato fracas. Pode-se observar, pelo comportamento do gráfico, que se trata de uma isoterma desfavorável. Nesse tipo de isoterma, a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma concentração relativamente alta de equilíbrio do adsorbato na fase fluida. Convém ressaltar que muito provavelmente há co-adsorção do solvente hexano e que a isoterma medida é na verdade, uma isoterma de excesso.

4.2.3 Seletividade

A Figura 4.3 apresenta o resultado dos ensaios experimentais utilizando o carbono ativado 830 W, com composição da mistura líquida (50/50) % m/m de tiofeno/tolueno a 60 °C. Na Figura 4.3 (a) observa-se toda a faixa de razão líquido/sólido testada, sendo difícil caracterizar o ponto em que se manifesta a seletividade. Na Figura 4.3 (b) amplia-se a região de baixas razões líquido/sólido e observa-se um ponto de seletividade máxima à razão de 0,015.

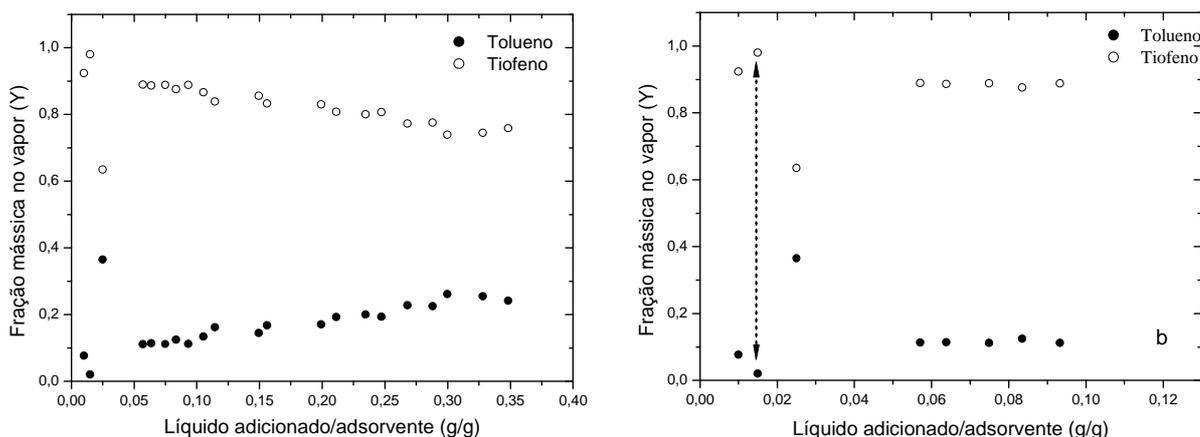


Figura 4.3 - Resultados experimentais para seletividade tiofeno/tolueno com mistura líquida (50/50) em carbono 830W a 60 °C.

Segundo Cavalcante Jr. (1998), o desvio máximo da fração mássica da fase vapor representa o ponto em que o adsorvente está totalmente saturado. Nesse ponto é manifestada a afinidade do adsorvente pela espécie adsorvida. Para o carbono ativado em estudo, houve seletividade pronunciada pelo tolueno em relação ao tiofeno.

O ponto de saturação foi localizado em razões líquido/sólido inferiores a 4 %, sendo provavelmente um comportamento típico de carbonos ativados visto que não apresentam um tamanho de poros fixo (determinado pela estrutura cristalina) como as peneiras moleculares zeolíticas. Estas costumam ter a seletividade bem caracterizada em razões líquido/sólido em torno de 0,2 (OLIVEIRA, *et al.*, 2009).

A adsorção competitiva entre compostos orgânicos sulfurados e aromáticos tem sido apontada por muitos autores como um fator crucial que afeta a adsorção das moléculas de enxofre presentes nos combustíveis. Segundo alguns pesquisadores, a seletividade pelo sulfurado pode ser melhorada com a incorporação (impregnação, troca iônica, etc.) de metais do bloco 3d aos materiais adsorventes. A Tabela 4.3 apresenta algumas comparações de seletividade da literatura com o presente estudo.

Tabela 4.2 - Comparação de seletividade tiofeno/aromático.

Seletividade	Adsorventes			Referência
(α)	Carbano ativado 830 W			Este estudo
Tolueno/Tiofeno (60 °C)	>30			
Tiofeno/Benzeno	Cu-Y	PdCl ₂	CuCl/AC	Ma e Yang (2007)
Metil-tiofeno/Benzeno	4,5	6,3	129	
Benzotiofeno/Benzeno (25 °C)	24	354	453	
	56	586	299	
Tolueno/Tiofeno (30 °C)	Na-Y	Zn-Y	Ag-Y	Oliveira <i>et al.</i> (2009)
	2,39	6,72	2,24	

Analisando a Tabela 4.3 de forma geral, pode-se notar que o presente estudo foi o que reportou a maior preferência pelo aromático em relação ao sulfurado. Oliveira *et al.*(2009) obtiveram seletividade para o aromático em níveis bem inferiores aos medidos neste estudo com zeólitos. A Figura 4.4 ilustra o resultado obtido por Oliveira *et al.* (2009) para Zeólita NaY.

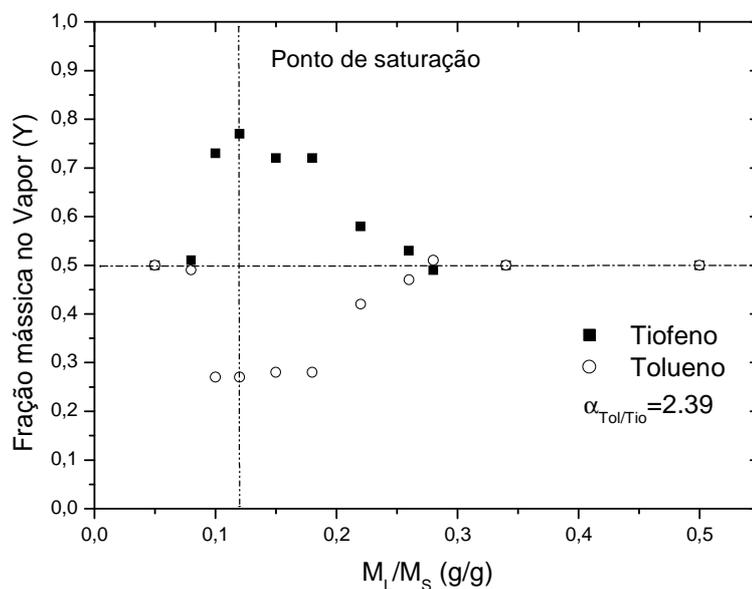


Figura 4.4 - Resultados experimentais para seletividade tiofeno/tolueno sobre NaY a 30 °C (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

4.3 Equilíbrio de Adsorção na Remoção de Enxofre

Os resultados obtidos das curvas de *breakthrough* de tiofeno permitiram quantificar as quantidades adsorvidas em equilíbrio com cada concentração de alimentação

testada e, assim, construir a isoterma de adsorção. Os Experimentos foram realizados utilizando soluções sintéticas monocomponentes de tiofeno em n-octano, variando-se as concentrações entre 250 e 1000 ppm em duas temperaturas, na ausência e presença do aromático. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam as curvas de ruptura de tiofeno no carbono ativado a distintas temperaturas em duas concentrações de alimentação. Cada curva de ruptura apresentada reflete a variação da concentração de adsorbato com o tempo na saída da coluna de adsorção, permitindo calcular um ponto de isoterma.

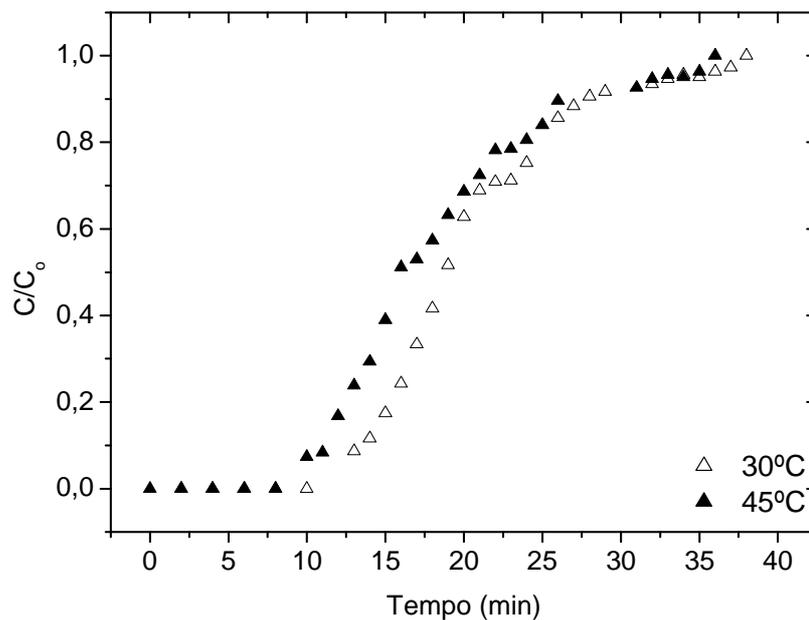


Figura 4.5 - Curvas experimentais de *breakthrough* para tiofeno. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $C_0 = 750\text{ ppm}$.

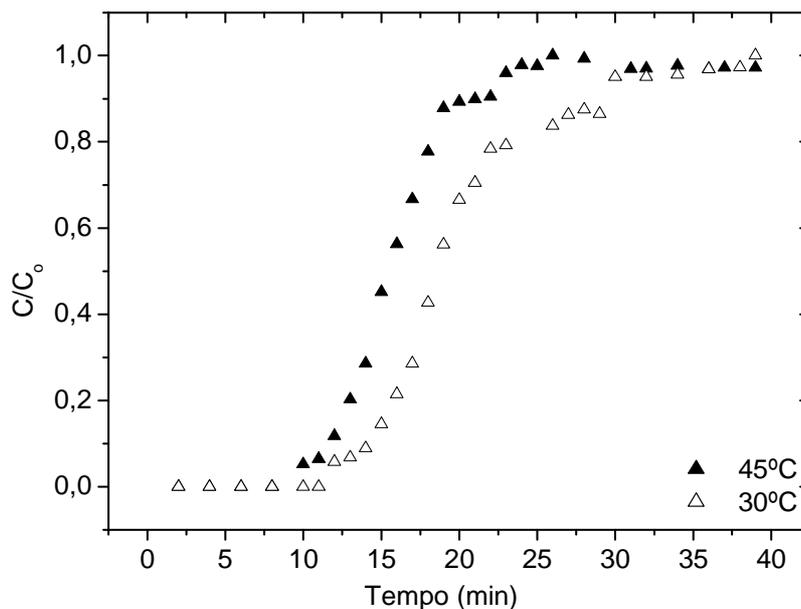


Figura 4.6 - Curvas experimentais de *breakthrough* para tiofeno. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $C_0 = 1000\text{ ppm}$.

Podemos constatar, com as Figuras 4.5 e 4.6, que a capacidade adsorptiva do sulfurado diminuiu com o aumento da temperatura. Este resultado era esperado visto que a adsorção física é um fenômeno exotérmico, ou seja, para cada degrau positivo de temperatura a quantidade adsorvida diminui.

Nas Figuras 4.7 e 4.8 estão ilustradas as curvas de *breakthrough* de tiofeno e tolueno para uma alimentação contendo 20% vol. deste aromático. Utilizando as curvas de calibração dos componentes obtiveram-se os dados de equilíbrio de cada um separadamente.

Na ausência de tolueno, a concentração na fase adsorvida foi de $0,035\text{ mmol S/g}_{\text{ads}}$ para uma alimentação contendo 1000 ppm de tiofeno a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e concordou bem com resultados reportados por Ma e Yang (2007). Estes autores utilizando carbono ativado impregnado com paládio, obtiveram valores da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos no presente estudo. Na presença de tolueno, essa quantidade se reduziu para $0,020\text{ mmolS/g}_{\text{ads}}$.

Verifica-se com as curvas de *breakthrough* do tolueno (Figuras 4.7 e 4.8), que a concentração na fase adsorvida praticamente permaneceu constante com o aumento da concentração do sulfurado, o que era esperado em virtude da quantidade muito maior do aromático (duzentas vezes maior que o sulfurado). A preferência do adsorvente pelo aromático foi confirmada pelo tempo estequiométrico superior ao do tiofeno.

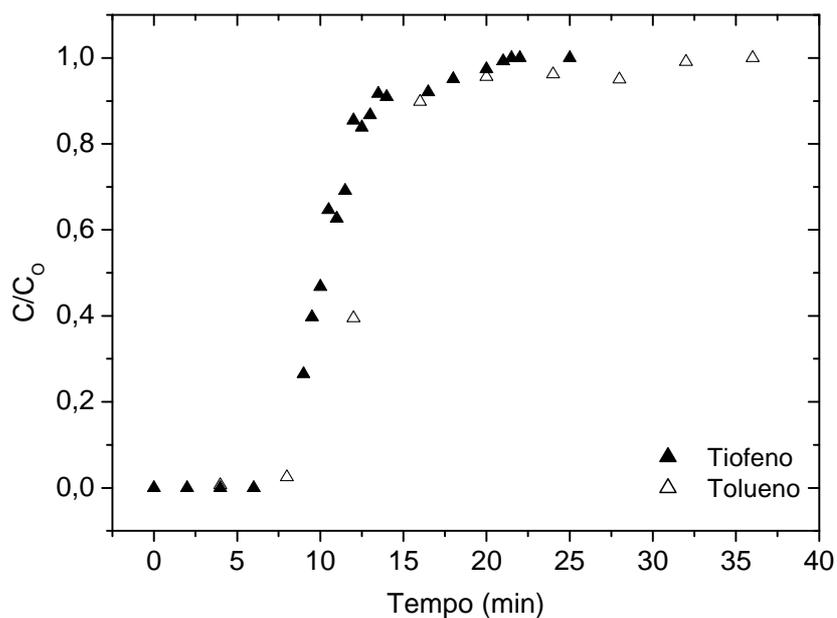


Figura 4.7 - Curva experimental de *breakthrough* de Tiofeno e Tolueno para uma alimentação contendo 20 % vol. do aromático e 80 % vol. de n-octano. $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $C_0 = 275\text{ ppm}$.

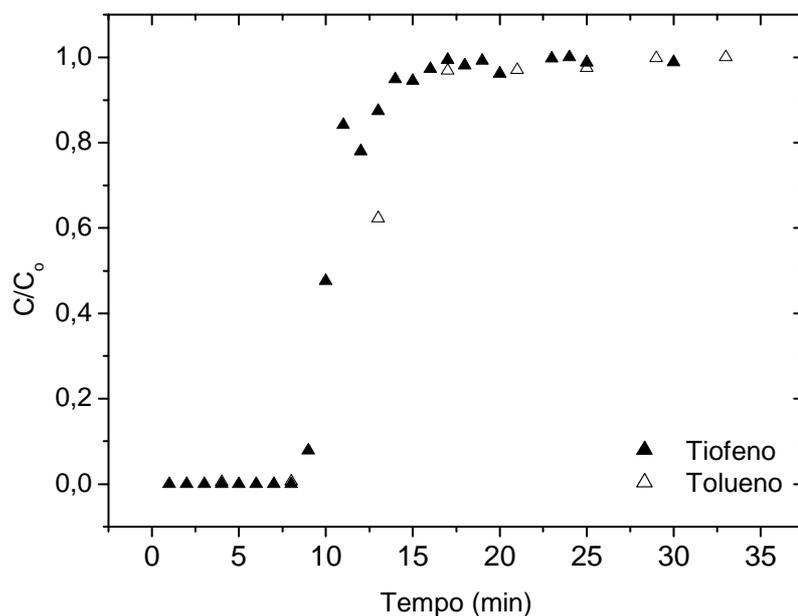


Figura 4.8 - Curva experimental de *breakthrough* para de Tiofeno e Tolueno para uma alimentação contendo 20 % vol. do aromático e 80 % vol. de n-octano. $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $C_0 = 1000\text{ ppm}$.

As quantidades adsorvidas para todas as concentrações estudadas encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Capacidade de adsorção no leito

Concentração de alimentação		Concentração na fase sólida Sem Tolueno (mmol S/g _{ads} (*10 ³))		Concentração na fase sólida Com Tolueno (mmol S/g _{ads} (*10 ³))
PPM	mol/L(*10 ³)	30°C	45°C	30°C
275	2,3	8	-	3
400	3,5	13	11	-
550	4,5	18	-	-
750	6,3	25	20	-
1000	8,4	35	28	20

As isotermas de adsorção foram construídas a partir dos dados da Tabela 4.4. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10 para o carbono ativado.

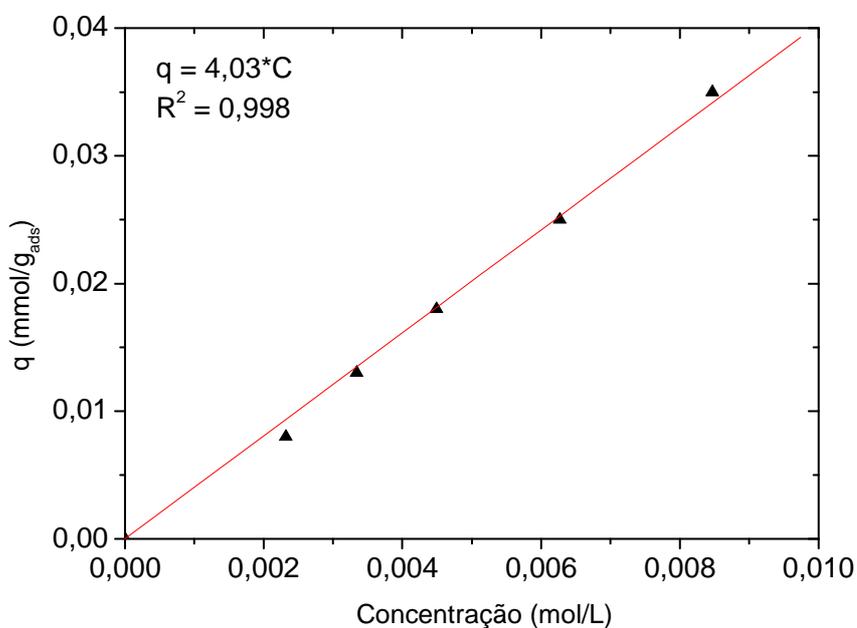


Figura 4.9 - Isotherma de adsorção de tiofeno em solução de n-octano em carbono ativado a 30 °C. A reta representa o ajuste linear (Lei de Henry) aos dados experimentais.

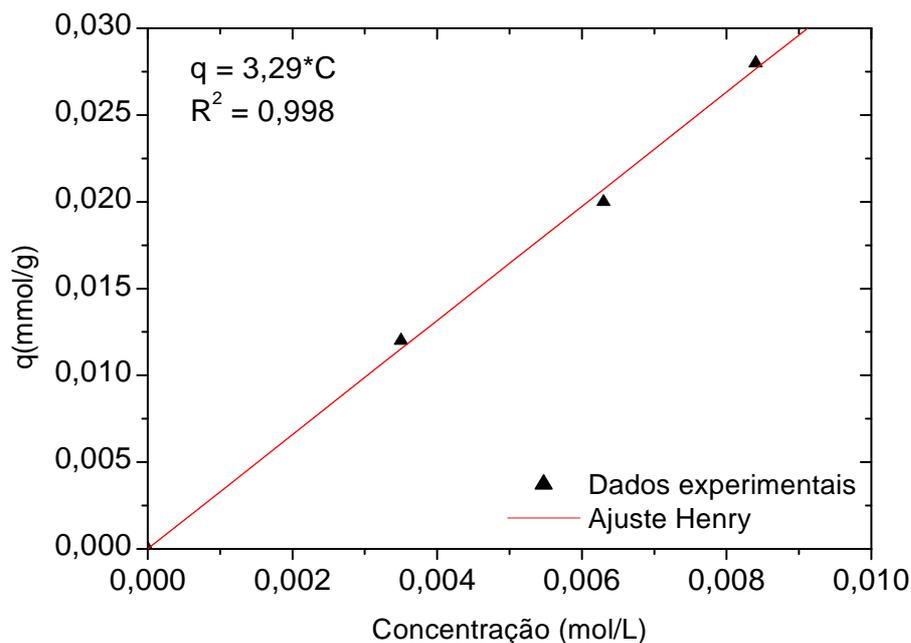


Figura 4.10 - Isoterma de adsorção de tiofeno em solução de n-octano em carbono ativado a 45 °C. A reta representa o ajuste linear (Lei de Henry) aos dados experimentais.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10 nos levam a afirmar que a isoterma apresenta um comportamento linear, obedecendo à lei de Henry, na faixa de concentração estudada. Pode-se observar que os valores das constantes de adsorção decrescem com o aumento da temperatura, isto porque o processo adsorptivo é exotérmico. Os ajustes lineares das isotermas de adsorção foram obtidos e as constantes de Henry são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção

Isoterma	Parâmetros	
	H (L/kg)	R^2
30 °C	4,03	0,998
45 °C	3,29	0,998

4.3.1 Curvas de breakthrough monocomponentes x multicomponente

Com a finalidade de aproximar a mistura sintética estudada com o combustível real (gasolina) e de verificar a interferência de um componente em relação ao outro no processo de adsorção, experimentos foram feitos utilizando misturas multicomponentes tiofeno/tolueno em n-octano.

Para tal utilizaram-se soluções sintéticas multicomponentes de concentrações de 250 e 1000 ppm de tiofeno diluído em 20 % de tolueno e 80 % de octano a 30 °C. As Figuras 4.11 e 4.12 mostram as comparações das curvas de *breakthrough* mono e multicomponente.

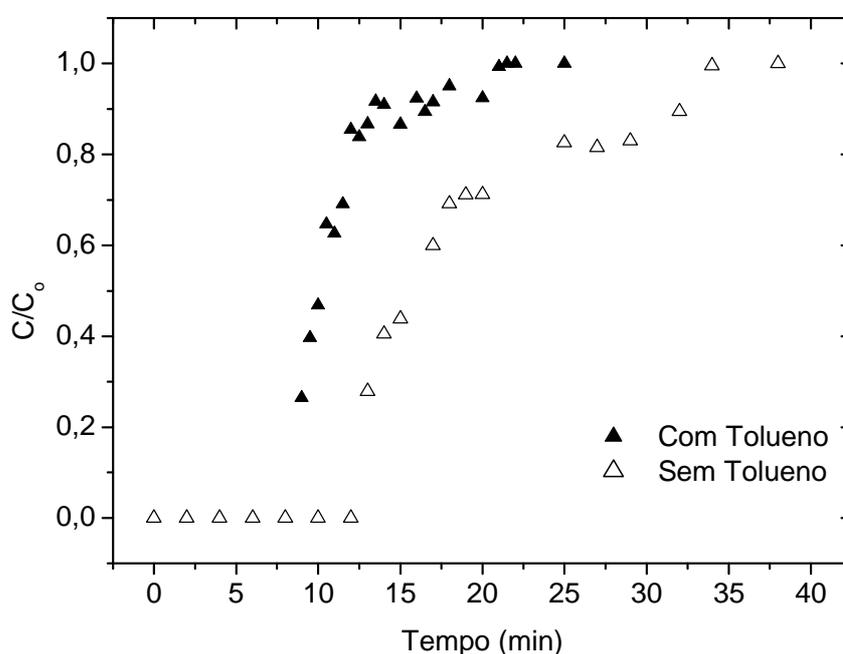


Figura 4.11 - Curvas experimentais de *breakthrough* para tiofeno com e sem tolueno. $T = 30\text{ °C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $C_0 = 275\text{ ppm}$.

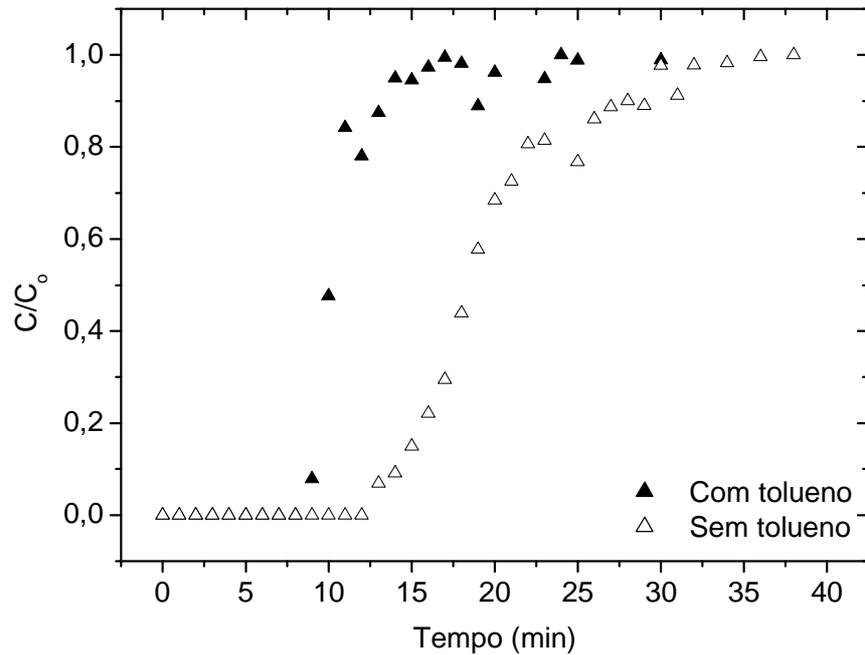


Figura 4.12 - Curvas experimentais de *breakthrough* para tiofeno com e sem. T= 30 °C; $\rho_E = 0,49 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; L= 25 cm Q = 0,5 mL/min; Co = 1000 ppm.

Observando as Figuras 4.11 e 4.12, podemos dizer que a capacidade adsorviva do tiofeno diminui consideravelmente na presença do tolueno. Se compararmos a quantidade adsorvida do sulfurado sem a presença do tolueno e com a presença do mesmo no presente trabalho, observa-se claramente que o aromático compete pelos sítios de adsorção do adsorvente. Comparando assim as quantidades adsorvidas de soluções sintéticas de 275 ppm e 1000 ppm com tolueno com dados da Tabela 4.4, a quantidade adsorvida foi reduzida de 0,08 para 0,03 e de 0,035 para 0,020 mmolS/g_{ads}, respectivamente.

Muitos autores (Wang *et al.*, 2006; Baeza *et al.*, 2007; Xue *et al.*, 2005; Tian *et al.*, 2006) tem estudado a competição sulfurado/aromático em diferentes materiais adsorventes e sugerem que o aromático sempre é preferido nos estudos de dessulfurização.

No caso de compostos tiofênicos de difícil remoção, a adsorção é melhorada em materiais modificados como carbonos ativados com paládio e níquel, zeólitas Y modificadas entre outros.

4.3.2 Calor de Adsorção

Todo processo de adsorção física é exotérmico, liberando uma certa quantidade de calor, em função das forças de adsorção envolvidas. É possível estimar os calores de adsorção em baixas concentrações utilizando medidas de constantes de equilíbrio a baixas concentrações em diferentes temperaturas (RUTHVEN, 1984).

A partir dos resultados apresentados no tópico anterior, foi possível estimar a energia de adsorção do tiofeno no carbono ativado a partir da equação de Van't Hoff na sua forma logarítmica (Equação 3.26). A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros utilizados no cálculo do calor aparente.

Tabela 4.5 - Parâmetros utilizados no cálculo do calor aparente de adsorção

Tiofeno	Temperatura (°C)	Temperatura (K)	1/T	K(=H x ρ_{ap})	Ln K
Carbono ativado (AC)	30	303,15	0,0033	3,7	1,24
	45	318,15	0,0031	3,0	1,04

Para converter o ΔU_{ap} em entalpia de adsorção, foi aplicada a relação termodinâmica entre a energia interna e a entalpia acrescida da entalpia de adsorção do solvente, conforme apresentado na Equação 4.1.

$$\Delta H = \Delta U_{ap} - RT + \Delta H_{sol} \quad (4.1)$$

O calor de adsorção do solvente considerado foi o mesmo reportado por Kalies *et al.*(2004) para o n-octano (20,3 KJ/mol). Portanto, o calor de adsorção estimado foi de 26 KJ/mol para o sistema tiofeno/carbono ativado. Esse foi ligeiramente superior ao encontrado por Ng *et al.*(2005) em seus estudos de adsorção do mesmo sulfurado em zeólitas NaY (20,97 KJ/mol).

4.4 Comparação entre curvas de *breakthrough* experimentais e Curvas simuladas

4.4.1 Determinação do coeficiente de transferência de massa k_1

A partir do modelo descrito no Capítulo 3 e utilizando o software gPROMS, foi estimado o valor de k_1 (coeficiente de transferência de massa global) por ajuste das curvas de *breakthrough* monocomponentes às curvas simuladas. A programação do gPROMS para simulação dos dados está no Apêndice A. Os valores de k_1 estimados para adsorção encontram-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Valores de k_1 estimados pelo software gPROMS.

Concentração		k_1 (min^{-1})	
ppm	mmol/L	30 °C	45 °C
275	2,32	3,37	-
400	3,34	2,87	1,90
550	4,49	2,50	-
750	6,27	3,90	2,27
1000	8,49	3,70	2,52
MÉDIA		3,27	2,23

As Figuras 4.13 a 4.20 mostram as curvas simuladas obtidas para o sulfurado no carbono ativado com variação nas concentrações de entrada, utilizando os coeficientes de transferência de massa (k_1) estimados pelo gPROMS (Tabela 4.7). Os demais parâmetros de entrada para o modelo estão expostos na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Parâmetros de entrada para simulação no gPROMS

Dax (cm ² /min)	0,60
ϵ	0,55
L (cm)	25
A (cm ²)	0,166
Vc (mL)	4,125
Re	0,53
Pe	0,36
u (cm/min)	5,19
C _o (mmol/L)	2,32 a 8,49
K	3,7 e 3,0

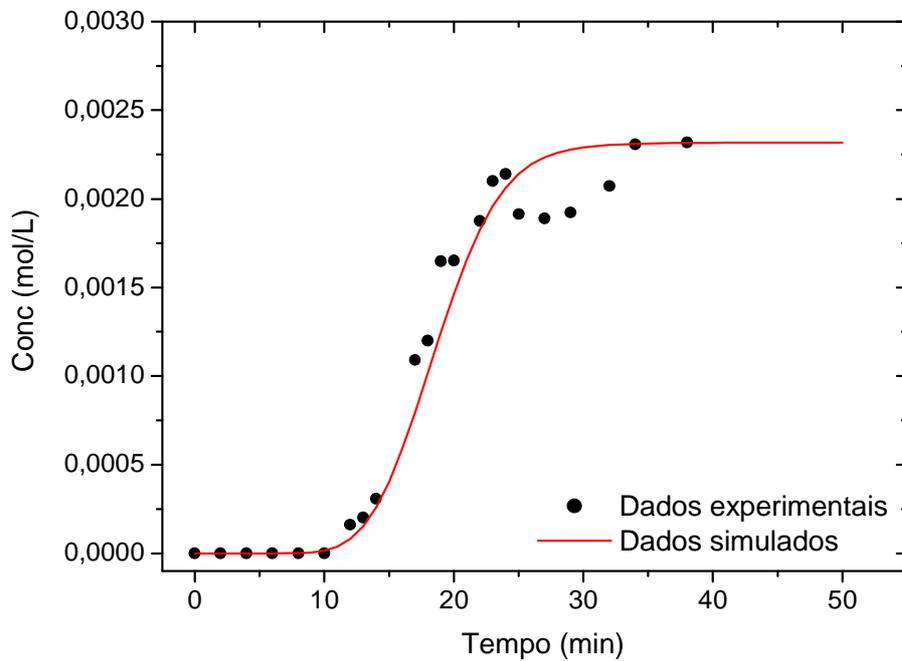


Figura 4.13 - Curva de *breakthrough* experimental (•) e simuladas (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\epsilon = 0,55$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $D_{ax} = 0,6\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_1 = 3,37\text{ min}^{-1}$; $C_o = 2,32\text{ mmol/L}$.

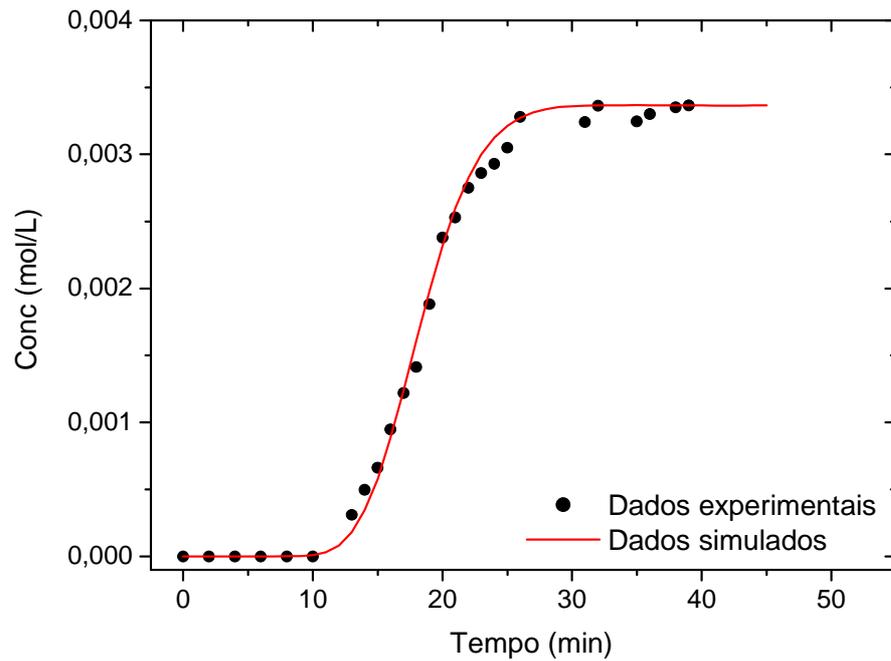


Figura 4.14 - Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS utilizando o k_1 estimado pelo modelo para tiofeno sem tolueno. $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $D_{ax} = 0,6\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_1 = 2,9\text{ min}^{-1}$; $C_o = 3,34\text{ mmol/L}$.

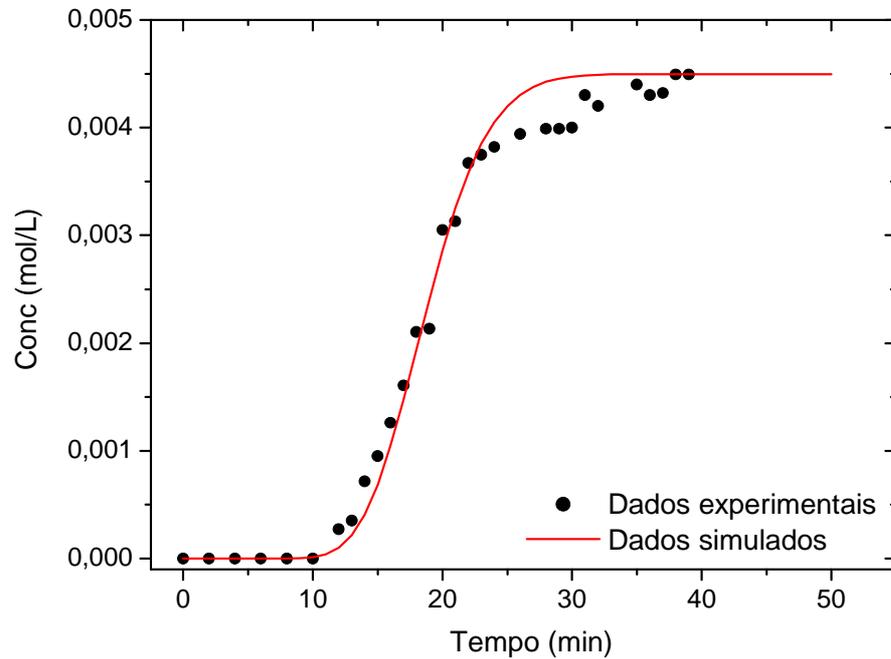


Figura 4.15 - Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS utilizando o k_1 estimado pelo modelo para tiofeno sem tolueno. $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $D_{ax} = 0,6\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_1 = 2,5\text{ min}^{-1}$; $C_o = 4,49\text{ mmol/L}$.

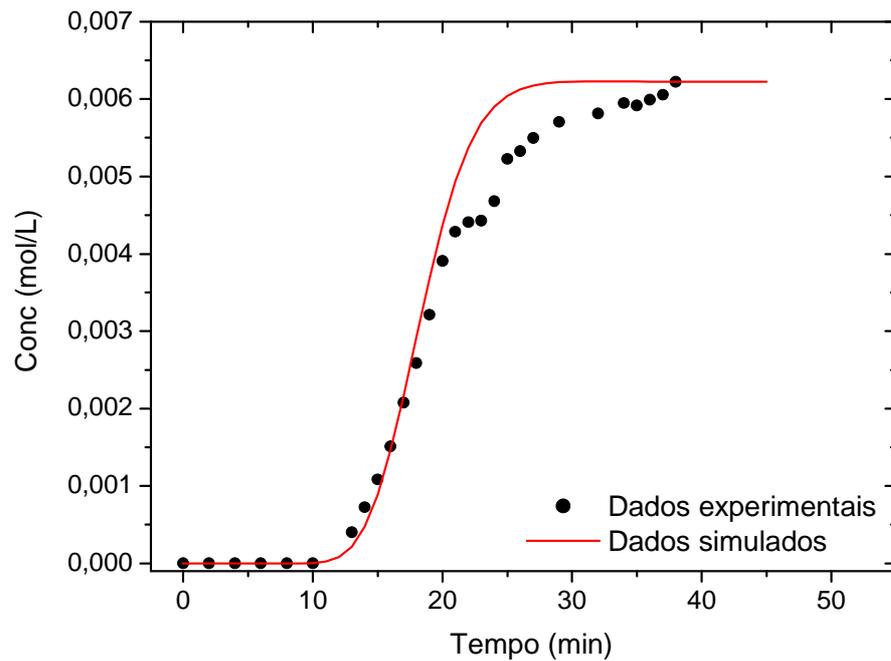
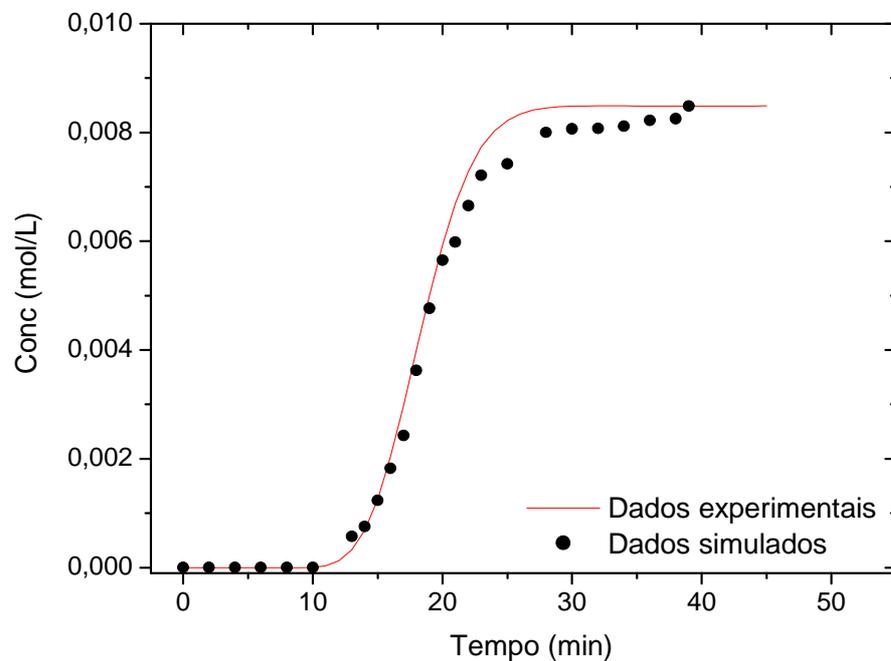


Figura 4.16 - Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $D_{ax} = 0,6\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_l = 3,9\text{ min}^{-1}$; $C_o = 6,27\text{ mmol/L}$.



Figura

4.17 -

Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $D_{ax} = 0,6\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_l = 3,7\text{ min}^{-1}$; $C_o = 8,49\text{ mmol/L}$.

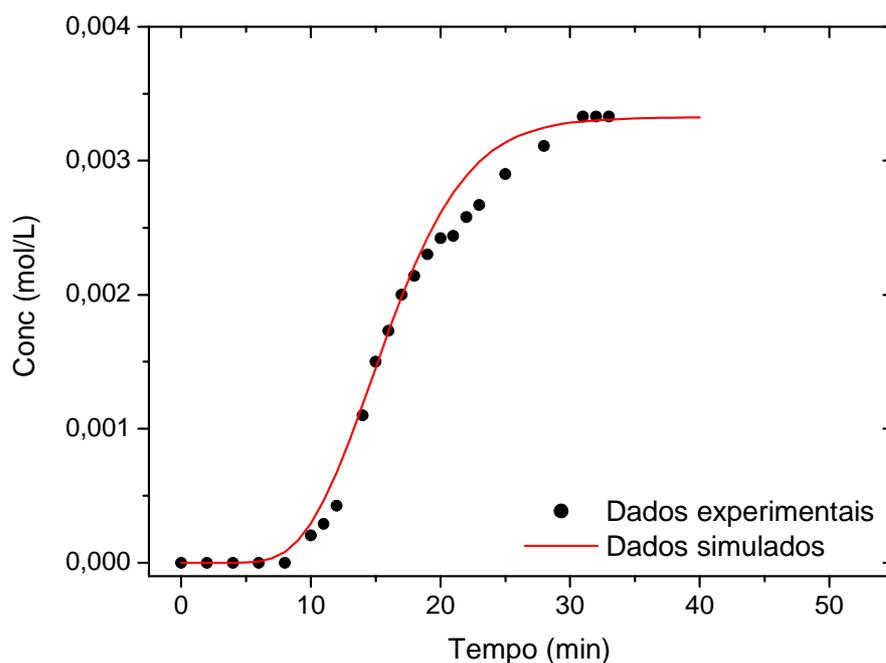


Figura 4.18 - Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19(\text{cm/min})$; $D_{ax} = 0,6\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_1 = 1,9\text{ min}^{-1}$; $C_0 = 3,34\text{ mmol/L}$.

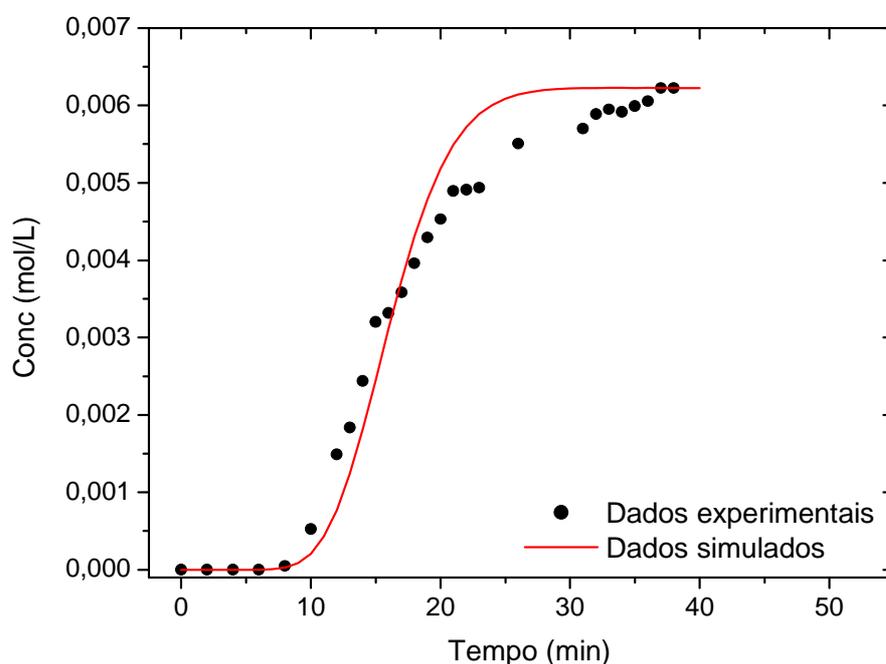


Figura 4.19 - Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19(\text{cm/min})$; $D_{ax} = 0,6\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_1 = 2,27\text{ min}^{-1}$; $C_0 = 6,27\text{ mmol/L}$.

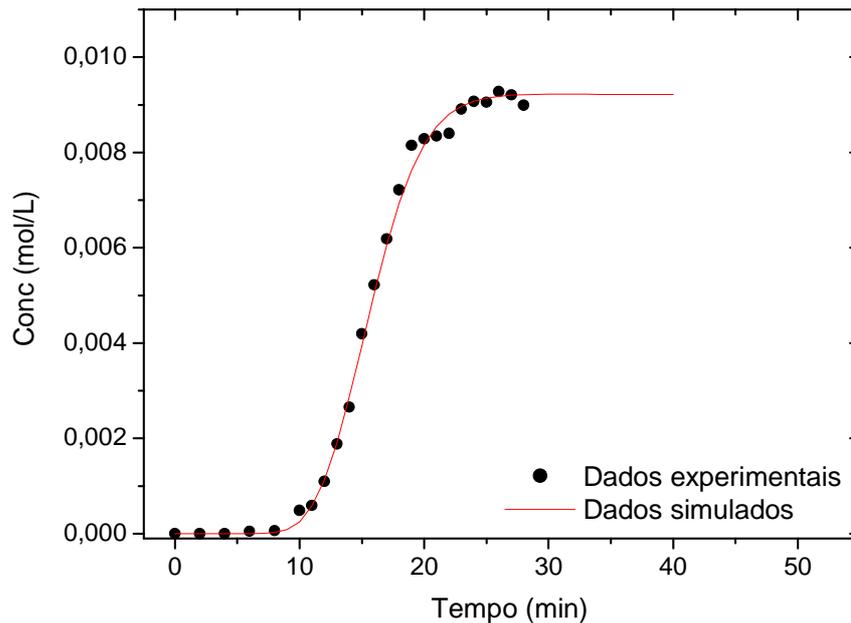


Figura 4.20 - Curva de *breakthrough* experimental (•) e simulada (-) com gPROMS para tiofeno sem tolueno. $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19\text{ (cm/min)}$; $D_{ax} = 0,6\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_1 = 2,52\text{ min}^{-1}$; $C_0 = 8,49\text{ mmol/L}$.

As curvas obtidas pelo modelo computacional se ajustaram razoavelmente aos dados experimentais no tempo inicial de subida até a metade da curva (*breakpoint*). No entanto, em todas as curvas pode-se observar que os dados experimentais estão um pouco abaixo das concentrações simuladas a tempo longos próximo de saturação da coluna. Os valores que apresentaram menor desvio foram aqueles obtidos para concentração de alimentação de 1000 ppm, em que as análises cromatográficas foram realizadas imediatamente após o experimento de leito fixo propriamente dito.

A avaliação da sensibilidade dos parâmetros foi realizada variando-se cada um deles separadamente, como o coeficiente de transferência de massa (k_1), a dispersão axial (D_{ax}) e a porosidade (ε). As variações foram feitas simulando as curvas de *breakthrough* para vários valores de um dado parâmetro mantendo-se constantes os demais parâmetros. Com este exercício de simulação, buscou-se identificar quais parâmetros teriam maior influência sobre o formato da curva de *breakthrough* e seu tempo estequiométrico.

Os valores de k_1 variaram em torno da média de todos os k_1 estimados (ver Tabela 4.7), testando-se o mínimo e o máximo valor apontado pelo procedimento de ajuste do modelo aos dados experimentais. Observou-se que esse parâmetro pouco influencia no

modelo. O coeficiente de transferência de massa está relacionado com a velocidade de difusão do adsorbato na periferia e interior das partículas adsorventes. Nesta faixa de concentrações e temperatura, portanto, não se conseguiu estabelecer o efeito destas variáveis sobre o parâmetro k_f .

Os valores de dispersão axial (D_{ax}) variaram de modo que o número de Peclet respectivo se encontre no intervalo de 0,2 a 1. Para sistemas líquidos o número de Peclet mínimo usualmente observado é 0,2 e o máximo é 2 (RUTHVEN, 1984). Pode-se observar que, nesta faixa de valores, a dispersão axial tem pouca influência sobre a curva de breakthrough.

Pode ser observado que somente a porosidade modificou significativamente o resultado da simulação como mostra a Figura 4.23, o que é de se esperar. Aumentar a porosidade, mantendo fixa a constante de adsorção, significa diminuir a quantidade de adsorvente empacotada na coluna e, portanto, a capacidade de retenção será diminuída com tempos estequiométricos menores.

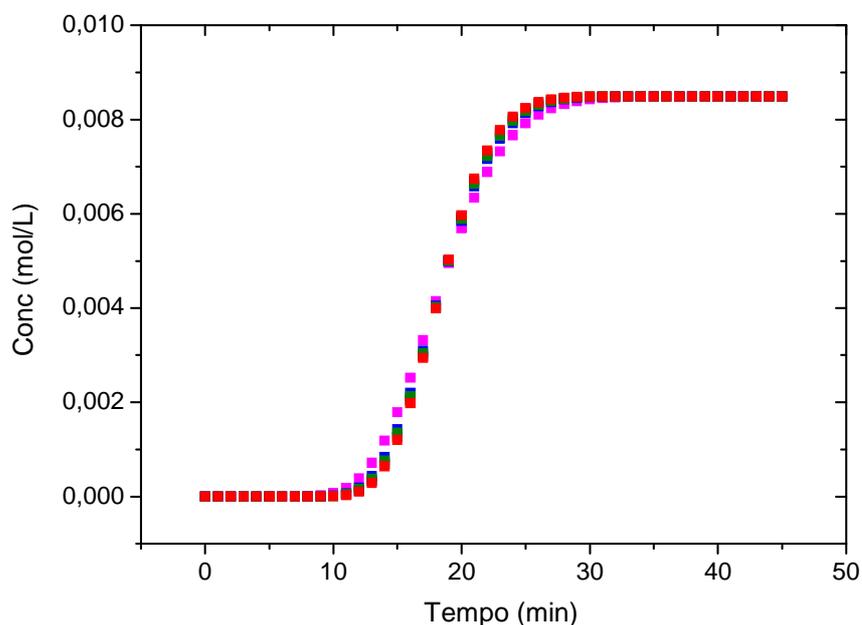


Figura 4.21 - Avaliação da sensibilidade do coeficiente de transferência de massa (k_f) (■) 3,3 (□) 4,0 (▲) 3,0 (●) 2,0 (◆) 3,7 (cm^2/min) $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19\text{ (cm/min)}$; $D_{ax} = 0,6\text{ (cm}^2/\text{min)}$; $k_l = 3,7\text{ (min}^{-1})$; $C_o = 8,49\text{ mmol/L}$; $K = 3,7$.

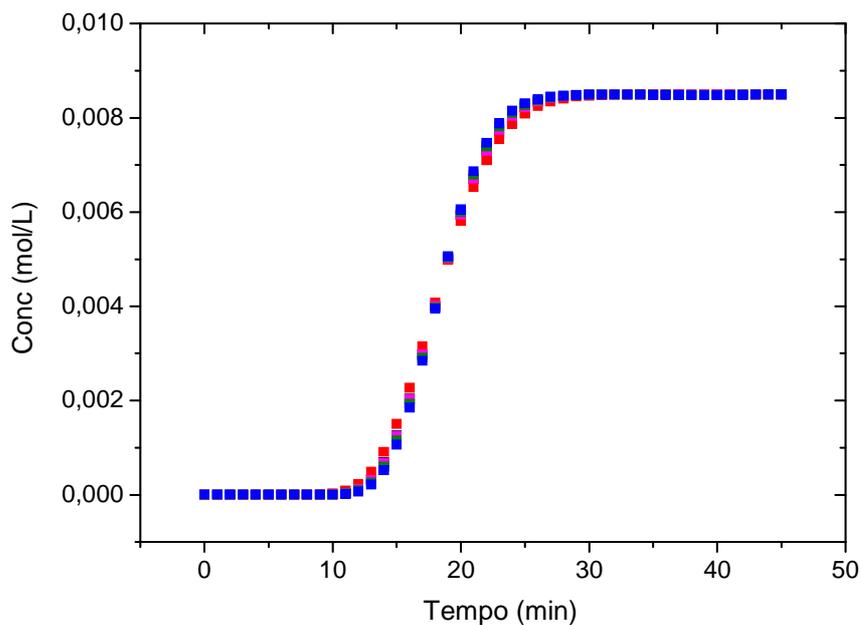


Figura 4.22 - Avaliação da sensibilidade da dispersão axial (\blacksquare) 1,0; (\blacktriangle) 0,6; (\blacktriangledown) 0,54; (\blacklozenge) 0,36 e (\blacklozenge) 0,22 (cm^2/min) $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19(\text{cm/min})$ $D_{ax} = 0,6\text{ (cm}^2/\text{min)}$; $k_l = 3,7\text{ (min}^{-1})$; $C_o = 8,49\text{ mmol/L}$ $K = 3,7$.

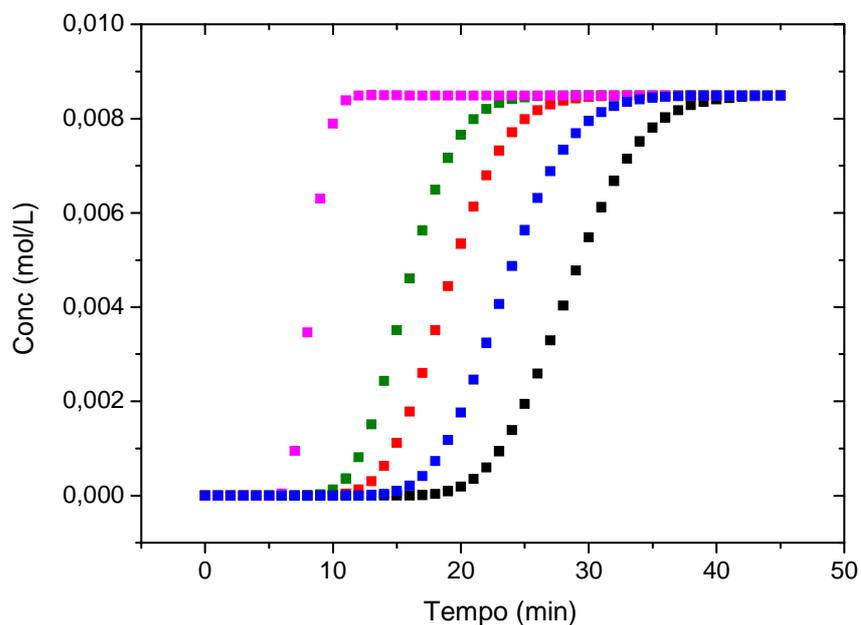


Figura 4.23 - Avaliação da sensibilidade da porosidade (\blacktriangle) 0,2 (\blacklozenge) 0,4 (\blacklozenge) 0,55 (\blacktriangledown) 0,7 (\blacklozenge) 1,0 $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $u = 5,19\text{ (cm/min)}$; $D_{ax} = 0,60\text{ cm}^2/\text{min}$; $k_l = 3,7\text{ (min}^{-1})$; $C_o = 8,49\text{ mmol/L}$; $K = 3,7$.

4.4.2 Curvas de dessorção

A dessorção foi avaliada através da área sob a curva de dessorção do leito, o que está relacionado com a quantidade de sulfurados que foram recuperados da coluna. Nas Figuras 4.24 e 4.25 estão apresentados os dados experimentais das eluições da coluna empacotada com o carbono AC 830W na mesma temperatura dos experimentos de adsorção.

A partir destes resultados, pode ser observado que - para o carbono ativado a temperatura de 30 °C e concentração de alimentação de 275 ppm - obteve-se uma área de 18,05 para a corrida de adsorção (Figura 4.13) e 17,5 para a de dessorção e a temperatura de 45 °C e concentração de 400 ppm - obteve-se uma área de 18,6 para corrida de adsorção (Figura 4.14) e 18,4 para de dessorção. A redução deste valor a temperatura de 30 °C pode estar relacionada com a retenção de alguns compostos que não estão sendo dessorvidos completamente com o solvente. Para melhorar o processo de dessorção de sulfurados é necessário utilizar altas temperaturas no processo, visto que as áreas de adsorção e dessorção foram praticamente iguais na temperatura de 45 °C, e, muitas vezes, uma espécie química dessorvente.

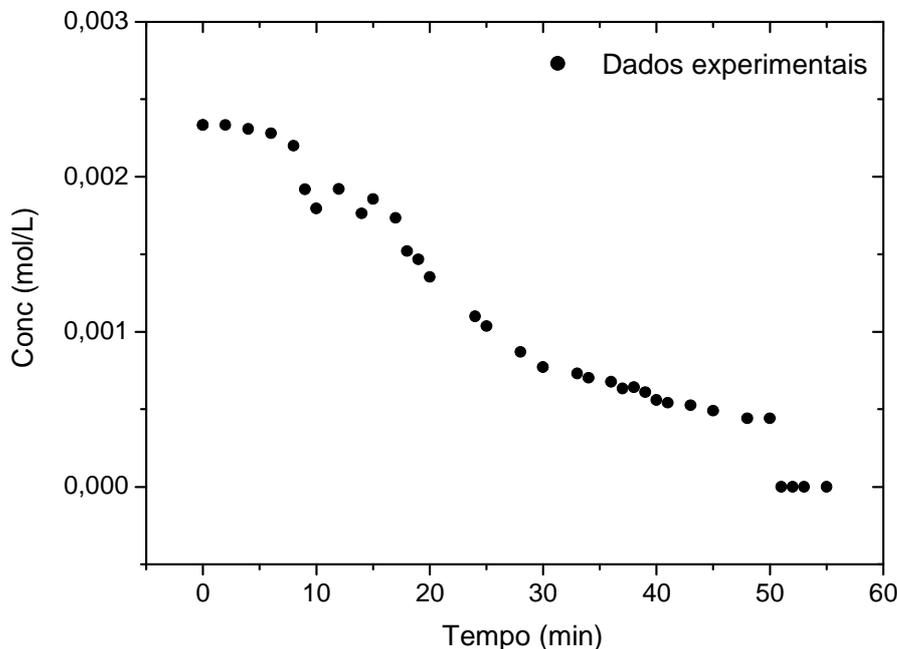


Figura 4.24 - Curva de *dessorção* experimental para tiofeno em n-octano sem tolueno. $T = 30\text{ °C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $C_o = 2,32$; $K = 3,7$.

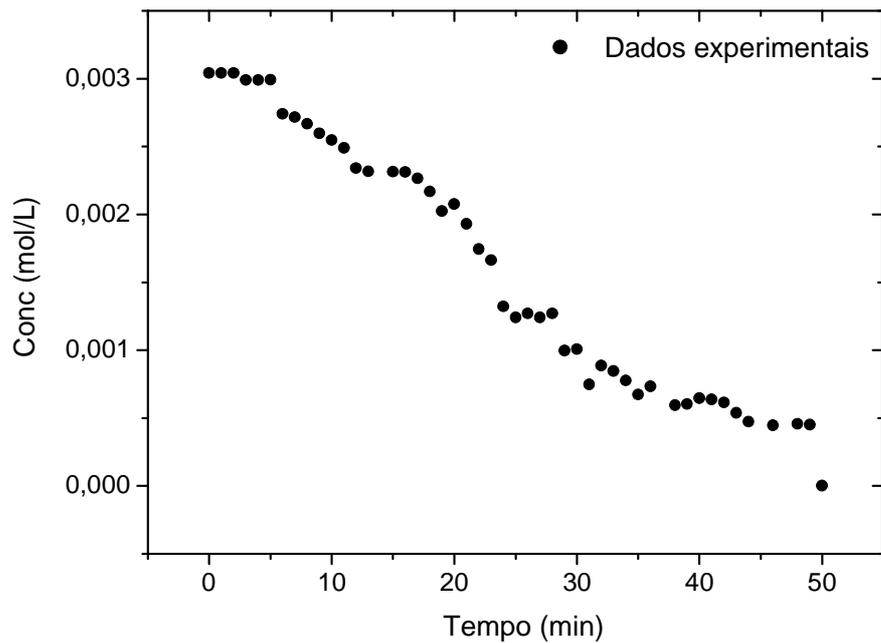


Figura 4.25 - Curva experimental de *desorção* para tiofeno em n-octano sem tolueno. $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,49\text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,55$; $L = 25\text{ cm}$; $Q = 0,5\text{ mL/min}$; $C_0 = 3,34$; $K = 3,0$.

Vários métodos têm sido estudados para o tratamento e regeneração de carvões saturados com compostos orgânicos, por exemplo, tratamento biológico, extração com solvente, regeneração térmica e oxidação via úmida. No entanto, todas estas tecnologias apresentam várias limitações técnicas e econômicas (SILVA *et al.*, 2003).

4.5 Comparação das Capacidades de Adsorção

A Tabela 4.8 mostra a capacidade de adsorção de compostos sulfurados obtida por alguns autores. Os resultados são provenientes de experimentos realizados com combustíveis ou misturas sintéticas com concentração de enxofre entre 200 e 1000 ppm, sendo mais relevantes os dados a 400 ppm, pois no Brasil as novas regulamentações de acordo com a resolução da ANP (Agência Nacional de Petróleo) nº 21, de julho de 2009 estabelecem a redução de 400 para 50 ppm de enxofre na gasolina.

Tabela 4.8 - Comparação das Capacidades de Adsorção

Adsorvente	Adsorbato	Concentração (ppm)	Condições	q (mmol S/g) <i>breakthrough</i>	Referência
Carbono 830W	Tiofeno	400	30 °C	0,013	Este estudo
			45 °C	0,010	
	Tiofeno*	400	30 °C	0,023	
			45 °C	0,018	
PdCl ₂ /AC (carbano ativado) ^(BF)	Tiofeno	400	20 °C	0,069	Ma e Yang (2007)
			50 °C	0,050	
Cu(I)-Y ^(BF)	Tiofeno	400	20 °C	1,477	
			50 °C	0,795	
	Benzotiofeno		20 °C	0,539	
			50 °C	0,246	
Cu(I)-Y ^(LF)	Tiofeno*	500	20 °C	0,507	
			50 °C	0,296	
PdCl ₂ /AC ^(LF)	metil-*benzotiofeno	200	25 °C	0,473	Wang <i>et al.</i> (2006)
AC comercial ^(LF)	*Dibenzo-tiofeno	343	25 °C	0,202	Kim <i>et al.</i> (2006)
	*Dimetil-dibenzotiofeno			0,295	

^(LF) Ensaios em Leito Fixo ^(BF) Ensaios em Banho Finito *presença de 20% aromático

5 CONCLUSÕES

Nesta dissertação, foram descritos e comentados estudos de adsorção do tiofeno em carbono ativado comercial 830W da Norit, visando à redução do teor de enxofre de soluções sintéticas tiofeno/octano e tiofeno/tolueno/octano. Verificou-se, através da isoterma de adsorção de N₂ a 77 K, que o adsorvente em questão é do tipo microporoso com presença com uma certa fração de mesoporos de condução. Em virtude desta estrutura porosa, que lhe propicia alta área superficial, e da afinidade deste material por espécies orgânicas, este carbono ativado (tal qual ou mediante modificações) tem potencial para dessulfurização.

O método de Banho Finito por cromatografia em *headspace* permitiu a obtenção da isoterma de adsorção para o tiofeno a 60 °C numa faixa relativamente ampla de concentrações (superior àquela encontrada nos combustíveis). A isoterma apresentou um comportamento desfavorável, o que indica que as interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas, especialmente devido à presença de outro composto orgânico, o n-hexano. Como o adsorvente é essencialmente constituído de átomos de carbono – sem funcionalizações específicas – tenderá a adsorver preferencialmente moléculas orgânicas com maior número de átomos de carbono.

O método de seletividade através do *headspace* permitiu o cálculo da seletividade no ponto de saturação em razões de massa de líquido/sólido de 0,015 m/m, valor bastante inferior àquela observado para adsorventes cristalinos. Provavelmente a estrutura amorfa do adsorvente não permite identificar um ponto claro de saturação por esta técnica, que foi utilizada por primeira vez com carbonos ativados no presente trabalho. A redução na quantidade adsorvida do sulfurado na presença do tolueno foi claramente percebida assim como os demais materiais estudados na literatura. A seletividade tolueno/tiofeno calculada foi maior do que 30 para o carbono ativado estudado, resultado que também pode ser explicado pela ausência de funcionalizações da superfície do adsorvente e sua natural preferência por moléculas orgânicas com maior número de átomos de carbono (7 para o tolueno e 4 para o tiofeno).

Através dos experimentos em leito fixo, foi possível avaliar a capacidade de adsorção do carbono ativado 830W em condições dinâmicas, numa situação mais próxima do

que ocorre em unidades industriais. Foram simuladas curvas de *breakthrough* de tiofeno em distintas situações e, por comparação aos dados experimentais, foi estimada a constante de velocidade (parâmetro de transferência de massa) para uma aproximação do tipo força motriz linear (LDF) .

Pôde-se confirmar, com as curvas de *breakthrough* do tiofeno, que a capacidade adsortiva dinâmica diminuiu consideravelmente na presença do tolueno. No entanto, para o tolueno, a capacidade adsortiva praticamente permaneceu constante com o aumento da concentração do sulfurado.

Os experimentos em leito fixo permitiram a obtenção de isotermas de adsorção para o tiofeno a 30 °C e 45 °C, as quais seguiram um comportamento linear, provavelmente devido ao fato das isotermas se situarem na região de Henry na faixa de concentrações avaliada (até 1000 ppm). O comportamento com a temperatura seguiu o comportamento característico de fisissorção, o que foi confirmado pela estimativa da entalpia de adsorção pela equação de van't Hoff. Apesar de dispor-se de dados a apenas duas temperaturas, e levando em conta o calor de adsorção do n-octano, encontrou-se um valor de cerca de 20 kJ/mol, comparável aos valores encontrados na literatura.

O modelo proposto para descrever a dinâmica da adsorção em leito fixo, apesar de simples, previu razoavelmente bem os dados experimentais obtidos. Demonstrou-se que, nas condições operacionais utilizadas nos experimentos, a dispersão axial e a constante de tempo (LDF) pouco influenciaram o formato das curvas. A correta determinação da isoterma (equilíbrio de adsorção) e da porosidade do leito são os parâmetros que efetivamente tem efeito sobre o tempo estequiométrico das curvas obtidas. Portanto, faz-se necessário determinar bem o equilíbrio de adsorção considerando a presença de substâncias competidoras (como o tolueno) para dispor de um modelo de leito fixo que preveja com precisão as curvas de *breakthrough* obtidas.

A comparação dos resultados deste trabalho com os de outros autores mostrou que a capacidade de adsorção de tiofeno e entalpia de adsorção obtidas apresentam a mesma ordem de grandeza quando comparados com carbonos ativados, mesmo impregnados com metal. Com relação às zeólitas é notório, pelos trabalhos da literatura, que apresentam capacidade de adsorção superior, principalmente quando sofrem troca iônica e passam a ter metais de transição em sua estrutura (MA; YANG, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Isso ocorre devido ao tamanho de poros das zeólitas ser mais restrito. No entanto, para moléculas sulfuradas mais volumosas – como benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus alquil-derivados – o carbono ativado deverá apresentar nítida vantagem, visto que adsorve preferencialmente moléculas com maior número de carbonos, as quais provavelmente são excluídas da maior parte das estruturas zeolíticas disponíveis comercialmente.

Portanto, apesar de haveremos tratado do sistema adsorbato/adsorvente mais desfavorável no cenário de dessulfuração por adsorção, as metodologias experimentais e a modelagem do processo descritas nessa dissertação são ferramentas importantes para estudos novos materiais adsorventes e outras moléculas sulfuradas.

5.1 Perspectivas Futuras

- Realizar novos experimentos de adsorção/dessorção com o carbono ativado 830W impregnado com paládio visando avaliar efeitos sobre a capacidade de adsorção de tiofeno e a seletividade frente ao tolueno
- Realizar novos experimentos de adsorção/dessorção com compostos sulfurados mais volumosos utilizando adsorventes carbonosos com e sem funcionalizações.
- Realizar a caracterização da química superficial do carbono ativado impregnado.
- Aplicar o modelo de simulação computacional às novas curvas de *breakthrough* obtidas para o carbono ativado com paládio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A. C. S. **Dessulfurização oxidativa da mistura dibenzotiofeno/isoctano**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2007.

ALHAMED, Y. A.; BAMUFLEH, H. S. Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' Stones activated by ZnCl₂. **Fuel**, 88, 87-94, 2008.

ALVES, L.; MESQUITA, E.; GÍRIO, F. M. Dessulfurização bacteriana de combustíveis fósseis. **Boletim de Biotecnologia**, num. 62, 1999.

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

AVIDAN, A.; KLEIN, B.; RAGSDALE, R. Improved planning can optimize solutions to produce clean fuels. **Hydrocarb.Process**. 80, 47, 2001.

AZEVEDO, D.C.S and RODRIGUES, A. L. Design of a Simulated Moving bed in the presence of mass-transfer resistances. **AlchE Journal**, 45, 956-966, 1999.

BAEZA P.; AGUILA G.; GRACIA F.; ARAYA P. Desulfurization by adsorption with copper supported on zircônia. **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. **Chemical Engineering Science**, 61, 2599-2608, 2006.

BREYSSE, M.; MARIADASSOU, G.; PÉROT, G.; LEMAIRE, M. Deep Desulfurization: Reactions, catalysis and Technological Challenges, **Catalysis Today**, 84 (3-4), 129-138, 2003.

BRITO, M.; Biodiesel : **O Caminho certo**, O Estado de S.Paulo, 09/06/2004.

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

BUTT, J. B. Reaction Kinetics and Reactor Design. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1980.

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

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.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**, Ed. Moderna, São Paulo – SP, 1981.

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

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

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, 30, 38-70, 2005.

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

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

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

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.**, 59, 2387-2843, 1993.

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

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

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

GROSSMAN, M.J.; LEE, M.K.; PRINCE, R.C.; MINAK-BERNERO, V.; GEORGE, G.N. and PIKERING, I.J. Deep Desulfurization of Extensively Hydrodesulfurized Middle Distillate Oil by Rhodococcus sp. Strain ECRD-I, **Applied and Environmental Microbiology**, 67, 1949-1952, 2001.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Thiophene>, (acessado em 13/01/10)

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

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; ATAMATIS, S. D. AND YANG, R. T. New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuels via JI Complexation: Layered Beds and Regeneration. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 43, 769-776, 2004.

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

KALIES, G.; ROCKMANN, R. DENOYEL, R. Calculation of immersion enthalpy data from adsorption isotherms, **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, J.H.; MA, X.; ZHOU, A.; SONG C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by Selective adsorption over three different dsorbents: A Study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catalisys Today**, 111, 74-83, 2206.

KING, D. L.; FAZ, C.; FLYNN, T. Desulfurization of Gasoline Feedstocks for Application in Fuel Reforming. SAE Paper 2000-01-0002; **Society of Automotive Engineers**: Detroit, MI, 2000.

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.

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

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.

LABORDE-BOUTET, C.; JOLY G.; NICOLAOS A.; THOMAS M.; MAFNOUX P. Selectivity of Thiophene/Toluene Competitive Adsorptions onto NaY and NaX Zeolites. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, 6758-6764, 2006.

LAHAYE, J. The Chemistry of carbon surfaces., **Fuel.**, 77 (6), 543-547, 1998.

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

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

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

LUNA, F. M. T. **Estudos de Adsorção de poliaromáticos em materiais nanoporosos**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.

LUNA, F. M. T.; PONTES-FILHO, A. A.; TRINDADE, E. D.; SILVA JR, I. J.; AZEVEDO, D. C. S. and CAVALCANTE JR., C. L. C. Removal of Aromatic Compounds from Mineral Naphthenic Oil by Adsorption. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 47 (9), 3207-3212, 2008.

MA, L. YANG R.T. Selective adsorption of Sulfur Compounds: Isotherms, Heats, and Relationship between Adsorption from Vapor and Liquid Solution. **Ind.Eng.Chem.Res.**, 46, 2760-2768, 2007.

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

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

Ng, F.T.T.; RAHMAN A.; OHASI T.; JIANG M.A. Study of the Adsorption of Thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry. **Applied Catalysis B: Environmental**, 56, 127-136, 2005.

OH, M. e PANTELIDES, C. C. A modelling and simulation language for combined lumped and distributed parameter systems. **Computers and Chemical Engineering**, 20, 611-633, 1996.

OLIVEIRA, M.L.M.; MIRANDA, A.A.L.; BARBOSA, C.B.M.; CAVALCANTE JR, C.L. AZEVEDO, D.C.S.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E. Adsorption of Thiophene and Toluene on NaY Zeolites Exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II). **Fuel (Guildford)**, 88, 1885-1892, 2009.

PORTARIA ANP N° 21 - 02/07/2009 - DOU 03/07/2009 - **Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis** – http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp.

RAMOS, J. E. T. **Estudo de Equilíbrio e Cinética de adsorção em resinas de troca iônica aplicado à separação cromatográfica contínua de Frutose e Glicose do xarope de Caju**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2008.

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

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders; Porous Solids**,

Academic Press, San Diego, 1999.

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

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

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

RUTHVEN, D.M. Single-and Multi-component Liquid phase Adsorption Measurements by Headspace Chromatography. **Braz.J.Chem.Eng.**, 18, 121-126, 2001.

SALEM, A. S. H. Naphtha Desulfurization by Adsorption. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 33, 336-340, 1994.

SELVAVATHI, V.; CHIDAMBARAM V.; MEENAKSHISUNDARAM A.; SAIRAM B.; SIVASANKAR B. Adsorptive desulfurization of diesel on activated carbon and nickel supported systems. **Catalysis Today**, 141, 99-102, 2009.

SILVA, A.C.B.; TOLEDO, L.C.; AUGUSTI, R.; LAGO, R.M. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds, **Chemosphere**, 50, 8, 1049-1054 , 2003.

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

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

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

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. New sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption. **Ind.Eng.Chem.Res.**, 41, 2487-2496, 2002.

TANG, K.; SONG, L.-J.; DUAN, L.-H.; LI, X.-Q.; GUI, J.-Z.; SUN, Z.-L. Deep desulfurization by selective adsorption on heteroatoms zeolite prepared by secondary synthesis. **Fuel Processing Technology**, 89, 1-6, 2008.

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.

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 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.

YANG, R.T.; TAKAHASHI, A.; YANG, F.H. New sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -Complexation. **Ind.Eng.Chem.Res.**, 40; 6236-6239, 2001.

YANG, R.T. Adsorbents-Fundamentals and Applications. **Wiley-Interscience**, 2003.

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

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

APÊNDICE A

A. Modelo do Leito fixo na forma interpretada pelo gPROMS:

# 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 [cm ³ /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
cef	AS REAL	# Concentração na Alimentação
K	AS REAL	# Constante de Henry
Re	AS REAL	# Numero de Reynolds
dp	AS REAL	# Diametro da partícula

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

Kl AS NoType

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. O

parâmetro k_1 é estimado utilizando o módulo de estimação do programa gPROMS utilizando cada dado experimental.

```

BOUNDARY

# Condição de Entrada

cef = c(0) - Dax/u*PARTIAL(C(0), Axial);

# Condição de Saída

PARTIAL(C(L), 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
  $C(z) + ((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) = K1 * ((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.

A entrada de parâmetros para a modelagem de Adsorção é apresentada a seguir:

```
UNIT
Coluna AS GERAL
SET
  WITHIN Coluna DO
    Axial = [OCFEM,3,6];

    #Parâmetros - Padrões
    L:= 25; # cm
    D:= 0.46; # cm2
    dp:= 0.042; # cm
    epsilonE:= 0.55;
    cef:= [0.00849]; # mol/L
    F:= 0.5; # cm3/min
    K:= [3.7];
    A:= 3.1416 * (D2)/4; # cm2
    u:= F/ε/A; # cm/min
    Re:= dp*u/(epsilonE*0.414); # adimensional
    PE:= (0.2+0.011*Re0.48)/epsilonE; # adimensional
    Dax:= u*dp/Pe; # cm2/min
  END
END
ASSIGN
  WITHIN Coluna DO
    KI := 3.7;
  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
END

SOLUTIONPARAMETERS
gPLOT:=ON;

SCHEDULE

SEQUENCE

  CONTINUE FOR 50

END
```

APÊNDICE B - Cinética de Equilíbrio Líquido-Vapor

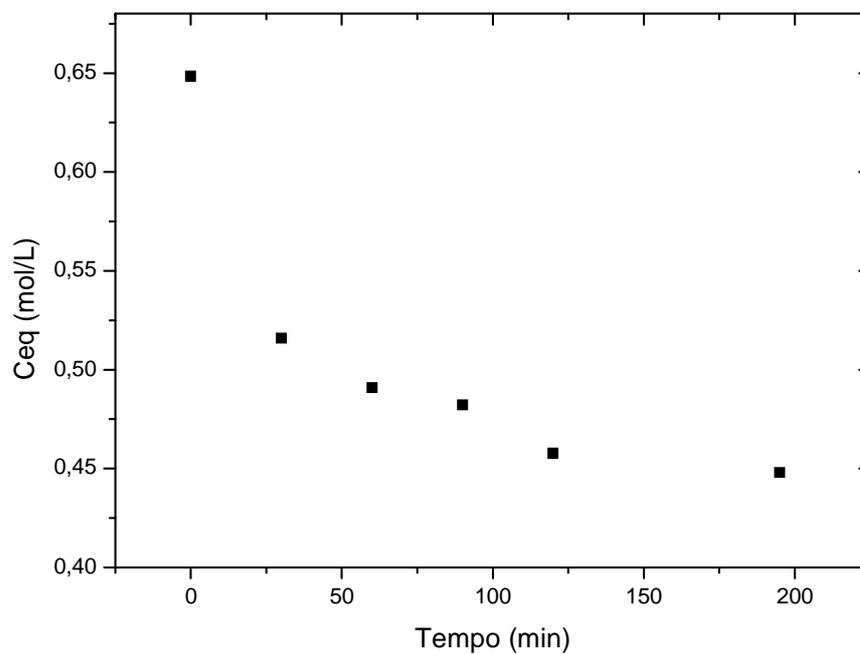


Figura B.1 – Cinética de Equilíbrio Tiofeno/n-hexano a 60 °C

APÊNDICE C - Equilíbrio Líquido-Vapor

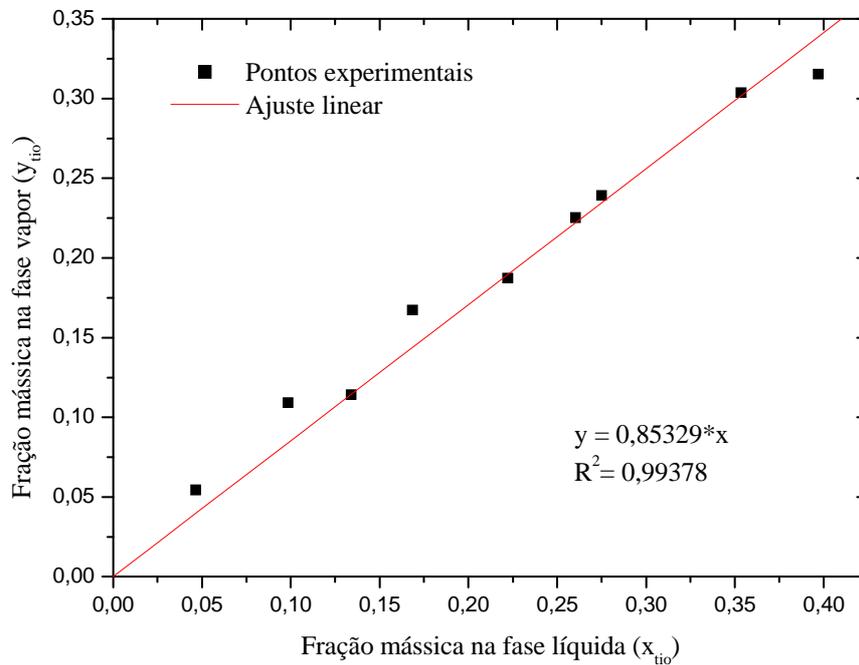


Figura C.1 – Diagrama de ELV Tiofeno/n-hexano a 60 °C

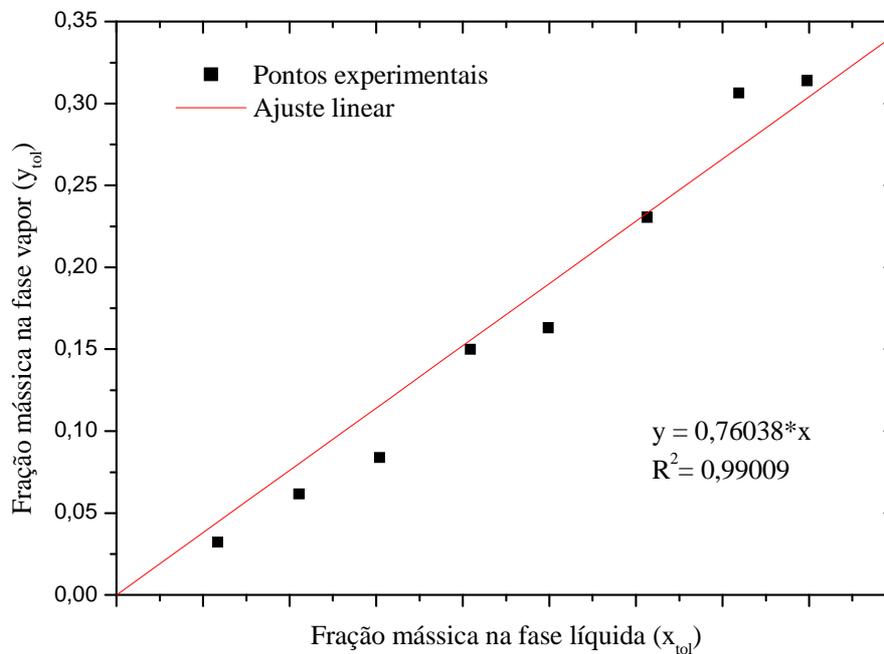


Figura C.2 – Diagrama de ELV Tolueno/n-hexano a 60 °C

Curva de Calibração para o Tiofeno

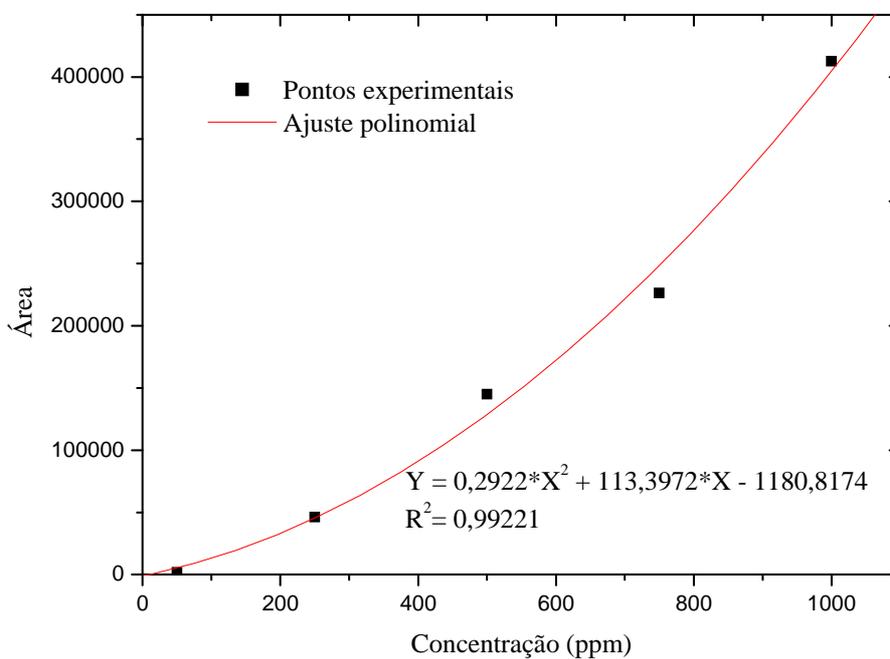


Figura C.3 – Curva de calibração para o Tiofeno no PFPD

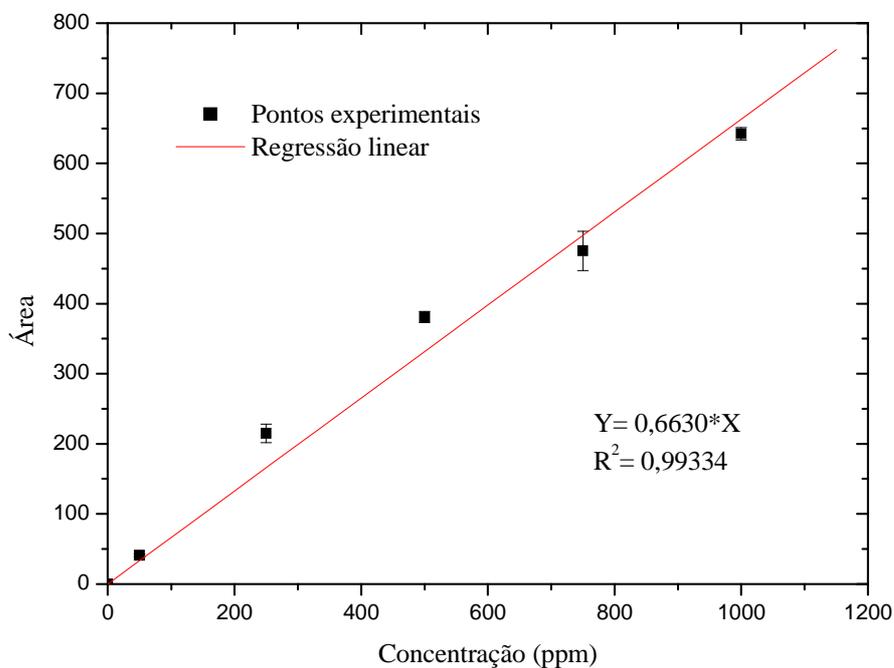


Figura C.4 – Curva de calibração linearizada para o Tiofeno no PFPD

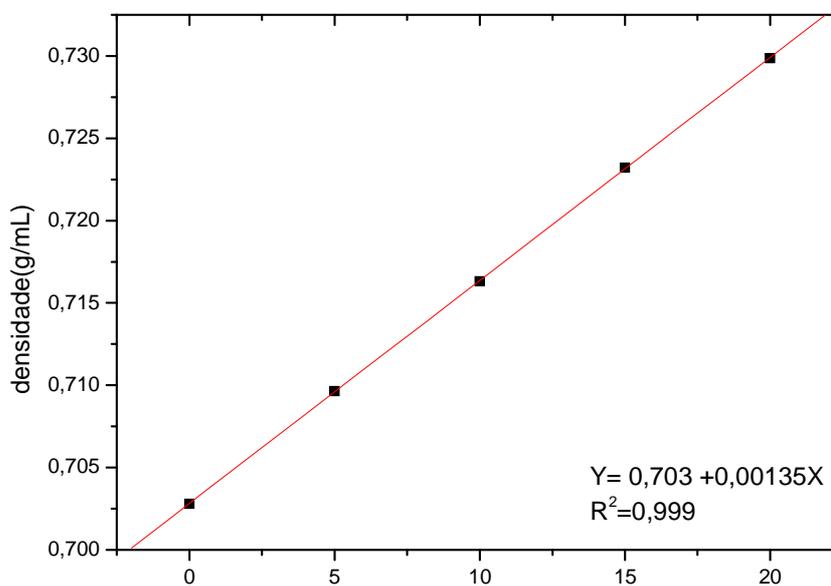
Cura de Calibração para o Tolueno

Figura C.5 – Curva de calibração linearizada para o Tolueno no Densímetro digital