UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO "STRICTO SENSU" EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE DOUTORADO

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS TIOFÊNICOS UTILIZANDO CARVÃO DE CASCA DE COCO DE DENDÊ SUBMETIDO A MODIFICAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

CAMILA VARGAS NEVES

ABRIL - 2020 TOLEDO - PR

CAMILA VARGAS NEVES

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS TIOFÊNICOS UTILIZANDO CARVÃO DE CASCA DE COCO DE DENDÊ SUBMETIDO A MODIFICAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

Co-orientador: Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele

ABRIL - 2020

TOLEDO - PR

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Neves, Camila Vargas

Estudo da adsorção de compostos tiofênicos utilizando carvão de casca de coco de dendê submetido a modificações físico-químicas / Camila Vargas Neves; orientador(a), Aparecido Nivaldo Módenes; coorientador(a), Carlos Eduardo Borba, coorientador(a)II, Fabiano Bisinella Scheufele, 2020.

131 f.

Tese (doutorado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Graduação em Engenharia QuímicaPrograma de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.

1. adsorção. 2. dessulfurização. 3. compostos tiofênicos.

4. gasolina. I. Módenes, Aparecido Nivaldo. II. Borba, Carlos Eduardo. III. Scheufele, Fabiano Bisinella. IV. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, por sempre guiar minhas escolhas e me proporcionar sabedoria, saúde e determinação para enfrentar os desafios impostos pela vida.

À toda minha família que sempre me apoiou nas minhas escolhas, em especial à minha mãe Ivone, meu pai Jurandir, minha irmã Karyne, que são os meus exemplos e a razão da minha vida.

Ao meu esposo Romeu, que é o amor da minha vida, pelo amor, carinho, incentivo, companheirismo, amizade e compreensão em todos os momentos de dificuldade nesta caminhada. O seu apoio incondicional foi fundamental para esta conquista.

Aos professores Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, Dr. Carlos Eduardo Borba, Dr. Fabiano Bisinella Scheufele, pela orientação e grande exemplo de profissionais a serem seguidos, pela dedicação, paciência, incentivo e ensinamentos conduzidos durante este período, que foram primordiais para o desenvolvimento deste trabalho e para minha formação.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) por me aceitar como aluna e principalmente aos professores Dr. José Luís Figueiredo, Dr. Manuel Fernando Ribeiro Pereira, pela orientação e grandes ensinamentos repassados durante minha estadia em Porto - Portugal, pois foi um período de grande crescimento profissional e pessoal que complementaram ainda mais a execução deste trabalho.

Ao Laboratório de Catálise e Materiais (LCM) por me acolher durante o período sanduíche e aos colegas de laboratório por me ajudarem sempre que foi necessário.

À Raquel Pinto Rocha pela amizade e disponibilidade em me auxiliar em tudo o que foi necessário para minha adaptação e realização de experimentos no LCM, pelos ensinamentos repassados, paciência e apoio durante o período sanduíche. Ao Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) por realizar as análises de XPS.

Ao Centro de Apoio Científico Tecnológico e de Investigação (CACTI) da Universidade de Vigo por realizar as análises de ICP.

Aos professores Dr. Edson Antonio da Silva e Dr. Ricardo Schneider pelas contribuições dadas a este trabalho no exame de qualificação e na reta final da pesquisa.

À Bruna Leticia Chiqueti pela colaboração na parte experimental da pesquisa.

Aos meus amigos conquistados no doutorado e colegas de pesquisa que estiveram ao meu lado em toda a caminhada.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal e Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Este trabalho também foi financiado pelo Projeto "AlProcMat @ N2020 - Processos e Materiais Industriais Avançados para uma Região Norte Sustentável de Portugal 2020", com a referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, apoiada pelo Programa Operacional Regional do Norte Portugal (NORTE 2020), no âmbito do Acordo de Parceria Portugal 2020, através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER); Laboratório Associado LSRE-LCM - UID / EQU / 50020/2019 - financiado por fundos nacionais através da FCT / MCTES (PIDDAC).

A todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indiretamente, para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

1.	INTRO	DDUÇÃO1				
2.	OBJE	ΓΙVOS	2			
4	2.1 Ob	jetivo Geral	2			
	2.2 Ob	jetivos Específicos	2			
3.	REVIS	ÃO BIBLIOGRÁFICA	3			
,	3.1 Fu	ndamentação teórica	3			
	3.1.1	Petróleo	3			
	3.1.2	Principais combustíveis derivados de petróleo (Gasol	ina e Óleo			
	Diese	1)7				
	3.1.3	Compostos orgânicos de enxofre (compostos sulfura	dos) 9			
	3.1.4	Dessulfurização de combustíveis derivados de petról	eo 13			
	3.1.5	Adsorção	16			
	3.1.6	Adsorventes	20			
	3.1.7	Caracterização de adsorventes	25			
	3.1.8	Modelagem matemática na adsorção	26			
;	3.2 Re	visão da literatura	35			
	3.2.1	Técnicas de dessulfurização de combustíveis	35			
	3.2.2	Dessulfurização adsortiva de combustíveis	37			
	3.2.3	Adsorventes utilizados na dessulfurização	39			
	3.2.4	Modelagem matemática na dessulfurização	41			
,	3.3 Co	nsiderações finais sobre a revisão bibliográfica	42			
4.	PROC	EDIMENTO EXPERIMENTAL	43			
	4.1 Pr	eparo de soluções e procedimento analítico	43			
	4.2 Pr	eparo do adsorvente	43			
	4.2.1	Tratamento térmico	44			
	4.2.2	Tratamento oxidativo	44			
	4.2.3	Impregnação de alumínio pelo método incipiente	45			

4	l.3 Ca	acterização do adsorvente	45
	4.3.1	Espectroscopia de emissão atômica por plasma	-
		Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectro a dispersiva de raios-X (EDS)	-
	4.3.3	Análise elementar	
		Fisissorção de nitrogênio	
		Picnometria de gás hélio	
	4.3.6	Análise termogravimétrica (TG)	
	4.3.7	Dessorção a temperatura programada (TPD)	47
	4.3.8	Espectroscopia de infravermelho com transformada	de Fourier
	(FTIR)		
	4.3.9	Difração de raios-X (DRX)	48
	4.3.10	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio 48	·s-X (XPS)
/	l.4 Exi	perimentos de adsorção	18
4		delagem matemática	
	4.5.1	Equilíbrio de adsorção	
	4.5.2	Cinética de adsorção	50
	4.5.3	Procedimento para estimativa de parâmetros	50
5.	RESUL	.TADOS E DISCUSSÕES	52
5	5.1 Ca	acterização do adsorvente	52
	5.1.1	Espectroscopia de emissão atômica por plasma	acoplado
	indutiv	ramente (ICP-OES)	52
	5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectro	scopia de
	energi	a dispersiva de raios-x (EDS)	52
	5.1.3	Análise elementar	56
	5.1.4	Fisissorção de nitrogênio	57

	5.1.5	Picnometria de gás hélio	60
	5.1.6	Análise termogravimétrica (TG)	61
	5.1.7	Dessorção a temperatura programada (TPD)	62
	5.1.8 (FTIR)	Espectroscopia de infravermelho com transformada de F	-ourier
	5.1.9	Difração de raios-x (DRX)	71
	5.1.10	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x	(XPS)
5	5.2 Ads	sorção	77
		Avaliação da adsorção em diferentes modificaçõe	
	5.2.2	Avaliação da adsorção de diferentes compostos tiofênic	os 84
6.	CONCI	_USÕES	91
7.	REFER	RÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Análise elementar do óleo cru típico (% em peso). Fonte: Thomas
(2001)
Tabela 3.2 – Características das frações componentes para diferentes métodos
de obtenção da gasolina automotiva. Fonte: Dauzacker e Palombo (2003) 8
Tabela 3.3 – Estrutura molecular e características dos compostos orgânicos de
enxofre. Fonte: Speight (2001)
Tabela 3.4 - Especificações do teor de enxofre na gasolina e óleo diesel en
diversas regiões do mundo. Fonte: ANP (2018); Ma; Sun; Song (2002) 12
Tabela 3.5 – Mecanismos de reação de hidrogenação dos compostos sulfurados
Adaptada de Babich & Moulijn (2003)15
Tabela 3.6 - Vantagens e desvantagens das técnicas de modificação da
superfície de carvões ativados. Fonte: Yin et al. (2007)
Tabela 3.7 - Modelos de isotermas de adsorção
Tabela 3.8 – Modelos cinéticos empíricos
Tabela 3.9 - Estudos que avaliaram a remoção de enxofre de gasolina e ólec
diesel por adsorção37
Tabela 3.10 - Dessulfurização adsortiva aplicada a remoção de diferentes
compostos sulfurados
Tabela 3.11 - Diferentes adsorventes utilizados na dessulfurização adsortiva
39
Tabela 3.12 – Capacidade máxima de adsorção de enxofre utilizando diferentes
carvões ativados
Tabela 4.1 – Condições operacionais utilizadas nos experimentos de adsorção
monocomponente49
Tabela 5.1 – Porcentagem mássica de metal impregnado nos adsorventes ACIN
AI e ACO-AI
Tabela 5.2 - Composição elementar mássica (%m/m) semi-quantitativa dos
adsorventes obtidas por EDS56
Tabela 5.3 Análise elementar dos adsorventes 56
Tabela 5.4 - Parâmetros texturais dos adsorventes
Tabela 5.5 – Densidade dos adsorventes obtidas por picnometria de gás hélio
60

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Reservas provadas de petróleo segundo regiões geográficas
(bilhões barris) – 2017. Fonte: ANP (2018)
Figura 3.2 - Esquema da primeira etapa do refino do petróleo. Fonte: Adaptada
de Thomas (2001)6
Figura 3.3 – Evolução do consumo nacional de derivados de petróleo no período
de 2008-2017. Fonte: ANP (2018)
Figura 3.4 - Estrutura molecular e dimensões dos compostos (a) tiofeno (TP);
(b) benzotiofeno (BT); (c) dibenzotiofeno (DBT) e (d) 4,6-dimetildibenzotiofeno
(4,6-DMDBT)11
Figura 3.5 - Classificação das técnicas de dessulfurização de acordo com a
transformação do enxofre. Fonte: Babich & Moulijn (2003)
Figura 3.6 - Reatividade dos diversos compostos orgânicos de enxofre pela
técnica de HDS. Fonte: Song (2003)
Figura 3.7 - Etapas da transferência de massa no interior da partícula. (1) difusão
externa; (2) adsorção na superfície; (3) difusão interna. Fonte: Neves (2016). 19
Figura 3.8 - Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: McCabe et al. (2001) 20
Figura 3.9 – Grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado 24
Figura 3.10 - Estrutura de uma partícula de adsorvente disperso (macroporos e
microporos). Fonte: Borba (2009)
Figura 4.1 – Fluxograma das modificações realizadas no adsorvente AC 44
Figura 5.1 – Micrografias do adsorvente AC com ampliações de (a) 200 x; (b) e
(c) 1000 x e (d) 3000 x
Figura 5.2 - Micrografias do adsorvente ACO com ampliações de (a) 200 x; (b)
1000 x; (c) 1000 x e (d)3000x
Figura 5.3 - Micrografias do adsorvente ACIN-Al com ampliações de (a) 200 x
(b) 1000 x; (c) 3000 x e (d) 1000 x com mapeamento de alumínio 54
Figura 5.4 - Micrografias do adsorvente ACO-Al com ampliações de (a) 200 x
(b) 1000 x; (c) 3000 x e (d) 1000 x com mapeamento de alumínio 55
Figura 5.5 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio
Figura 5.6 - Distribuição de poros obtidas pelo método DFT (N2 at 77 K or
carbono slit pore, NLDFT equilibrium model) 59
Figura 5.7 – Análise termogravimétrica dos adsorventes 62

Figura 5.8 - Deconvolução dos espectros de CO e CO2 para o adsorvente in
natura (AC)64
Figura 5.9 - Deconvolução dos espectros de CO e CO ₂ para o adsorvente tratado
termicamente (ACT)
Figura 5.10 - Deconvolução dos espectros de CO e CO2 para o adsorvente
oxidado (ACO)66
Figura 5.11 - Deconvolução dos espectros de CO e CO2 para o adsorvente
impregnado com alumínio (ACIN-AI)
Figura 5.12 - Deconvolução dos espectros de CO e CO2 para o adsorvente
oxidado e impregnado com alumínio (ACO-AI)
Figura 5.13 – Espectros de FTIR para os adsorventes 68
Figura 5.14 - Difratogramas dos adsorventes
Figura 5.15 - Espectro O1s do adsorvente AC73
Figura 5.16 - Espectro O1s do adsorvente ACT74
Figura 5.17 - Espectro O1s do adsorvente ACO74
Figura 5.18 - Espectro O1s e Al2p do adsorvente ACIN-AI
Figura 5.19 - Espectro O1s e Al2p do adsorvente ACO-Al
Figura 5.20 - Isotermas de adsorção do composto dibenzotiofeno (DBT)
utilizando os adsorventes: AC, ACT, ACO, ACIN-AI e ACO-AI77
Figura 5.21 - Cinéticas de adsorção do dibenzotiofeno (DBT) utilizando
diferentes adsorventes 82
Figura 5.22 - Isotermas de adsorção dos compostos benzotiofeno (BT),
dibenzotiofeno (DBT) e 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) utilizando o
adsorvente ACO-AI
Figura 5.23 - Cinética de adsorção dos diferentes compostos de enxofre:
benzotiofeno (BT), dimetildibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6
DMDBT)

NOMENCLATURA

4,6-DMDMT - 4,6-dimetildibenzotiofeno A – adsorbato na fase líquida AC – carvão ativado sem modificação ACIN-Al – carvão ativado impregnado com alumínio pelo método incipiente ACO – carvão ativado oxidado ACO-Al – carvão ativado oxidado e impregnado com alumínio pelo método incipiente Acs – termo de acúmulo (massa tempo-1) ACT – carvão ativado tratado termicamente Al(NO₃)₃.9H₂O – nitrato de alumínio nonahidradato AS – sítios adsorvidos no adsorvente b – constante de equilíbrio de adsorção (L mmol-1) BT – benzotiofeno C – concentração de adsorbato na fase líquida (mmol L⁻¹) C – termo de consumo (massa tempo⁻¹) C* – concentração de equilíbrio na fase líquida (mmol L-1) C₀ – concentração inicial de adsorbato na fase líquida (mmol L⁻¹) C_{eq} – concentração de adsorbato na fase líquida no equilíbrio (mmol L⁻¹) C_{P_i} – concentração da espécie j nos macroporos do adsorvente (mmol L^{-1}) C_{i}^{exp} - concentração de adsorbato na fase líquida obtida experimentalmente $(mmol L^{-1})$ C_i^{mod} – concentração de adsorbato na fase líquida calculada pelo modelo cinético $(mmol L^{-1})$ DBT – dibenzotiofeno D_{ef_i} – coeficiente de difusão efetivo (m² s⁻¹) D_k – difusão de Knudsen (cm² s⁻¹) D_m – difusividade molecular (m² s⁻¹) D_{MAP_i} – difusividade efetiva nos macroporos do adsorvente (m² s⁻¹) $D_{\mathrm{MIP}_{\mbox{\scriptsize j}}}$ – difusividade efetiva nos microporos do adsorvente (m² s⁻¹)

E_L – fluxo de entrada de adsorbato na fase líquida (massa tempo⁻¹)

d_p – diâmetro dos poros (m)

```
Es – fluxo de entrada de adsorbato na fase sólida (massa tempo<sup>-1</sup>)
FO – função objetivo (adimensional)
G – termo de geração (massa tempo<sup>-1</sup>)
H<sub>2</sub> – gás hidrogênio
He - gás hélio
HNO<sub>3</sub> – ácido nítrico
k – constante cinética de difusão intra-partícula (mg g<sup>-1</sup>)
kads – constante cinética de adsorção (L mmol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)
KBr – brometo de potássio
k<sub>f</sub> − coeficiente de difusão externa (min<sup>-1</sup>)
K<sub>n</sub> – número de Knudsen (adimensional)
ks1 – constante cinética de pseudo-primeira ordem (min-1)
ks2 – constante cinética de pseudo-segunda ordem (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)
I – comprimento real dos poros (m)
l<sub>i</sub> – comprimento ideal dos poros (m)
m – massa de adsorvente (g)
M – massa molar do soluto (g mol<sup>-1</sup>)
N – número de dados experimentais
N<sub>2</sub> – gás nitrogênio
q – concentração de adsorbato na fase sólida (mmol g<sup>-1</sup>)
q<sub>0</sub> – concentração inicial de adsorbato na fase sólida (mmol g<sup>-1</sup>)
q<sub>eq</sub> – quantidade adsorvida pelo adsorvente no equilíbrio (mmol g<sup>-1</sup>)
q<sub>max</sub> – capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mmol g<sup>-1</sup>)
        - concentração máxima de adsorbato no adsorvente obtida
experimentalmente (mmol g<sup>-1</sup>)
q<sub>i</sub> – concentração da espécie j no adsorvente (mmol g<sup>-1</sup>)
q<sup>exp</sup> - concentração de adsorbato no adsorvente obtida experimentalmente
(mmol g^{-1})
q<sup>mod</sup> – concentração de adsorbato no adsorvente calculada pelo modelo (mmol
g<sup>-1</sup>)
R – constante universal dos gases (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)
R – raio da partícula de adsorvente (cm)
```

- S sítios vazios do adsorvente
- S_L fluxo de saída de adsorbato na fase líquida (massa tempo⁻¹)
- S_S fluxo de saída de adsorbato na fase sólida (massa tempo⁻¹)
- T temperatura (°C)
- TP tiofeno
- V volume de solução (L)
- α constante cinética de Elovich (mg g⁻¹ min⁻¹)
- β constante cinética de Elovich (g mg⁻¹)
- ϵ_P porosidade do adsorvente (admensional)
- ρ_S densidade real do adsorvente (g $L^{\text{--}1})$
- λ caminho livre das moléculas (m)
- τ fator de tortuosidade (adimensional)

NEVES, C. V. Estudo da adsorção de compostos tiofênicos utilizando carvão de casca de coco de dendê submetido a modificações físico-químicas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2020. Tese de Doutorado.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar o desempenho de diferentes modificações em carvão ativado derivado de casca de coco de dendê (AC) na dessulfurização adsortiva. Para tanto, o adsorvente (AC) foi modificado por meio de tratamento térmico (ACT), tratamento oxidativo (ACO), impregnação de alumínio antes (ACIN-AI) e após o tratamento oxidativo (ACO-AI). Os adsorventes foram caracterizados por análises morfológicas, texturais e físicoquímicas. Os experimentos de adsorção foram realizados em sistema fechado e batelada para obtenção de dados cinéticos e de equilíbrio para os compostos benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Para descrição dos dados de equilíbrio foi utilizada a isoterma de Langmuir e modelos fenomenológicos foram utilizados para descrever os dados cinéticos. A caracterização mostrou que os adsorventes em estudo são materiais heterogêneos, com elevada área superficial e predominância de microporos. Além dos grupos funcionais oxigenados, foram identificados a presença AlO(OH) e Al₂O₃ nos adsorventes ACIN-Al e ACO-Al. A modelagem matemática dos experimentos de adsorção mostrou que o adsorvente que teve o melhor desempenho na remoção do DBT foi o ACO-Al com q_{max} = 0,73 mmol g⁻¹ devido à sua estrutura de poros e a presença de grupos funcionais oxigenados ácidos no adsorvente, além da presença de alumínio que favoreceu interações do tipo enxofre-metal (S-M). O modelo de difusão interna foi o que melhor descreveu os dados cinéticos. A capacidade máxima de adsorção do adsorvente ACO-Al para os compostos benzotiofeno e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno foram de 0,24 e 0,36 mmol g⁻¹, respectivamente. A ordem de remoção dos compostos foi DBT>4,6-DMDBT>BT, o que indicou que a presenca dos grupos metila intensificaram o efeito estérico e diminuíram interações no átomo de enxofre. Estes resultados que a adsorção dos compostos tiofênicos evidenciaram principalmente pelas interações dos elétrons π dos anéis aromáticos das moléculas e superfície do adsorvente, bem como por interações mais fracas do tipo enxofre-metal (S-M).

Palavras-chave: adsorção, dessulfurização, benzotiofeno, dibenzotiofeno, 4,6-dimetil-dibenzotiofeno, cinética, equilíbrio, gasolina

NEVES, C. V. Study of thiophenic compounds adsorption using oil palm coconut charcoal submitted to physical-chemical modifications. West Paraná State University. 2020. Doctoral Thesis.

ABSTRACT

The aim of this work was to characterize and to evaluate the performance of different modifications in activated carbon derived from coconut shell (AC) by heat treatment (ACT), oxidative treatment (ACO), aluminum impregnation by incipient wetness method before (ACIN-AI) and after oxidative treatment (ACO-Al). All the adsorbents were characterized by morphologic, textural and physicochemical analyses. The adsorption experiments were carried out in closed and batch system to obtain kinetic and equilibrium data to benzothiophene (BT), dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene (4,6-DMDBT) compounds. The Langmuir isotherm was used to describe equilibrium data. Phenomenological models were used to describe kinetic data. The adsorbents characterization showed that are heterogeneous materials, with high surface area and micropore predominance. The oxygenated functional groups were identified on the adsorbent surface as well as AIO(OH) and AI2O3 on the ACIN-AI and ACO-Al adsorbents. The mathematical modeling of adsorption experiments showed that the ACO-Al adsorbent presented the best performance on DBT removal with q_{max}= 0.73 mmol g⁻¹ and the internal diffusion model described well the kinetic data. The adsorption maximum capacities of BT and 4.6-DMDBT compounds were 0.24 and 0.36 mg g⁻¹, respectively. The adsorption capacity followed the sequence DBT>4,6-DMDBT>BT, what indicates that methyl groups intensify the steric effect and decrease interactions in the sulfur atom. These results showed that the adsorption of thiophenic compounds occurs mainly by interactions of π electrons between the aromatic rings of the molecules and the adsorbent's surface, as well as by weaker interactions as S-M.

Keywords: adsorption, desulfurization, benzothiophene, dibenzothiophene, 4,6-dimetyl-dibenzothiophene, kinetic, equilibrium, gasoline

1. INTRODUÇÃO

As emissões gasosas representam grande parte da poluição ambiental e são, em sua maioria, provenientes da queima de combustíveis fósseis que liberam um dos principais poluentes do ar, o dióxido de enxofre, devido aos compostos sulfurados presentes nestes combustíveis. O dióxido de enxofre pode causar corrosão em tubulações, chuva ácida, além de ser tóxico aos seres humanos, desta forma o enxofre deve ser removido destes combustíveis.

Estes compostos sulfurados são, em sua maioria, provenientes do processo de craqueamento do petróleo e se encontram em altas concentrações e de diversas formas, tais como, mercaptanas, sulfetos, tiofenos, benzotiofenos e seus derivados alquílicos.

O processo de hidrodessulfurização (HDS) é utilizado nas refinarias para remoção de compostos sulfurados alifáticos e acíclicos, porém geralmente não consegue a completa remoção de compostos sulfurados aromáticos, tais como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados alquílicos, devido ao impedimento estérico destas moléculas. Além disso, para remoção de menores frações de enxofre nos combustíveis a técnica de HDS requer condições de temperatura e pressão elevadas, o que modifica a composição do combustível (redução da octanagem) e eleva o custo do produto final. Logo, a técnica de adsorção em processos de purificação de combustíveis pode ser considerada uma alternativa aos processos tradicionalmente empregados, pois pode remover compostos de enxofre em baixas concentrações sem alterar a composição da gasolina. Especialmente pelo emprego de materiais adsorventes de baixo custo (e.g. proveniente de resíduos industriais), desde que apresente seletividade para remover os compostos aromáticos sulfurados.

Desta maneira, este trabalho propõe o desenvolvimento de adsorventes seletivos que apresentem boa performance na remoção de compostos sulfurados de combustíveis líquidos em condições de temperatura e pressão ambientes, sem comprometer a sua composição.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Promover o aprimoramento de adsorventes por meio de modificações físico-químicas visando sua aplicação na dessulfurização adsortiva de compostos tiofênicos.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a modificação de adsorventes por meio de tratamento térmico (ACT), tratamento oxidativo (ACO) e impregnação de pelo método incipiente (ACIN-AI) e a combinação do método oxidativo seguido por impregnação de alumínio pelo método incipiente (ACO-AI).
- Realizar a caracterização química, morfológica e textural dos adsorventes modificados;
- Realizar a investigação do processo de adsorção em sistema fechado e batelada:
 - Obter dados experimentais da cinética e equilíbrio de adsorção para o composto dibenzotiofeno (DBT) utilizando os adsorventes modificados neste trabalho;
 - Obter dados experimentais da cinética e equilíbrio de adsorção para os compostos tiofeno (TP), benzotiofeno (BT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT) com o adsorvente que obteve melhor desempenho na remoção de DBT;
 - Realizar a modelagem matemática dos dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção para todos os sistemas estudados.
 - Avaliar os fenômenos de transferência de massa e mecanismos envolvidos no processo de adsorção dos compostos tiofênicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fundamentação teórica

3.1.1 Petróleo

O petróleo é um recurso natural não renovável conhecido e empregado desde os primórdios da civilização humana, o qual era utilizado pelas populações egípcia, grega, romana na construção de pirâmides, vedação de embarcações, pavimentação de estradas, embalsamento de mortos, entre outras aplicações. Porém, somente no início do século XIX teve início a exploração de campos e a perfuração de poços de petróleo. A partir de então, a indústria petrolífera teve grande expansão nos Estados Unidos e na Europa (THOMAS, 2001).

Com o desenvolvimento da indústria petrolífera nos anos 60, houve um excesso de produção de petróleo e desencadeou o consumo desenfreado deste combustível aliado aos preços baixos de mercado. Nos anos 70, o preço do petróleo aumentou bruscamente devido ao esgotamento de grandes reservas e a necessidade de descobrir tecnologias para aprimorar a exploração deste recurso. Nas décadas de 80 e 90, os avanços tecnológicos reduziram os custos de exploração e produção criando um novo cenário para a indústria petrolífera (THOMAS, 2001).

Assim, esta fonte de energia se consolidou ao longo das décadas e atualmente, o petróleo é bastante utilizado para desenvolver produtos em diversas áreas (plásticos, tintas, borrachas, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, entre outros), além do alto consumo dos seus derivados (combustíveis).

No Brasil, a exploração do petróleo teve início no ano de 1897 com a perfuração do primeiro poço no estado de São Paulo. Após anos de exploração sem sucesso, somente no ano de 1941 foi descoberto o primeiro campo comercial no país. Assim, a partir de 1953 foi instituído o monopólio estatal do petróleo com a criação da Petrobrás e o petróleo brasileiro começou a se desenvolver com a descoberta de poços em diversos estados do país. Contudo, a produção de petróleo no Brasil cresceu de 750 m³/dia para mais de 182.000 m³/dia no final dos anos 90 devido aos avanços tecnológicos de exploração e

produção em águas profundas. O avanço das explorações na plataforma marítima, pesquisas aplicadas na área e programas de capacitação tecnológica permitiram as primeiras descobertas de reservatórios gigantes no pré-sal nos anos de 2006-2007, o que aumentou consideravelmente as reservas do país (MORAIS, 2013).

Atualmente, o petróleo é um dos combustíveis mais consumidos no mundo com uma produção mundial de 94,7 milhões de barris/dia somente no ano de 2018. A Figura 3.1 apresenta as reservas de acordo com as regiões geográficas no ano de 2018. As Américas Central e do Sul possuem a segunda maior reserva de petróleo, com cerca de 325 bilhões de barris, perdendo apenas para o Oriente Médio que possui aproximadamente de 836 bilhões de barris (ANP, 2018).

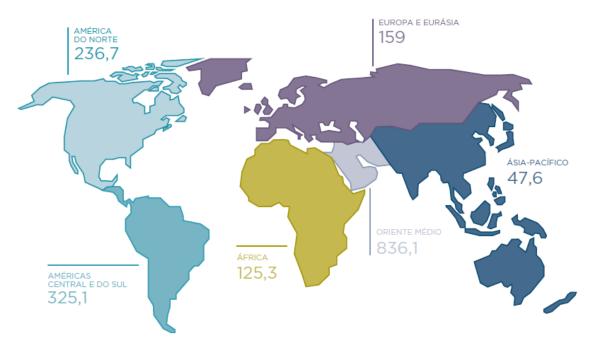


Figura 3.1 – Reservas provadas de petróleo segundo regiões geográficas (bilhões barris) – 2018. Fonte: ANP (2019).

De acordo com ANP (2019), o Oriente médio produziu cerca de 31,7 bilhões de barris/dia no ano de 2018. As Américas Central e do Sul produziram aproximadamente 6,5 bilhões de barris/dia, sendo que, o Brasil foi responsável por produzir cerca de 38% deste total. Assim, o Brasil se destaca como uns dos maiores produtores de petróleo da América Latina além de possuir a segunda maior reserva.

A formação das reservas de petróleo se dá pela decomposição da matéria orgânica (plâncton e animais marinhos) acumulada ao longo de milhões de anos nas rochas sedimentares, sujeitos a variação de calor e pressão, com baixo teor de oxigênio e pressionados pelos movimentos da crosta terrestre (PEDROZO, 2002). O petróleo pode ser encontrado na forma gasosa, líquida ou sólida, o que depende da natureza química dos seus constituintes, bem como das condições de pressão e temperatura do local em que se encontra. As principais formas encontradas na natureza são o gás natural e o petróleo bruto (DEMBICKI, 2017).

Sua composição é uma mistura de compostos orgânicos e seus principais componentes são os hidrocarbonetos, compostos que contém enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais tais como, níquel e vanádio. Apesar das propriedades variarem bastante de acordo com a região de extração, na maioria das vezes predomina a presença de hidrocarbonetos. Estes hidrocarbonetos podem ter tamanhos de cadeias distintas, o que afeta na densidade do óleo tornando-o mais leve ou pesado. Se predominar a presença de moléculas pequenas, o estado físico é gasoso, caso contrário, o estado físico do petróleo é líquido. Na Tabela 3.1 apresenta-se uma análise elementar de petróleo cru (THOMAS, 2001).

Tabela 3.1 – Análise elementar do óleo cru típico (% em peso). Fonte: Thomas (2001)

Elemento	Percentual em peso (%)
Hidrogênio (H)	11-14
Carbono (C)	83-87
Enxofre (S)	0,06-8,0
Nitrogênio (N)	0,11-1,7
Oxigênio (O)	0,1-2,0
Metais (Ni, V)	Até 0,3

Além dos hidrocarbonetos, existem os compostos contaminantes que podem comprometer a qualidade dos seus derivados. O enxofre é o contaminante de maior porcentagem em média no petróleo bruto e pode chegar a 8% do percentual total do petróleo bruto.

Como o petróleo bruto não tem muitas aplicações, é necessário submetêlo a processos de separação para obtenção dos seus mais diversos derivados e para que o seu potencial energético seja aproveitado ao máximo.

Os produtos derivados obtidos nas refinarias dividem-se em três categorias: i) combustíveis (gasolina, óleo diesel, gás liquefeito de petróleo (GLP), querosene, entre outros); ii) produtos não-combustíveis (solventes, parafinas, lubrificantes, graxas, asfalto e coque); iii) derivados não-energéticos (nafta, gasóleos petroquímicos, entre outros). A partir da nafta e do gás natural são obtidas matérias-primas utilizadas na indústria petroquímica e farmacêutica, divididos em olefinas (eteno, propeno, buteno, butadieno) e aromáticos (benzeno, tolueno, etil benzeno e outros) (MORAIS, 2013).

As refinarias de petróleo possuem plantas de operação com alto grau de complexidade e o método mais empregado para obtenção de seus derivados é por meio da destilação fracionada, a qual separa os compostos de acordo com a faixa de ebulição de cada derivado. Na Figura 3.2 apresenta-se um esquema da primeira etapa do refino do petróleo e os seus produtos primários.

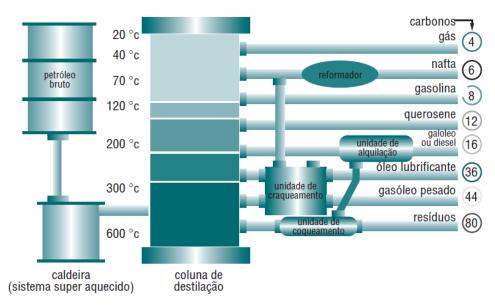


Figura 3.2 – Esquema da primeira etapa do refino do petróleo. Fonte: Adaptada de Thomas (2001).

Nesta primeira etapa são obtidos produtos de frações mais leves, tais como GLP, gás natural com hidrocarbonetos de cadeia curta entre 4-6 carbonos. As frações intermediárias contemplam a gasolina, querosene e óleo diesel com cadeias de 8, 12 e 16 carbonos, respectivamente. E as frações pesadas são

representadas pelos óleos lubrificantes, gasóleo e resíduos, os quais variam cadeias de 36 a 80 carbonos (THOMAS, 2001).

Dentre os seus diversos derivados, se destacam os combustíveis automotivos, tais como a gasolina e o óleo diesel. No Brasil, cerca de 28% do petróleo processado é convertido em gasolina automotiva e 42% em óleo diesel (ANP, 2019). Estes produtos são imprescindíveis para o desenvolvimento da sociedade atual, pois são utilizados em máquinas e motores de combustão interna e possuem alto valor agregado.

3.1.2 Principais combustíveis derivados de petróleo (Gasolina e Óleo Diesel)

A gasolina é um derivado de petróleo formado por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, com uma maior presença de compostos de cadeia C₅-C₁₀ e sua faixa de destilação varia entre 40-175°C (THOMAS, 2001). É um líquido volátil e inflamável produzido pelo processo de destilação fracionada do petróleo bruto. Porém, devido à grande demanda deste combustível, foi preciso desenvolver técnicas para otimizar a produção de gasolina. Atualmente, a maior parte da gasolina comercializada é produzida pelos processos de craqueamento, alquilação, polimerização, entre outras técnicas. As propriedades da gasolina comercial variam de acordo com o método de obtenção, bem como a natureza do petróleo (DAUZACKER; PALOMBO, 2003). A Tabela 3.2 apresenta as propriedades da gasolina de acordo com cada processo de obtenção.

A maior parte do enxofre presente na gasolina é proveniente do processo de craqueamento, pois converte frações mais pesadas de hidrocarbonetos (compostos de cadeias maiores) em frações mais leves, por isso estão mais propensas a contaminação. Neste processo, o teor de enxofre na gasolina chega a ser cinco vezes maior que o processo de destilação direta (DAUZACKER; PALOMBO, 2003; PEDROZO, 2002).

Outro fator que tem de ser levado em conta na produção da gasolina é a octanagem, que é uma propriedade do combustível importante que mede a sua resistência a explosão. Quanto maior a octanagem do combustível maior é a capacidade de suportar altas compressões sem sofrer detonação e assim, melhor o desempenho do motor. Dentre os métodos de obtenção da gasolina, a

destilação direta é a que apresenta menor octanagem do combustível, assim para a comercialização ela é adicionada a uma fração de gasolina de alta octanagem (PERDIH; PERDIH, 2006).

Tabela 3.2 – Características das frações componentes para diferentes métodos de obtenção da gasolina automotiva. Fonte: Dauzacker e Palombo (2003)

	Frações componentes				
Propriedade	NAFTA	NAFTA	Reformado	Alquilado	Isomerizado
	FCC ¹	DD^2			
Enxofre	1210	230	0	15,2	6,2
(mg L ⁻¹)	1210	230	U	10,2	0,2
Aromáticos (%)	34,4	12,1	60,2	0	0,25
Benzeno (%)	0,85	0,64	4,65	0	0,04
Olefinas (%)	31,7	0	1,8	0	0,23
Octanagem	Elevada	Baixa	Elevada	Elevada	Média

¹ Nafta de craqueamento catalítico fluido (nafta craqueada)

A grande importância da gasolina para o mercado de combustíveis pode ser evidenciada na Figura 3.3, em que se observa a ascendência de consumo deste combustível na última década. Além disso, outro combustível em destaque no mercado é o óleo diesel, o qual apresenta os maiores montantes de consumo no período.

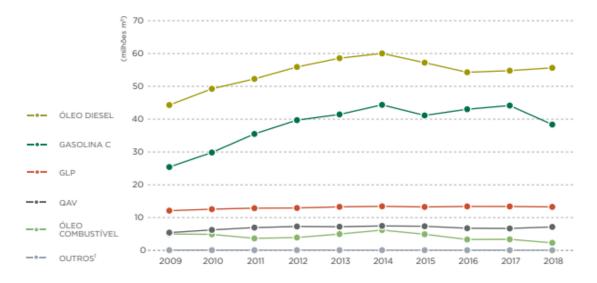


Figura 3.3 – Evolução do consumo nacional de derivados de petróleo no período de 2008-2018. Fonte: ANP (2019).

² Nafta de destilação direta

O óleo diesel também é um combustível com alto consumo no país devido a dependência do transporte de cargas em motores a diesel. O óleo é composto por uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia C₁₃-C₁₇ e a faixa de destilação está entre 220 a 350°C (THOMAS, 2001).

Em relação à gasolina, o óleo diesel apresenta moléculas com tamanho de cadeias maiores, o que confere a este combustível maior massa específica, menor volatilidade e menor solubilidade em água (MARIANO, 2006). Pode ser utilizado em motores de combustão interna e ignição, os quais apresentam maior durabilidade em relação aos motores movidos a gasolina. Além disso, o óleo diesel é mais barato e econômico que a gasolina e aumenta a eficiência do motor na faixa de 25-45% (BRAUN; APPEL; SCHMAL, 2004). Todos estes fatores contribuem para que o óleo diesel seja o combustível mais consumido do país.

A obtenção do óleo diesel se dá pelos processos de destilação fracionada, bem como craqueamento catalítico e coqueamento retardado. O óleo diesel obtido pelos processos de craqueamento e coqueamento tem uma porcentagem de enxofre maior, pois também é produzido a partir frações mais pesadas do petróleo e consequentemente, mais propensas a contaminação.

3.1.3 Compostos orgânicos de enxofre (compostos sulfurados)

Os compostos orgânicos de enxofre podem representar até 8% em massa do petróleo bruto. De forma geral, o aumento da densidade do petróleo está relacionado com o aumento do teor de compostos sulfurados (KROPP; ANDERSSON; FEDORAK, 1997; WIECKOWSKA, 1995). Estes compostos são tóxicos aos seres humanos, causam corrosão em equipamentos, interferem na eficiência do combustível e quando sujeitos a combustão se transformam em poluentes atmosféricos, tais como o dióxido de enxofre (SO₂). Por isso, a redução do teor de enxofre nos combustíveis é necessária, pois diminui a liberação de SO₂ na atmosfera e o desgaste de motores e equipamentos (SCHMIDT; SIEBERT, 1973; ANP, 2013; KHAN *et al.*, 2017).

Existem diversos compostos de enxofre na composição dos combustíveis líquidos. Na gasolina predominam as mercaptanas, sulfetos, tiofenos e seus derivados alquilados, benzotiofeno e no óleo diesel se encontram os benzotiofenos alquilados e dibenzotiofeno e seus derivados alquilados (SONG,

2003). Na Tabela 3.3 são apresentadas as estruturas moleculares de compostos de enxofre presentes nos combustíveis derivados do petróleo.

Tabela 3.3 – Estrutura molecular e características dos compostos orgânicos de enxofre. Fonte: Speight (2001)

_	Speight (2 Fórmula	PE (°C)		
Composto	estrutural		Efeito	
Sulfeto de hidrogênio	H-S-H	-60	Odor desagradável;	
			Reduzem a octanagem	
Mercaptanas	R-S-H	35	do combustível;	
			Corrosão;	
Tioéter	R1-S-R2	-	Reduzem a octanagem	
Hocker	K1-3-K2		do combustível	
			Reduzem a octanagem	
Dissulfetos	R_1 -S-S- R_2	-	e a estabilidade do	
			combustível	
			Reduzem a octanagem	
Polissulfetos	R ₁ -S-S-S-R ₂	_	e a estabilidade do	
1 Ollocalicios	11 0 0 0 0 112		combustível;	
			Causam corrosão	
	SH 	169	Reduzem a estabilidade	
Tiofenóis			do combustível	
Sulfetos cíclicos	C ₅ H ₁₀ S	140		
Tiofeno (TP)	/ \	84		
,	S			
Benzotiofeno (BT)	S	222	Reduzem a estabilidade	
Delizotiolello (D1)			e a octanagem do	
Dibenzotiofeno			combustível e causam	
(DBT)		333	corrosão	
4,6-				
Dimetildibenzotiofeno		365		
(4,6-DMBT)	H ₃ C S CH ₃	-		
, ,				

Levando em conta os derivados de petróleo, quanto maior o ponto de ebulição durante a destilação, maior o teor de enxofre, a complexidade e a refratariedade destes compostos, aumentando a dificuldade do tratamento destes combustíveis (TIAN et al., 2014; SPEIGHT, 2001).

As frações de petróleo com ponto de ebulição mais baixo apresentam os compostos de enxofre alifáticos, tais como mercaptanas, sulfetos e dissulfetos, os quais são mais facilmente removidos (MA; SAKANISHI; MOCHIDA, 1994). Os compostos de enxofre aromáticos, tais como tiofeno (TP), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetil-benzotiofeno (4,6-DMDBT), possuem ponto de ebulição mais elevados devido as suas estruturas moleculares e portanto, são mais difíceis de remover dos combustíveis. A Figura 3.4 apresenta a estrutura molecular, bem como as dimensões destes compostos.

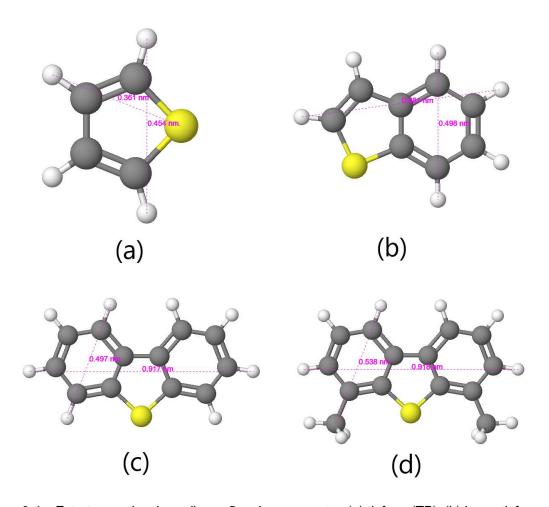


Figura 3.4 – Estrutura molecular e dimensões dos compostos (a) tiofeno (TP); (b) benzotiofeno (BT); (c) dibenzotiofeno (DBT) e (d) 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Além dos efeitos nocivos dos compostos de enxofre em relação a degradação de equipamentos e toxicidade aos seres humanos, a legislação mundial e brasileira está gradativamente mais restritiva em relação a poluição atmosférica. A Tabela 3.4 apresenta os limites de enxofre no Brasil e no mundo ao longo dos anos para o óleo diesel e a gasolina.

Tabela 3.4 – Especificações do teor de enxofre na gasolina e óleo diesel em diversas regiões do mundo. Fonte: ANP (2018); Ma; Sun; Song (2002)

Região	Ano	Especificação do teor de enxofre		
Regiao	Allo	Gasolina (mg L ⁻¹)	Diesel (mg L ⁻¹)	
Estados Unidos	1994	300	500	
Estados Officios	2006	30	15	
União Européia	2000	200	350	
Offiao Europeia	2005	30	50	
Japão	1997	500	500	
Јарао	2007	10	10	
	1980	2500	13000	
	1994	2000	10000	
	1998	1500	3500	
Brasil	2001	1000	2000	
	2005	800	500	
	2009	400	50	
	2014	50	10	

Apesar da discrepância entre os limites referentes ao teor de enxofre nos combustíveis derivados de petróleo em relação ao Brasil e outras regiões do mundo, no ano de 2014 a legislação brasileira se tornou bastante rigorosa, por meio da que dispôs sobre níveis de máximos de enxofre de 50 mg L⁻¹ para a gasolina (Resolução ANP n° 40 de 25/10/2013) e de 10 mg L⁻¹ para o óleo diesel (Resolução ANP n° 50 de 23/12/2013). Desta forma, é necessário desenvolver técnicas inovadoras e custo-efetivas para atender a legislação ambiental, para que não haja grande impacto no custo final destes combustíveis.

3.1.4 Dessulfurização de combustíveis derivados de petróleo

Os processos de dessulfurização de combustíveis podem ser divididos em três categorias de acordo com a transformação dos compostos organossulfurados: (i) decomposição dos compostos de enxofre; (ii) separação dos compostos de enxofre sem decomposição; e (iii) separação combinada com a decomposição dos compostos de enxofre (BABICH; MOULIJN, 2003). A Figura 3.5 apresenta a classificação das técnicas de dessulfurização de acordo com a transformação do enxofre.



Figura 3.5 – Classificação das técnicas de dessulfurização de acordo com a transformação do enxofre. Fonte: Adaptado de Babich & Moulijn (2003).

O tratamento dos compostos de enxofre nas refinarias se dá principalmente pela hidrodessulfurização (HDS). Esta técnica remove o enxofre e recupera os hidrocarbonetos através de uma reação de hidrogenação. Algumas técnicas somente separam os compostos de enxofre das correntes de refinarias, o que pode acarretar na remoção parcial do enxofre e perda do produto de interesse. Outros processos transformam os compostos de enxofre em moléculas menores e mais fáceis de serem removidas destas correntes (BABICH; MOULIJN, 2003).

3.1.4.1 Hidrodessulfurização (HDS)

A hidrodessulfurização (HDS) é a técnica mais utilizada atualmente nas refinarias para a remoção de compostos organossulfurados. Consiste em uma reação de hidrogenação (exotérmica e irreversível) sob condições de temperatura e pressão elevadas. A reação de hidrodessulfurização de compostos organossulfurados está apresentada na Equação 3.1.

$$[R - S - H] + H_2 \xrightarrow{\text{catalisador}} [R - H] + H_2 S$$
 (3.1)

O gás hidrogênio reage com o composto de enxofre na presença de catalisadores (e.g. CoMo; CoNi), substituindo os átomos de enxofre por hidrogênio, formando hidrocarbonetos isentos de enxofre e o gás sulfídrico que fica aderido ao catalisador. Para que esta reação ocorra, é necessário que se atinja uma temperatura na ordem de 400°C e pressão de hidrogênio em torno de 10 atm, bem como reatores de grandes dimensões. Todos estes fatores implicam no alto custo de operação destas plantas (KIM *et al.*, 2006; TEYMOURI *et al.*, 2013).

O sucesso da técnica de HDS está relacionado à afinidade dos sítios ativos presentes nos catalisadores com gás sulfídrico, hidrogenação de ligações insaturadas e a cisão de ligação C-S. Esta técnica é bastante eficiente para compostos alifáticos e de cadeias moleculares pequenas, tais como sulfeto de hidrogênio, mercaptanas, sulfetos, dissulfetos e polissulfetos (HERNÁNDEZ-MALDONADO et al., 2005; SPEIGHT, 2001). Porém, para compostos que contém anéis aromáticos em sua estrutura, tais como tiofeno (TP), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMBT) estas reações são mais difíceis de ocorrer, devido ao impedimento estérico das moléculas que dificulta o contato do átomo de enxofre com os sítios ativos do catalisador (ROZANSKA et al., 2003; SONG, 2003; TIAN et al., 2014). Para tanto, é preciso utilizar condições de temperatura e pressão mais extremas para que esta reação ocorra, o que aumenta consideravelmente os custos de operação (NANOTI et al., 2011). A Figura 3.6 apresenta a reatividade dos compostos organossulfurados em relação a dificuldade de remoção pela técnica

HDS e a Tabela 3.5 apresenta o mecanismo de reação de hidrogenação dos compostos organossulfurados.

Tabela 3.5 – Mecanismos de reação de hidrogenação dos compostos sulfurados. Adaptada de Babich & Mouliin (2003).

Composto	Babich & Moulijn (2003). Mecanismo de reação de hidrogenação
Mercaptanas	$R-S-H+H_2 \rightarrow R-H+H_2S$
Sulfetos	$R^1 - S - R^2 + H_2 \rightarrow R^1 - H + R^2 - H + H_2S$
Dissulfetos	$R^1 - S - S - R^2 + H_2 \rightarrow R^1 - H + R^2 - H + H_2 S$
Tiofeno (TP)	H ₂ S + H ₂ + H ₂ S + H ₂ S
Benzotiofeno (BT)	S + H_2 H_2 H_2 H_2 H_2 H_2 H_2
Dibenzotiofeno (DBT)	$\begin{array}{c} +H_2 \\ +H_2 \\ +H_2 \end{array}$

Além disso, a técnica de HDS não é efetiva para remoção de baixas concentrações de enxofre devido a redução da octanagem dos combustíveis. Para atender os baixos níveis de enxofre especificados pelas legislações vigentes seria necessário um aumento no tamanho do reator de 5 a 15 vezes (YANG, 2003a). Por isso, a técnica de adsorção pode ser uma alternativa viável,

pois permite promover a remoção seletiva dos compostos organossulfurados sem afetar a composição química dos combustíveis, além de operar em condições de temperatura e pressão ambientes.

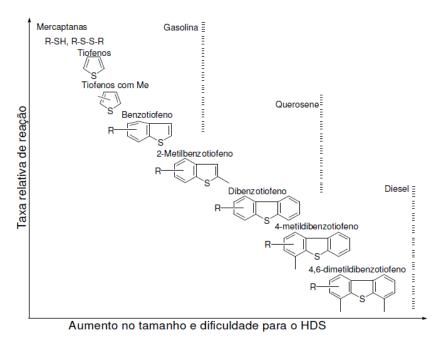


Figura 3.6 – Reatividade dos diversos compostos orgânicos de enxofre pela técnica de HDS. Fonte: Song (2003)

3.1.5 Adsorção

A adsorção é uma técnica de separação que se baseia na seletividade de um ou mais componentes (adsorbato) presentes em uma fase fluida por meio de um sólido geralmente poroso (adsorvente). Este fenômeno de transferência de massa ocorre devido a diferença de concentração do adsorbato entre a fase fluida e a superfície do adsorvente (MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, 2001).

De maneira geral, os sistemas de adsorção são amplamente utilizados e consolidados para tratamento de águas residuais (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). No entanto, a busca por novas tecnologias na dessulfurização de combustíveis vem despertando interesse dos pesquisadores da área, por ser um processo de fácil operação e baixo custo.

O processo de adsorção pode ser operado em sistema fechado e batelada, utilizando tanques com sistema de agitação, ou em sistema contínuo, utilizando colunas de leito fixo ou fluidizado.

A operação em sistema batelada é imprescindível em um estudo de adsorção, pois nesta etapa são especificadas as condições de operação (pH, temperatura, velocidade de agitação) de um determinado sistema de adsorção em escala laboratorial. Este procedimento consiste em adicionar uma determinada massa de adsorvente a um volume de solução conhecido sob agitação constante e controle de temperatura. Este sistema pode ser utilizado em escala industrial de acordo com as características do sistema adsorbato-adsorvente ou quando se opera com pequeno volume de solução. Quando associado à modelagem matemática, fornecem informações sobre a cinética de transferência de massa e condições de equilíbrio para prosseguir os estudos em sistemas contínuos.

Os sistemas de adsorção em leito fixo são preferencialmente utilizados em escala industrial, por permitir a operação do sistema com grandes volumes de solução e de forma semi-contínua. Porém, antes de ampliar a escala do processo são comumente realizados experimentos de leito fixo em escala laboratorial para especificação de condições operacionais, tais como vazão volumétrica, tempo de residência do adsorbato dentro da coluna, eficiência do leito, entre outros. Neste caso, geralmente o adsorvente é empacotado em coluna de leito fixo e a solução percorre o leito de forma ascendente para evitar compactação do leito e formação de caminhos preferenciais. Conforme a solução percola o leito fixo, o adsorbato fica retido na superfície do adsorvente até que ocorra a saturação do leito (GEANKOPLIS, 1993).

Um desafio da dessulfurização adsortiva é desenvolver materiais adsorventes com alta seletividade e capacidade de adsorção aos compostos sulfurados refratários a técnica de HDS. Por isso, alguns autores estudam a impregnação de adsorventes com metais de transição (GANIYU *et al.*, 2016; HERNÁNDEZ-MALDONADO *et al.*, 2005; JEEVANANDAM; KLABUNDE; TETZLER, 2005; TEYMOURI *et al.*, 2013).

Os metais de transição são responsáveis por modificar os grupos funcionais da superfície do adsorvente, tornando-as mais ácidas e mais estáveis na remoção de compostos de enxofre, que são consideradas moléculas básicas. Contudo, aumentam a seletividade e a capacidade de adsorção dos adsorventes pois podem interagir melhor com as moléculas de enxofre (GANIYU *et al.*, 2016;

JEEVANANDAM; KLABUNDE; TETZLER, 2005; LEE; VALLA, 2017; TEYMOURI et al., 2013).

3.1.5.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção permite descrever a taxa de transferência de massa do adsorbato presente na fase líquida para a fase sólida. A taxa de adsorção é dependente dentre outros fatores (e.g. temperatura, fluidodinâmica) da concentração inicial do adsorbato na fase líquida, sendo a diferença de concentração (potencial químico) a força motriz para o processo até atingir o tempo de equilíbrio. O tempo de equilíbrio é o tempo no qual o processo de adsorção se estabiliza pela completa saturação do adsorvente e não há mais transferência de massa ou, ainda, a situação em que a adsorção e a dessorção se tornam equivalentes (i.e. equilíbrio dinâmico) (GEANKOPLIS, 1993).

Além da concentração do adsorbato, diversos fatores influenciam a cinética de adsorção, como por exemplo, propriedades morfológico-texturais do adsorvente (e.g. tamanho e distribuição dos poros, área superficial do adsorvente, tamanho das partículas) propriedades do adsorbato (e.g. tamanho, estrutura e solubilidade da molécula), interações adsorbato-adsorvente, bem como condições operacionais (e.g. pH, temperatura, velocidade de agitação) (HO, 2004; SUN; XU, 1997).

Para descrever a cinética de adsorção de um determinado sistema é necessário entender os mecanismos de transferência de massa que podem estar envolvidos no processo. Quando se considera um sólido poroso, tais mecanismos de transferência de massa são descritos por três etapas, conforme a Figura 3.7 (FOGLER, 2002):

- 1) Transferência de massa do adsorbato do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente (difusão externa);
 - 2) Adsorção nos sítios do adsorvente (adsorção na superfície);
- 3) Difusão do adsorvato nos macro e microporos do adsorvente (difusão interna)

As etapas (2) e (3) podem acontecer de forma sequencial ou simultaneamente.

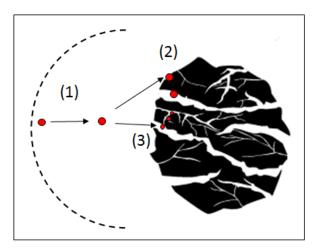


Figura 3.7 - Etapas da transferência de massa no interior da partícula. (1) difusão externa; (2) adsorção na superfície; (3) difusão interna. Fonte: Neves (2016)

As hipóteses consideradas em cada etapa de transferência de massa processo adsortivo associadas a modelagem matemática colaboram para a identificação da etapa limitante do processo de adsorção.

3.1.5.2 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é fundamental para descrever um processo adsortivo, pois é possível obter informações sobre a variação da concentração de uma espécie nas fases sólida e líquida a uma temperatura constante (MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, 2001). As isotermas de adsorção são bastante utilizadas para descrever os dados de equilíbrio e os seus parâmetros estão relacionados as propriedades do adsorvente, afinidade entre adsorbato-adsorvente e seletividade do mesmo, além de verificar se o processo é ou não favorável (HO; PORTER; MCKAY, 2002).

Os tipos de isotermas de adsorção são apresentadas na Figura 3.8. As isotermas favoráveis apresentam uma curva côncava, que indica alta capacidade de adsorção para qualquer concentração na fase fluida. A isoterma linear mostra que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorbato na fase fluida, o que não permite identificar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente. Isotermas desfavoráveis se caracterizam por uma curva convexa e evidencia que é necessário operar em altas concentrações de adsorbato na fase líquida para adsorver baixas quantidades do mesmo na fase sólida. Finalmente, isotermas irreversíveis apresentam a mesma capacidade de

adsorção para qualquer concentração do adsorbato na fase fluida (MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, 2001).

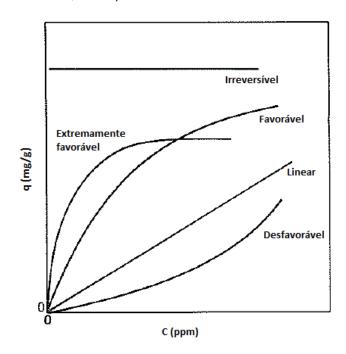


Figura 3.8 - Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: McCabe et al. (2001).

Assim, os dados de equilíbrio são descritos por modelos de isotermas de adsorção, em que é possível determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente.

3.1.6 Adsorventes

O adsorvente é definido como um sólido capaz de reter em sua superfície moléculas presentes em uma fase fluida (adsorbato). Geralmente, estes sólidos são materiais porosos e com elevada área superficial (FOUST *et al.*, 1982; RUTHVEN, 1984). Podem ser classificados de acordo com as suas características químicas (ácida/básica), propriedades texturais (área superficial, tamanho, volume e distribuição de poros) e morfológicas (materiais amorfos, cristalinos) (BIAZON, 2008).

A IUPAC (1976) classifica os adsorventes segundo a porosidade do material. Os materiais macroporosos possuem poros maiores que 50 nm, mesoporosos na faixa de 50 a 2 nm e os microporosos tem poros menores que 2 nm. A distribuição e tamanho dos poros influencia diretamente na capacidade de adsorção do adsorvente.

Ainda, os adsorventes podem ser divididos entre materiais cristalinos ou amorfos. Os materiais cristalinos apresentam estrutura ordenada e os átomos estão dispostos em posições fixas no espaço, tais como as zeólitas. Os materiais amorfos não possuem estrutura cristalina definida entre os quais se enquadram os carvões ativados e sílica-gel (CAVALCANTE JUNIOR, 1988).

De forma geral, é necessário que o adsorvente possua uma boa resistência mecânica, seletividade, cinética de transferência de massa favorável, compatibilidade, seja de fácil regeneração e ainda, que tenha baixo custo (JEEVANANDAM; KLABUNDE; TETZLER, 2005; KNAEBEL, 2008; SEADER; HENLEY, 1998). Raramente é possível reunir todas estas características em um único material adsorvente, por isso, deve-se escolher algumas destas características para selecionar o adsorvente mais adequado a cada processo.

A escolha do adsorvente é um fator determinante no processo de adsorção, pois a sua capacidade de remoção está diretamente relacionada com a eficiência do processo. A capacidade de adsorção depende da área superficial e tamanho dos poros disponíveis no adsorvente, tamanho molécula a ser adsorvida e consequentemente das interações entre adsorbato-adsorvente (MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, 2001). Além disso, é necessário que o adsorvente possua alta seletividade para que a adsorção de um composto específico ocorra em uma mistura de componentes e isto depende das propriedades físico-químicas como a textura do material, acidez superficial e grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes (SEREDYCH et al., 2009).

A principal característica a ser avaliada na seleção de um adsorvente é a capacidade de adsorção, pois é essencial para análise de custo de projeto visto que, com esta informação é possível determinar a quantidade de adsorvente requerida para um determinado processo (KNAEBEL, 2008).

Quando se opera em escala industrial deseja-se trabalhar com ciclos de adsorção. Neste caso, uma característica que deve ser levada em conta é a regenerabilidade do adsorvente que consiste em um processo de dessorção ao final de cada ciclo de adsorção. A regeneração do adsorvente pode ocorrer via variação térmica, variação de pressão ou tratamento químico (eluição, extração crítica, entre outros). Os sítios ficam disponíveis para adsorver novas moléculas e serem utilizados em um novo ciclo de adsorção até que ocorra a perda de

capacidade de trabalho do adsorvente (KNAEBEL, 2008; THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Para tanto, é preciso avaliar os gastos envolvidos na recuperação do adsorvente para que o desempenho se mantenha uniforme ao longo dos ciclos.

Ainda, é importante conhecer a cinética de transferência de massa para controlar o tempo do ciclo de um processo de adsorção. Quanto maior o tempo do ciclo, maior a quantidade de adsorvente necessária para o processo de adsorção se completar o que consequentemente aumenta o custo de operação.

Uma das opções para a redução de custos operacionais é trabalhar com adsorventes alternativos como, por exemplo, materiais provenientes de subprodutos industriais e agrícolas. A fim de potencializar a eficiência destes adsorventes, pode-se utilizar estes resíduos para sintetizar carvões ativados, otimizando parâmetros como a área superficial do material e/ou seletividade (por meio de grupos funcionais) e, consequentemente, a sua capacidade de adsorção.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados na atualidade para os processos de adsorção devido a elevada área superficial presente neste tipo de material. Existem diversos tipos disponíveis comercialmente e são produzidos pela carbonização de materiais com alto teor de carbono, tais como madeira, cascas e caroços de frutos, carvões minerais e polímeros sintéticos (PEREIRA, 2012). Dentre estes materiais, a casca de coco de dendê é um resíduo abundante na região nordeste do Brasil devido ao alto consumo de água de coco que pode gerar cerca de 6,7 milhões de toneladas de casca/ano e acarretar sérios problemas ambientais com a sua destinação incorreta (SILVA, 2015).

A síntese do carvão ativado envolve duas etapas principais: o processo de pirólise e a ativação do material carbonizado (EL-HENDAWY; SAMRA; GIRGIS, 2001). A pirólise elimina a fração volátil e substâncias de baixa massa molar e é realizada na ausência de oxigênio (atmosfera inerte) em temperaturas que variam de 500-800°C, resultando em um material com alto teor de carbono e baixa porosidade (HSU; TENG, 2000; SUZUKI, 1990). Após a pirólise, é realizada a ativação do carvão que visa aumentar a área específica do carvão e tamanho de poros, bem como na sua resistência mecânica de acordo com a necessidade do processo (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991). Além disso, a ativação é responsável pela formação dos grupos funcionais que

podem atuar como sítios ativos do carvão e pode ser realizada por meio de ataque químico ou físico (GIRGIS; EL-HENDAWY, 2002). De acordo com Ruthven (1984), as condições iniciais da pirólise e os processos de ativação podem afetar diretamente a distribuição e volume de poros e também a porosidade do material.

Na ativação física o carvão é tratado termicamente em atmosfera não inerte (gás carbônico, vapor d'água, entre outros). Na ativação química ocorre a impregnação do carvão com agentes químicos (e.g. ácido fosfórico, ácido sulfúrico, cloreto de zinco, hidróxido de sódio, dentre outros), seguida de aquecimento a temperaturas na ordem de 600°C e, posterior, lavagem para retirada dos reagentes que ficaram impregnados nos poros do carvão (PEREIRA, 2012).

As modificações na superfície do carvão podem agregar características que tragam benefícios ao processo de adsorção, tais como melhorar a sua resistência mecânica e o mais importante, aumentar a capacidade de adsorção do carvão ativado. A Tabela 3.6 apresenta as vantagens e desvantagens das modificações química, física e biológica.

De modo geral, o carvão ativado pode apresentar características químicas ácidas ou básicas. Estas características são importantes, pois permitem avaliar as possíveis interações entre adsorbato-adsorvente, se o processo de adsorção será favorável ou não. Elas podem ser modificadas por meio de agentes oxidantes (LOPEZ-RAMON *et al.*, 1999).

A acidez da superfície está relacionada aos grupos funcionais que contêm oxigênio, como as carboxilas, lactonas e fenóis que proporcionam um caráter mais hidrofílico ao carvão ativado e facilita as interações entre o adsorbato e o adsorvente (AYGÜN; YENISOY-KARAKAŞ; DUMAN, 2003). Em contrapartida, a basicidade da superfície do carvão é referente a presença dos grupos funcionais éter, piranos, hidroxilas e carbonilas (BOEHM, 2002). Na Figura 3.9 são apresentados grupos de superfície de caráter ácido e básico presentes nos carvões ativados.

Desta maneira, é preciso levar em consideração as características do adsorbato para escolher o carvão ativado adequado ao processo de adsorção. Dentre as principais características desejáveis à um adsorvente para a dessulfurização de combustíveis, destacam-se o caráter mesoporoso, devido ao

fato de que as moléculas de enxofre são geralmente grandes, acidez superficial e possuir grupos funcionais oxigenados para interagir com os compostos de enxofre. Assim, a impregnação de metais de transição pode aumentar a quantidade de sítios ácidos (DANMALIKI; SALEH, 2017; GANIYU et al., 2016; NAZAL et al., 2015; SELVAVATHI et al., 2009) e favorecer a adsorção.

Tabela 3.6 – Vantagens e desvantagens das técnicas de modificação da superfície de carvões ativados. Fonte: Yin et al. (2007).

Modificação	Tratamento	Vantagens	Desvantagens
	Ácido	Aumenta a acidez dos	Diminui a área
		grupos funcionais da	superficial e volume
		superfície e a	de poros
		•	Pode gerar gases
		capacidade de d	indesejados (SO ₂ , NO ₂)
Química	Básico		Pode diminuir a
		•	adsorção de íons
	. ~	orgânicos	metálicos
	Impregnação de compostos químicos	•	Diminui a área superficial e volume de poros
Física	Térmico	Aumento da área superficial e volume de poros	Diminui os grupos funcionais com oxigênio da superfície
Biológica	Biossorção	Prolonga a vida do carvão ativado por oxidação de compostos orgânicos	Dificulta a difusão do adsorvato devido a formação de biofilme

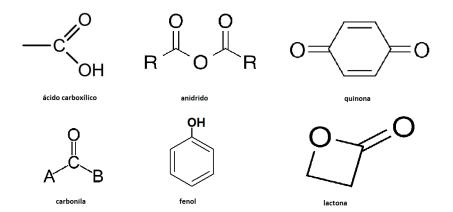


Figura 3.9 – Grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado.

3.1.7 Caracterização de adsorventes

A caracterização de adsorventes é fundamental para compreensão dos mecanismos de transferência de massa e capacidade de adsorção envolvidos em um dado processo de adsorção. A combinação de técnicas espectrométricas e microscópicas resultam em informações sobre a composição química, grupos funcionais, estrutura e morfologia do material estudado. Além disso, estas informações auxiliam na etapa da modelagem matemática para descrição dos mecanismos envolvidos no processo.

As propriedades físicas do adsorvente como a densidade real e propriedades texturais podem ser obtidas pelas técnicas de picnometria de gás hélio e fisissorção de nitrogênio, respectivamente. O picnômetro de gás determina o volume real do sólido poroso por meio de variação de pressão de gás em uma câmara de volume conhecido. O gás hélio é utilizado por ser um gás inerte que contém átomos pequenos que podem penetrar nos poros do adsorvente e assim, determinar um valor mais próximo do real (WEBB; ORR, 1997).

A técnica de fisissorção de nitrogênio traz informações sobre as propriedades texturais (i.e. área superficial, porosidade, tamanho e distribuição dos poros). Esta técnica fornece dados necessários para a construção de isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e por meio destas, identifica-se as características de cada material (macro, meso ou microporoso) e permite quantificar área superficial, tamanho de poros, bem como a porosidade (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951; BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938a; DOLLIMORE; HEAL, 1970).

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica não destrutiva, rápida e pode ser aplicada a diversos tipos de materiais. Traz informações sobre tamanho e orientação dos cristais. Permite identificar a presença de diferentes substâncias e fases cristalográficas presentes no material (ALMEIDA NETO, 2011). Ainda, é possível identificar mudanças na estrutura do material após a realização de algum tipo de tratamento químico, físico e/ou biológico.

A morfologia do adsorvente é analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que é indicada para estudo das formas e texturas das partículas através da ampliação da imagem em milhares de vezes (GOMES, 1988).

A composição química do adsorvente pode ser realizada de forma qualitativa e semi-quantitativa. Com as técnicas de espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e dessorção da temperatura programada (TPD) tem-se a identificação dos grupos funcionais presentes no adsorvente e a espectrometria de energia dispersiva (EDS) que fornece a composição química semi-quantitativa. As técnicas de análise elementar e espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP) são quantitativas e permitem calcular a porcentagem elementar do material.

A degradação térmica do adsorvente é avaliada pela técnica de análise termogravimétrica (TGA), em que uma determinada massa de adsorvente é submetida a um aumento gradual de temperatura (30-900°C) até a sua completa degradação. Assim, é possível identificar os eventos térmicos envolvidos de acordo com a variação de massa encontrada para cada temperatura (NEUMANN; SCHENEIDER; NETO, 2004).

3.1.8 Modelagem matemática na adsorção

3.1.8.1 Equilíbrio

O mecanismo de adsorção proposto por Langmuir (1918) é representado pela Equação 3.2. Este mecanismo considera que não há interação entre as espécies adsorvidas e os adsorbatos são adsorvidos quimicamente em um número fixo e definido de sítios. Além disso, considera superfície homogênea e que a adsorção ocorre em uma única camada no adsorvente.

$$A + S \underset{k_1/k_2}{\Leftrightarrow} AS \tag{3.2}$$

Em que k_1 é a constante cinética de adsorção e k_2 a constante cinética de dessorção. A representa o adsorbato na fase líquida, S representa os sítios ativos vazios do adsorvente e AS os sítios adsorvidos do adsorvente.

Baseado no mecanismo de adsorção, a constante de equilíbrio de adsorção é representada pela Equação 3.3.

$$K = \frac{[AS]}{[A][S]} \tag{3.3}$$

Em que: [A] é a concentração de adsorbato na fase líquida (C), [S] são os sítios ativos vazios do adsorvente (q_{max} –q) e [AS] é a quantidade de sítios adsorvida (q). Assim, a Equação 3.2 pode ser reescrita conforme a Equação 3.4:

$$K = \frac{q}{C(q_{\text{max}} - q)} \tag{3.4}$$

Em que: q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mmol g⁻¹), q é a concentração de adsorbato na fase sólida (mmol g⁻¹) e C é a concentração de adsorbato na fase líquida (mmol L⁻¹).

Rearranjando a Equação 3.4 e considerando que o equilíbrio foi atingido, é possível chegar na equação que representa a isoterma de adsorção de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{q_{max}bC_{eq}}{(1 + bC_{eq})}$$
(3.5)

Em que: q_{eq} é quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mmol g⁻¹); b é constante de equilíbrio de adsorção (L mmol⁻¹); C_{eq} é concentração na fase líquida no equilíbrio (mmol L⁻¹).

Além da isoterma de Langmuir, existem diversas outras equações que podem descrever o equilíbrio de adsorção. Cada isoterma possui uma forma e pode fornecer informações sobre os mecanismos de adsorção. Na Tabela 3.7 são apresentados alguns destes modelos de isotermas de adsorção, bem como os seus respectivos parâmetros ajustáveis.

Diante das opções existentes na literatura de modelos de equilíbrio de adsorção, é necessário que se faça a escolha do modelo mais adequado para representar os dados de equilíbrio. Para tanto, é necessário avaliar o sistema de adsorção estudado, bem como as hipóteses de cada modelo e a adequação do mesmo aos dados obtidos experimentalmente.

Tabela 3.7 - Modelos de isotermas de adsorção.

Modelo	Equação	Parâmetros Ajustáveis	Referência
Freundlich	$q_{eq} = kC_{eq}^{1/n}$	k, n	Freundlich, (1906)
Radke- Prausnitz	$q_{eq} = \frac{q_{max}kC_{eq}}{(1 + kC_{eq})^n}$	q _{max} , k, n	Radke; Prausnitz, (1972)
Sips	$q_{eq} = \frac{q_{max}kC_{eq}^n}{1 + kC_{eq}^n}$	q _{max} , k, n	Sips (1948)
Tóth	$q_{eq} = \frac{q_{max}kC_{eq}}{(1 + (kC_{eq})^n)^{1/n}}$	q_{max} , k , n	Tóth (1971)
Temkin	$q_{eq} = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_{eq})$	k⊤, b	Temkin, M. I.; Pyzhev (1940)
BET	$q_{eq} = \frac{q_{max}BC}{(C_S - C)(1 + (B - 1)(C/C_S))}$	q _{max} , B, Cs	Brunauer; Emmett; Teller (1938)

3.1.8.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção pode ser descrita por modelos matemáticos empíricos ou fenomenológicos. Os modelos matemáticos denominados empíricos consideram apenas o balanço de massa na fase sólida e são construídos a partir de equações que correlacionam um conjunto de dados experimentais de um determinado processo. Nestes casos, os parâmetros dos modelos não apresentam significado físico. Os modelos matemáticos fenomenológicos são baseados nas leis de conservação de massa, energia e movimento e elaborados a partir de balanços de massa na fase líquida e na fase sólida, os quais consideram os mecanismos de transferência de massa do processo e as relações de equilíbrio. Desta maneira, estes modelos são mais completos e podem representar o sistema de forma mais realista e até mesmo, ser preditivo (CHAHBANI; TONDEUR, 2000; COUTINHO *et al.*, 2005).

A princípio, os modelos fenomenológicos são construídos a partir de balanços de massa na fase líquida e na fase sólida considerando um sistema do tipo fechado e batelada, de acordo com as Equações 3.6 e 3.7, respectivamente.

$$E_{L} - S_{L} \pm G/C = Ac_{L} \tag{3.6}$$

$$E_S - S_S \pm G/C = Ac_S \tag{3.7}$$

Em que: E_L, S_L, E_S e S_S são os fluxos de entrada e saída de adsorbato na fase líquida e sólida, respectivamente. Ac_L e Ac_S são os termos de acúmulo de adsorbato nas fases líquida e sólida. G e C são os respectivos termos de geração e consumo.

O sistema de adsorção não é considerado um meio reacional e assim, os termos de geração e consumo em ambos os balanços são iguais a zero. Como o sistema é do tipo fechado e batelada não há fluxo de entrada de adsorbato na fase líquida, bem como não há fluxo de saída de adsorbato na fase sólida. Ainda, o fluxo de saída de adsorbato na fase líquida é igual ao fluxo de entrada de adsorbato fase sólida.

Aplicando estas considerações e ainda, assumindo que a quantidade de adsorbato que sai da fase líquida é igual a quantidade de adsorbato que entra na fase sólida, as Equações 3.8 e 3.9 podem ser simplificadas e são apresentadas a seguir:

$$-S_{L} = Ac_{L} \tag{3.8}$$

$$E_{S} = Ac_{S} \tag{3.9}$$

Escrevendo as Equações 3.10 e 3.11 na forma diferencial, tem-se:

$$-V\frac{dC}{dt} = m\frac{dq}{dt}$$
 (3.10)

$$E_{S} = m \frac{dq}{dt}$$
 (3.11)

Em que: V é o volume de solução (L), C é a concentração de adsorbato na fase líquida (mmol L⁻¹), m é a massa de adsorvente (g) e q é a quantidade de adsorbato presente na fase sólida (mmol g⁻¹).

As condições iniciais são representadas pelas Equações 3.12 e 3.13:

$$q(0) = q_0 (3.12)$$

$$C(0) = C_0 (3.13)$$

Desta maneira, na construção dos modelos fenomenológicos é preciso descrever a entrada de adsorbato na fase sólida, que é definida pelos mecanismos de transferência de massa. As hipóteses dos modelos apresentados a seguir são:

- (i) Sólido homogêneo;
- (ii) Mistura ideal na fase líquida;
- (iii) Processo isotérmico e isobárico;
- (iv) Propriedades físicas das fases líquida e sólida constantes;

O modelo que considera a transferência de massa do adsorbato no seio da fase fluida para a superfície do adsorvente é a difusão externa. Neste modelo, a etapa limitante do processo é a transferência de massa no filme líquido externo, o qual está associado a uma camada laminar ao redor da superfície do adsorvente. Este processo de difusão acontece através de uma camada plana unidimensional e a força motriz é o gradiente de concentração entre o filme líquido e a solução (HINES; MADDOX, 1985; RUTHVEN, 1984). A equação que leva em conta a resistência ao filme líquido é a Equação 3.14.

$$\frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}} = \frac{k_{\mathrm{f}}}{\rho_{\mathrm{S}}} (\mathrm{C} - \mathrm{C}^*) \tag{3.14}$$

Em que: q é a concentração do adsorbato no adsorvente (mmol g⁻¹), C é a concentração do adsorbato no seio da fase líquida (mmol L⁻¹), C* é a concentração de adsorbato na interface solução-fase sólida no equilíbrio (mmol L⁻¹), k_f é o coeficiente de difusão externa (min⁻¹) e ρ_s é a densidade do adsorvente (g L⁻¹).

Neste caso, a concentração de equilíbrio na fase líquida (C^*) é calculada por uma relação de equilíbrio. Esta relação de equilíbrio é representada pela isoterma de adsorção que descreve o processo.

O modelo que considera a etapa limitante de transferência de massa como a adsorção na superfície é o de adsorção-dessorção de Langmuir (THOMAS, 1944), representado pela Equação 3.15.

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads}C\left((q_{max} - q) - \frac{k_{ads}}{b}q\right)$$
 (3.15)

A transferência de massa no interior da partícula (modelo de difusão interna) pode envolver a difusão nos poros ou em um sólido homogêneo (JENA; BASU; DE, 2004). Uma mesma partícula de adsorvente pode conter macro ou microporos como apresentado na Figura 3.10. Desta forma, em um mesmo sólido podem existir as resistências a transferência de massa nos macroporos e nos microporos do adsorvente.

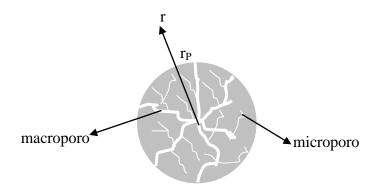


Figura 3.10 - Estrutura de uma partícula de adsorvente disperso (macroporos e microporos). Fonte: Borba (2009).

A taxa de transferência de massa é obtida por meio de um balanço de massa na partícula.

Modelo de difusão interna nos macroporos

Segundo Ruthven (1984) o balanço de massa nos macroporos do adsorvente é dado pela Equação 3.16.

$$\epsilon_{P} \frac{\partial C_{P_{j}}}{\partial t} + \rho_{S} (1 - \epsilon_{P}) \frac{\partial q_{j}}{\partial t} = \epsilon_{P} D_{MAP_{j}} \left(\frac{\partial^{2} C_{P_{j}}}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{P_{j}}}{\partial r} \right) \tag{3.16}$$

Em que: C_{P_j} é a concentração da espécie j nos macroporos da partícula (mmol L^{-1}), q_j é a concentração da espécie j na partícula (mmol g^{-1}), D_{MAP_j} é a difusividade efetiva nos macroporos (m^2 s^{-1}) e ε_P é a porosidade do adsorvente (adimensional).

De acordo com Russo *et al.* (2017), normalmente, os poros são caracterizados por geometrias irregulares e para o cálculo do D_{MAP_j} deve-se levar em conta a porosidade e tortuosidade do adsorvente (Equação 3.17).

$$\tau = \frac{l}{l_i} \tag{3.17}$$

Em que: I é o comprimento real dos poros (m) e l_i o comprimento ideal dos poros (m). O fator de tortuosidade é adimensional e aumenta de acordo com a irregularidade da geometria dos poros. Devido à dificuldade de medir o comprimento dos poros, existem diversas formas de calcular a tortuosidade. Então, a tortuosidade pode ser relacionada com a porosidade dos adsorventes (DO, 1998).

$$\tau = \frac{(2 - \varepsilon)^2}{\varepsilon} \tag{3.18}$$

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon} \tag{3.19}$$

$$\tau = 1.5\varepsilon(1 - \varepsilon) \tag{3.20}$$

Desta forma, o coeficiente D_{MAP_j} deve ser corrigido considerando a geometria irregular da estrutura porosa (Equação 3.21)

$$D_{MAP_{i}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{m}$$
 (3.21)

Em que: $D_{\rm m}$ é a difusividade molecular (m² s⁻¹).

Se considerar um poro ideal de forma cilíndrica, a difusão de Knudsen (D_k) é utilizada para descrever o mecanismo de transporte (DO, 1998).

$$D_{k} = \frac{d_{p}}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$
 (3.22)

$$K_{n} = \frac{\lambda}{d_{p}} \tag{3.23}$$

Em que: R é a constante universal dos gases (R = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T é a temperatura (K), M é a massa molar do soluto (g mol⁻¹), λ é o caminho livre médio das moléculas (m) e d_P é o diâmetro dos poros (m). K_n indica o tipo de regime de difusão predominante no poro do adsorvente: quanto maior este valor, maior a contribuição da difusão de Knudsen para o transporte global.

Se as difusões moleculares e de Knudsen ocorrem simultaneamente, a difusividade nos poros (D_{MAP_i}) pode ser calculada pela Equação 3.24.

$$D_{MAPj} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left[\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \right]^{-1}$$
 (3.24)

II) Modelo de difusão interna nos microporos
 Nos microporos, a difusão é descrita pela segunda lei de Fick (Ruthven,

$$\frac{\partial q_{j}}{\partial t} = D_{MIP_{j}} \left(\frac{\partial^{2} q_{j}}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r} \frac{\partial q_{j}}{\partial r} \right)$$
(3.25)

 D_{MIP_j} é a difusividade efetiva nos microporos (m² s⁻¹).

1984):

III) Modelo de difusão interna em sólido homogêneo

Uma forma de simplificar a difusão intrapartícula é considerar a partícula como um sólido homogêneo (AZEVEDO; RODRIGUES, 1999).

$$\frac{\partial q_{j}(r,t)}{\partial t} = D_{efj} \left(\frac{\partial^{2} q_{j}(r,t)}{\partial r^{2}} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_{j}(r,t)}{\partial r} \right)$$
(3.26)

 $D_{ef_{\hat{i}}}$ é o coeficiente de difusão efetivo (m² s-1).

A Equação 3.26 pode ser utilizada para um sólido que possua macro e microporos, para tanto, sugere-se que o parâmetro $\left(D_{ef_j}\right)$ englobe a difusividade nos macro $\left(D_{MAP_j}\right)$ e microporos $\left(D_{MIP_j}\right)$.

As condições de contorno para o modelo de difusão nos microporos são dadas pelas Equações 3.27 e 3.28.

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\mathbf{q}(\mathbf{r}=0,t>0)=0 \tag{3.27}$$

$$q(r = R, t > 0) = f(C)$$
 (3.28)

R é o raio da partícula adsorvente (cm).

A concentração média de adsorbato na fase sólida pode ser calculada utilizando um modelo de parâmetro distribuído que considera o perfil de concentração como função do raio da partícula e do tempo.

$$\bar{q}(t) = \frac{3}{R} \int_{0}^{R} r^{2} q(r, t) dr$$
 (3.29)

Portanto, o modelo cinético de difusão externa é representado pelas Equações 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 e 3.15; o modelo de adsorção na superfície é representado pelas Equações 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 e 3.16, o modelo de difusão nos macroporos do adsorvente é dado pelas Equações 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 e 3.25, 3.24; o modelo de difusão nos microporos é representado pelas Equações 3.26, 3.27, 3.28 e 3.29.

Além dos modelos fenomenológicos, outros modelos cinéticos empíricos são amplamente empregados na literatura, os quais são apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Modelos cinéticos empíricos.

Modelo	Equação	Parâmetros ajustáveis	Referência
Pseudo-primeira ordem	$\frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}} = k_{\mathrm{S1}} (\mathbf{q}_{\mathrm{eq}} - \mathbf{q})$	k _{S1}	Lagergren (1898)
Pseudo-segunda ordem	$\frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}} = k_{\mathrm{S2}} (q_{\mathrm{eq}} - q)^2$	k _{S2}	Ho (2006); Ho, Mckay (1998)
Difusão intra- partícula	$\frac{dq}{dt} = k\sqrt{t}$	k	Weber; Morris (1963)
Elovich	$\frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}} = \alpha \exp(-\beta q)$	α,β	Low (1960)

3.2 Revisão da literatura

3.2.1 Técnicas de dessulfurização de combustíveis

Ao longo dos anos foram desenvolvidas diversas técnicas para a dessulfurização de combustíveis. Babich & Moulijn (2003) elaboraram um trabalho que destacou as principais técnicas utilizadas nas correntes de refinarias para a remoção do enxofre, bem como as suas características.

A técnica mais consolidada a respeito da remoção de compostos de enxofre é a hidrodessulfurização (HDS) (CARRADO et al., 2006; GATES; TOPSOE, 1997; KNUDSEN; COOPER; TOPSOE, 1999; MCHALE, 1981; SHAFI; HUTCHINGS, 2000). Sua eficiência está relacionada ao tipo do catalisador utilizado no processo. Como esta técnica envolve uma reação de hidrogenação, sua limitação está relacionada com a reatividade dos compostos sulfurados, pois quanto mais complexa a estrutura da molécula mais difícil será sua remoção. Além disso, a severidade das condições de operação diminui a octanagem da gasolina e ocasiona reações secundárias indesejáveis (BABICH; MOULIJN, 2003; FIHRI et al., 2016; MA; SAKANISHI; MOCHIDA, 1994; MCHALE, 1981; MONTICELLO; BAKKER; FINNERTY, 1985). Para evitar a perda de octanagem da gasolina, pode ser utilizada a técnica de destilação catalítica, que consiste na destilação da gasolina proveniente do processo de craqueamento catalítico (FCC) antes da dessulfurização, para cada fração ser dessulfurizada separadamente. Neste processo, é possível controlar as condições adequadas de HDS em cada fração de gasolina e os compostos de enxofre mais complexos ficam retidos nas frações mais pesadas (BRUNET et al., 2005; KARAKHANOV et al., 2016; SONG, 2003).

Soleimani et al. (2007) realizaram um estudo de revisão sobre a biodessulfurização (BDS) de combustíveis. Nesta técnica, os micro-organismos utilizam o enxofre como fonte de crescimento e atividades biológicas. Como o enxofre pode estar presente na estrutura de enzimas, aminoácidos e proteínas, alguns micro-organismos têm a capacidade de consumir o enxofre presente em compostos tiofênicos (e. g. tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno) e consequentemente, reduzir o teor de enxofre no combustível. Diversas bactérias podem ser utilizadas neste processo, entretanto, há uma dificuldade na separação dos micro-organismos no combustível (BONIEK et al., 2015; CHANDRA SRIVASTAVA, 2012; LI et al., 2009b), a taxa de remoção é

bastante lenta (CHANDRA SRIVASTAVA, 2012; CHEN et al., 2013) e o seu custo é elevado (BONIEK et al., 2015; SILVA et al., 2013).

A dessulfurização via extração (EDS) é realizada com o auxílio de um solvente orgânico que remove seletivamente os compostos de enxofre. Os solventes utilizados são etanol, acetona, polietileno glicol e são capazes de remover cerca de 50% do enxofre presente no combustível em condições operacionais mais brandas (ABRO *et al.*, 2014; BABICH; MOULIJN, 2003; KULKARNI; AFONSO, 2010). Devido à baixa porcentagem de remoção encontrada na literatura, uma maneira de aumentar a seletividade e quantidade de enxofre removido é oxidar as moléculas de enxofre antes da extração (IBRAHIM *et al.*, 2017).

A técnica de dessulfurização oxidativa (ODS) pode operar também em condições mais brandas de pressão e temperatura (RAPPAS, 2002). A oxidação se dá pela ação de oxidantes que transformam os compostos sulfurados em sulfonas. Os oxidantes mais utilizados são o ozônio, hidroperóxidos, sais de peróxido (PAWELEC *et al.*, 2011). As sulfonas são moléculas altamente polares e assim mais facilmente removidas por extração (DE FILIPPIS; SCARSELLA, 2003). Ao contrário da HDS, na ODS a reatividade dos compostos sulfurados segue a ordem 4,6-DMDBT > 4-MDBT > DBT > BT> TP e desta maneira, pode remover os compostos mais resistentes a técnica de HDS (COLLINS; LUCY; SHARP, 1997; ZANNIKOS; LOIS; STOURNAS, 1995). No entanto, a dessulfurização oxidativa ainda é uma técnica que envolve um alto custo e toxicidade, pode gerar reações indesejáveis e ainda, apresenta dificuldades para converter tiofenos (IBRAHIM *et al.*, 2017).

Outra alternativa ao processo de dessulfurização via extração com solventes orgânicos é a dessulfurização utilizando líquidos iônicos. Os líquidos iônicos são sais orgânicos que possuem ponto de fusão abaixo da temperatura ambiente e suas propriedades variam de acordo com o cátion e o ânion que compõem estes sais (ALONSO et al., 2007; FREEMANTLE, 2004). Quando comparados aos solventes orgânicos, os líquidos iônicos possuem baixa volatilidade, são tolerantes а umidade termicamente estáveis е (ABRAHAMSSON et al., 2015; KULKARNI; AFONSO, 2010; ZHANG et al., 2004). Bhutto et al. (2016) e Ibrahim et al. (2017) reuniram os principais trabalhos na área de dessulfurização utilizando líquidos iônicos e apesar das vantagens que este método apresenta, é preciso ter cautela na escolha da técnica mais adequada, pois os líquidos iônicos podem ser mais caros que solventes convencionais e sua toxicidade ainda não é conhecida.

Com base no levantamento bibliográfico, é possível verificar uma ampla variedade de técnicas que podem ser empregadas no processo de dessulfurização. Observa-se que tais técnicas apresentam vantagens e desvantagens técnico-econômicas, sendo extremamente dependentes com as particularidades de cada situação, como por exemplo, características de composição do combustível e nível de contaminação de compostos sulfurados. Neste sentido, a viabilidade efetiva de um método depende de um estudo detalhado e da escolha da técnica que mais se adequa as necessidades de cada processo, analisando o melhor desempenho e custo-benefício.

3.2.2 Dessulfurização adsortiva de combustíveis

Além das técnicas de dessulfurização apresentadas até o momento, a dessulfurização adsortiva vem ganhando destaque ao longo dos anos por ser uma técnica de simples operação, seletiva, com alta eficiência e de baixo custo que pode ser aplicada em condições de temperatura e pressão ambientes.

Na Tabela 3.9 são reportados trabalhos de diversos autores estudaram a técnica de adsorção para redução do teor de enxofre de combustíveis, tais como gasolina e óleo diesel.

Tabela 3.9 – Estudos que avaliaram a remoção de enxofre de gasolina e óleo diesel por adsorção.

Combustível	Referências
Gasolina	Hernández-maldonado; Yang (2003); Hussain; Tatarchuk (2013); Ma <i>et al.</i> (2005); Ma; Sun; Song (2002); Peralta <i>et al.</i> (2012); Song (2003); Song <i>et al.</i> (2015)
Óleo diesel	Bhandari et al. (2006); Hernández-Maldonado; Yang (2003); Hernandez; Fino; Russo (2010); Hussain; Tatarchuk (2013); Kim et al. (2006); Ma; Sun; Song (2002); Muzic et al. (2010); Selvavathi et al. (2009); Seredych et al. (2009); Song, (2003); Subhan et al. (2012); Triantafyllidis; Deliyanni (2014)

A maioria destes trabalhos operam em sistema fechado e batelada e somente alguns autores avaliam a adsorção destes compostos em sistemas de leito fixo.

Além de diferentes tipos de combustíveis, a dessulfurização adsortiva pode ser aplicada na remoção de diversos compostos sulfurados tais como: tiofeno (TP), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetilbenzotiofeno (4,6-DMDBT), conforme apresentado na Tabela 3.10. Estes compostos são bastante estudados, pois conforme visto anteriormente, existe uma dificuldade de remoção destes compostos devido à baixa reatividade moléculas quando aplicada a técnica de hidrodessulfurização (HDS).

Tabela 3.10 – Dessulfurização adsortiva aplicada a remoção de diferentes compostos sulfurados.

	suiturados.		
Compostos sulfurados	Referências		
Tiofeno (TP)	Baeza <i>et al.</i> (2008); Jeevanandam; Klabunde; Tetzler (2005); Liao; Bao; Chang (2015); Song <i>et al.</i> (2015); Xue <i>et al.</i> (2006)		
Benzotiofeno (BT)	Han; Lin; Zheng (2014a); Hernández-Maldonado <i>et al.</i> (2005); Hernandez; Fino; Russo (2010); Hussain; Tatarchuk (2013); Jeevanandam; Klabunde; Tetzler (2005); Lee; Valla (2017); Ma <i>et al.</i> (2005); Song <i>et al.</i> (2015)		
Dibenzotiofeno (DBT)	Ganiyu et al. (2016); Hernández-Maldonado et al. (2005); Hernandez; Fino; Russo (2010); Jeevanandam; Klabunde; Tetzler (2005); Kim et al. (2006); Lee; Valla (2017); Ma et al. (2005); Saleh; Danmaliki (2016a); Selvavathi et al. (2009); Srivastav; Srivastava (2009)		
4,6-Dimetil- dibenzotiofeno (4,6-DMDBT)	Hernández-Maldonado et al. (2005); Hernandez; Fino; Russo (2010); Jeevanandam; Klabunde; Tetzler (2005); Kim et al. (2006); Selvavathi et al. (2009); Shahadat Hussain; Tatarchuk (2014); Triantafyllidis; Deliyanni (2014)		

Desta maneira, a adsorção é uma alternativa em potencial nos processos de dessulfurização de combustíveis, pois pode remover seletivamente os compostos mais refratários em relação à técnica de HDS.

3.2.3 Adsorventes utilizados na dessulfurização

Como a eficiência do processo de adsorção está diretamente relacionada com o material adsorvente, a escolha de um bom adsorvente é fundamental para o sucesso da técnica. Não há um adsorvente específico para este tipo de sistema, porém é desejável que ele possua elevada área superficial e seja mesoporoso, devido às dimensões das moléculas a serem removidas. Além disso, alguns estudos indicam que os sítios do adsorvente devem apresentar caráter ácido para interagir com os compostos de enxofre (GANIYU et al., 2016; SELVAVATHI et al., 2009).

Desta forma, a dessulfurização adsortiva podem ser utilizados adsorventes como o zeólitas, aluminas, MCM-41, sílica, carvões ativados, entre outros (ver Tabela 3.11). Ainda, metais de transição podem ser impregnados para melhorar o desempenho dos adsorventes.

Tabela 3.11 – Diferentes adsorventes utilizados na dessulfurização adsortiva

Adsorventes	n – Diferentes adsorventes utilizados na dessulfurização adsortiva. Referências		
Zeólitas (Na- Y, CeY, CuY, AgCeY)	Dehghan; Anbia (2017); Hernández-Maldonado <i>et al.</i> (2005); Lee; Valla (2017); Liao; Bao; Chang (2015); Peralta <i>et al.</i> (2012); Song <i>et al.</i> (2015); Tian <i>et al.</i> (2014)		
Alumina	Hussain; Tatarchuk (2013); Sarda <i>et al.</i> (2012); Shahadat Hussain; Tatarchuk (2014)		
MCM-41	Karakhanov et al. (2016); Subhan et al. (2012); Wang; Yang; Heinzel (2009)		
Sílica	Hussain; Tatarchuk (2013); Palomino <i>et al.</i> (2014); Sentorun-Shalaby <i>et al.</i> (2011); Teymouri <i>et al.</i> , (2013); Wang <i>et al.</i> (2017)		
Carvão ativado	Bu et al. (2011); Ganiyu et al. (2016); Han; Lin; Zheng (2014b); Hernandez; Fino; Russo (2010); Kim et al. (2006); Moreira et al. (2017); Muzic et al. (2010); Prajapati; Verma (2017); Saleh; Danmaliki (2016b); Selvavathi et al. (2009); Seredych et al. (2012); Shi; Zhang; Liu (2015)		

A Tabela 3.12 apresenta alguns trabalhos que estudaram a remoção adsortiva de enxofre de combustíveis líquidos utilizando diferentes carvões ativados, bem como as capacidades máximas de adsorção de cada adsorvente.

Na literatura, ainda são poucos os trabalhos que utilizam carvão ativado provenientes de resíduos industriais para a dessulfurização de combustíveis

líquidos (SALEH; DANMALIKI, 2016b; TRIANTAFYLLIDIS; DELIYANNI, 2014). Assim, esta é uma área que deve ser explorada, visto que, existe uma infinidade de resíduos industriais e agrícolas que não possuem destinação adequada e a sua utilização na produção de carvão ativado pode levar à uma diminuição significativa dos custos do processo de dessulfurização adsortiva.

Tabela 3.12 – Capacidade máxima de adsorção de enxofre utilizando diferentes carvões ativados.

Adsorvente	Composto	q _{max} (mmol g ⁻¹)	Referência
AC Beijing Guanghua Wood (China)	DBT 4,6 DMBT	0,56 0,62	Bu <i>et al</i> . (2011)
Carvão ativado (Sigma-Aldrich) impregnado com alumínio	DBT	0,19	Ganiyu <i>et al.</i> (2016)
Carvão ativado WV-B 1500	DBT	0,36	Han; Lin; Zheng (2014b)
Carvão ativado Nuchar SA 20	DBT	0,25	Kim <i>et a</i> l. (2006)
Carvão ativado Active 1300	TP BT DBT	0,19 0,15 0,10	Moreira <i>et al.</i> (2017)
Carvão ativado de resíduo de pneu	DBT	0,05	Saleh; Danmaliki (2016b)
Carvão ativado CMK-3	DBT	0,10	Shi; Zhang; Liu (2015)
Carvão ativado de casca de coco oxidado	4,6- DMDBT	0,09	Triantafyllidis; Deliyanni (2014)
Carvão ativado CMK-5	DBT	0,68	Farzin Nejad et al. (2013)

Muitos estudos relataram melhora na seletividade e acidez com a impregnação óxidos metálicos (Al₂O₃, CuO, MgO) devido às propriedades ácidobase que podem variar de acordo com o precursor, o método de preparação e as condições de pré-tratamento. Além disso, a incorporação de óxidos metálicos na superfície do adsorvente pode promover um aumento de grupos funcionais

que melhoram as interações entre os compostos de enxofre e o adsorvente (NAZAL et al., 2015; XIAO et al., 2008).

3.2.4 Modelagem matemática na dessulfurização

A modelagem matemática é uma ferramenta fundamental para a compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de adsorção, pois traz informações sobre a viabilidade do processo, capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorvente, etapa limitante da transferência de massa, entre outras.

As isotermas de adsorção são utilizadas para descrever dados de equilíbrio e são fundamentais para avaliar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente. Estes modelos de equilíbrio podem ser baseados em mecanismos de adsorção e fornecem informações sobre como o processo de adsorção ocorre em um determinado sistema. Os modelos dependem do comportamento de equilíbrio entre as fases em cada sistema, sendo os mais utilizados para descrever dessulfurização adsortiva os modelos de: Langmuir (BU et al., 2011; FARZIN NEJAD et al., 2013; GANIYU et al., 2016; MOREIRA et al., 2017; MUZIC et al., 2010; SALEH; DANMALIKI, 2016a; SONG et al., 2015; XU et al., 2014), Freundlich (BU et al., 2011; FARZIN NEJAD et al., 2013; GANIYU et al., 2016; MOREIRA et al., 2017; MUZIC et al., 2010; SALEH; DANMALIKI, 2016a; XU et al., 2014), Tóth (MOREIRA et al., 2017), Redlich-Peterson (XU et al., 2014), BET (XU et al., 2014), Temkin (FARZIN NEJAD et al., 2013), dentre outros.

A cinética de adsorção é descrita, na maioria das vezes, por modelos empíricos, tais como, pseudo-primeira ordem (FARZIN NEJAD *et al.*, 2013; GANIYU *et al.*, 2016; MUZIC *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2015), pseudo-segunda ordem (FARZIN NEJAD *et al.*, 2013; GANIYU *et al.*, 2016; MUZIC *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2015) e difusão intra-partícula. (FARZIN NEJAD *et al.*, 2013; MUZIC *et al.*, 2010; SALEH; DANMALIKI, 2016a). Poucos autores utilizam modelos fenomenológicos para descrever a cinética na dessulfurização adsortiva. Moreira *et al.* (2017) utilizaram o modelo de difusão nos macroporos e difusão externa na remoção de tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno.

Por isso, a modelagem matemática realizada a partir de modelos fenomenológicos deve ser explorada, pois somente desta maneira será possível entender os mecanismos de transferência de massa que envolvem o processo

de dessulfurização adsortiva e, assim, fornecer a base para a realização do scale-up do processo e viabilizar sua aplicação em escala industrial.

3.3 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

O consumo mundial de combustíveis líquidos derivados do petróleo, tais como, óleo diesel e gasolina, progride anualmente devido ao desenvolvimento da indústria automobilística. Esta demanda elevada colaborou para o desenvolvimento da produção destes combustíveis a partir de frações mais pesadas do petróleo e com elevado teor de enxofre.

A presença de elevadas concentrações de compostos sulfurados nos combustíveis pode ocasionar corrosão de equipamentos, toxicidade aos seres humanos e principalmente o aumento da poluição atmosférica quando submetidos ao processo de combustão.

O desenvolvimento de um adsorvente seletivo para a dessulfurização de combustíveis líquidos é de extrema importância, pois a rigorosidade das leis ambientais obriga as refinarias a produzirem combustíveis com baixo teor de enxofre. Neste caso, a técnica de HDS não é eficiente, pois reduz consideravelmente a octanagem dos combustíveis, não remove compostos sulfurados aromáticos devido refratariedade dos mesmos, além de aumentar o consumo energético do processo.

Ainda, poucos trabalhos existentes na literatura levam em conta a modelagem matemática, principalmente quando se avalia a cinética de adsorção em processos de dessulfurização. O desenvolvimento de modelos fenomenológicos para descrição de dados cinéticos é fundamental para determinar a etapa limitante do processo e consequentemente, obter informações sobre os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção para desenvolvê-lo em escala industrial.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparo de soluções e procedimento analítico

Foram preparadas soluções utilizadas nos experimentos de adsorção foram diluídas em n-heptano a partir da solução soluções estoques de 500 mg L⁻¹ para cada composto de enxofre, tais como: tiofeno (TP – CAS Nro.: 110-02-1), benzotiofeno (BT – CAS Nro.: 95-15-8), dibenzotiofeno (DB T – CAS Nro.: 132-65-0) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT – CAS Nro.: 1207-12-1) em n-heptano. Todas as estoque. Os reagentes utilizados na preparação da gasolina modelo possuem grau de pureza analítica de 99% (Sigma-Aldrich).

Para a quantificação da concentração dos compostos de enxofre na fase líquida foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O equipamento é composto por um cromatógrafo (LC-20AT) acoplado ao detector (SPD-20A) UV–VIS, Shimadzu e coluna Agilent C18 (4,6 mm x 250 mm) com partículas de 5 μm. O detector UV foi ajustado no comprimento de onda da adsorção máxima de cada composto. A análise foi realizada de acordo com procedimento descrito por Li et al. (2009) que utiliza como fase móvel uma mistura de 80/20 metanol/água (v/v, %) e fluxo de 1,0 mL min⁻¹ (MIKHAIL; ZAKI; KHALIL, 2002). A curva de calibração foi construída na faixa de concentração de 0-500 mg L⁻¹ para todos os componentes.

4.2 Preparo do adsorvente

O adsorvente utilizado neste trabalho foi o carvão ativado de casca de coco de dendê (AC) cedido pela empresa Bahiacarbon LTDA. A Figura 4.1 apresenta um resumo das modificações realizadas neste trabalho para o adsorvente (AC). Após as modificações, os adsorventes foram submetidos as análises de caraterização, bem como experimentos de adsorção.

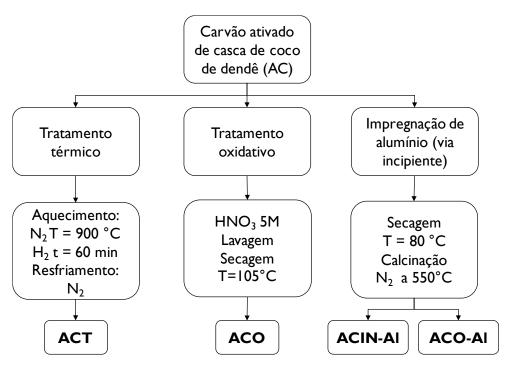


Figura 4.1 – Fluxograma das modificações realizadas no adsorvente AC.

4.2.1 Tratamento térmico

O tratamento térmico do carvão ativado foi realizado em forno vertical com fluxo de N₂ a 100 mL min⁻¹ até atingir a temperatura de 900 °C para remoção de todos os grupos funcionais presentes na superfície do material. Após atingir esta temperatura, o carvão ativado foi mantido com fluxo de H₂ (100 mL min⁻¹) durante um período de 1 hora para evitar reações indesejadas na superfície do carvão e o resfriamento foi realizado com fluxo de N₂ (100 mL min⁻¹) para limpeza dos poros (PEREIRA et al., 2003). O adsorvente obtido após tratamento térmico foi denominado ACT.

4.2.2 Tratamento oxidativo

Uma determinada massa (2 g) de carvão ativado de casca de coco dendê (AC) e volume de solução de HNO₃ 5 mol L⁻¹ (150 mL) foram adicionados ao módulo experimental que consistia em um balão de fundo redondo acoplado a uma manta de aquecimento e condensador. O sistema foi aquecido até a temperatura de ebulição da solução (T=130°C) durante 3 horas e após este período o carvão ativado foi lavado com água destilada até a água de lavagem atingir pH neutro para retirada dos resíduos de solução impregnados no material.

Após a lavagem o material foi seco em estufa a 105°C durante 24 horas (PEREIRA et al., 2003). O adsorvente obtido após tratamento oxidativo foi denominado ACO.

4.2.3 Impregnação de alumínio pelo método incipiente

O método incipiente foi realizado para impregnar alumínio no carvão ativado sem tratamento (ACIN-AI) e no carvão oxidado (ACO-AI). Para tanto, foi preparada uma solução aquosa de AI(NO₃)₃.9H₂O contendo 2,5% de alumínio com volume suficiente para envolver todas as partículas de carvão ativado sem excesso de solução. Toda a impregnação foi conduzida em banho ultrassom. A solução precursora foi adicionada gota a gota com o auxílio de uma bomba peristáltica e a mistura foi mantida a temperatura ambiente sob mistura ultrassônica durante 30 minutos. Após a impregnação as amostras foram secas em estufa a 80°C por 24 horas e tratadas termicamente sob fluxo de N₂ a uma temperatura de 550°C durante 2 horas (SANTOS et al., 2010).

4.3 Caracterização do adsorvente

4.3.1 Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

As análises de ICP foram realizadas em espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado nas amostras ACIN-AI e ACO-AI para a determinação de alumínio, em parceria com a Universidade do Vigo - CACTI. Os adsorventes foram digeridos em micro-ondas, em quem cerca de 20-50 mg de amostra foram misturadas com 10 mL de HNO3 seguindo as etapas: (1) aquecimento da amostra até 140°C (28 °C min⁻¹); (2) T = 140 °C durante 5 minutos; (3) aquecimento até 180 °C (8 °C min⁻¹); (4) T = 180 °C por 10 minutos; (5) aquecimento até 220 °C (10 °C min⁻¹) e (6) T = 220 °C durante 15 minutos.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

As micrografias e microanálise elementar foram obtidas para os adsorventes, por meio de um microscópio eletrônico de varredura (LEO 440i)

com detector de energia dispersiva de raios X (6670) da marca LEO Electron Microscopy/Oxford (Cambridge, Inglaterra). As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (Au) de aproximadamente 200 Å. Para o recobrimento metálico, foi utilizado o equipamento: Sputter Coater EMITECH, Modelo: K450 (Kent, Reino Unido). Para a obtenção dos espectros de raio X utilizou-se tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 600 pA.

4.3.3 Análise elementar

A análise elementar foi realizada em um analisador "vario MICRO cube" (Elemental GmbH) em modo CHNS. Cada elemento (C, H, N, S) foi determinado pela combustão da amostra na temperatura de 1050 °C e calculada pela média de três leituras independentes, utilizando uma calibração com um componente padrão (sulfanilamida).

A quantidade de oxigênio (O) foi determinada em um analisador "rapid OXY cube" (Elemental GmbH) por meio da pirólise da amostra a uma temperatura de 1450 °C calculada pela média de três leituras independentes, utilizando uma calibração com um componente padrão (ácido benzoico).

4.3.4 Fisissorção de nitrogênio

As análises de fisissorção de N₂ a 77 K foram realizadas em Quantachrome Autosorb iQ. Antes da análise, cada amostra foi desgaseificada sob vácuo por um período de 12 horas a uma temperatura de 150°C. A área superficial específica (S_{BET}) foi calculada utilizando o método de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938a). O volume de microporos (V_{micro}) foi calculado pelo '*t-method*' utilizando uma isoterma de adsorção padrão para carvões ativados (RODRIGUEZ-REINOSO et al., 1987). O diâmetro dos poros foi calculado pelo método NLDFT aplicando o arquivo de kernel fornecido pelo *software* de redução de dados da Quantachrome, onde foi assumido um modelo de poro do tipo fenda.

4.3.5 Picnometria de gás hélio

A densidade real dos adsorventes foi determinada pela técnica de picnometria de gás hélio (Micromeritics AccuPyc 1330). As análises foram realizadas a uma temperatura de 28°C e taxa de equilíbrio de 0,0010 psig min⁻¹.

4.3.6 Análise termogravimétrica (TG)

As análises de TG foram realizadas em um analisador térmico STA 409 PC/4/H Luxx Netzsch com faixa de aquecimento de 50 a 900 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ em fluxo de N₂. Ao final da análise a amostra permaneceu durante 7 minutos a 900 °C em fluxo de N₂ e 13 minutos em fluxo de ar para a combustão completa do material. Com base nos dados obtidos por esta técnica, foi realizado o cálculo da análise proximal para cada adsorvente descrita detalhadamente por Ottaway (1982).

4.3.7 Dessorção a temperatura programada (TPD)

As análises de TPD foram realizadas em um caracterizador de catalisadores totalmente automatizado (AMI-300 Altamira Instruments) conectado a um espectrômetro de massa (Dycor Dymaxion). A massa de adsorvente (0,1 g) foi inserida em um micro-reator tubular em forma de U e acoplado a um forno elétrico. As amostras foram aquecidas a 1100°C a uma taxa de 5 °C min⁻¹ sob fluxo de gás Hélio (25 cm³ min⁻¹). As quantidades de CO (m/z=28) e CO₂ (m/z=44) dessorvidas das amostras foram monitoradas e calibradas ao fim de cada análise. A deconvolução dos espectros de TPD foi realizada utilizando uma função multi-gaussiana, levando em consideração as faixas de temperatura correspondente a evolução de CO e CO2 após a decomposição dos diversos tipos de grupos funcionais oxigenados, conforme procedimento descrito por Figueiredo *et al.* (2007).

4.3.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Thermo Scientific e modelo Nicolet 6700 (Madison/USA). Foi utilizada a técnica de transmissão, com pastilhas das amostras diluídas em KBr (0,05% da amostra) na região do médio infravermelho na faixa entre 4000 a 400 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 16 acumulações.

4.3.9 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos adsorventes foram obtidos em difratômetro de raios-X (Bruker AXS D2 Phaser) em um intervalo de 5-80° utilizando modo de varredura contínua, com passo de 0,02° por minuto, radiação Cu-Kα (k=1,54 Å), voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA.

As amostras foram trituradas utilizando um almofariz de ágata até obtenção de um pó fino e uniforme para posteriormente ser acomodada a um suporte para realizar as leituras no equipamento.

4.3.10 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

As análises químicas elementares das superfícies dos adsorventes foram realizadas no CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto) por Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS). As pastilhas foram preparadas com uma mistura de grafite (Sigma-Aldrich) e adsorvente na proporção 1:1. As análises de espectroscopia fotoelétrica de raio-X (XPS) foram realizadas em um espectrômetro Kratos Axis Ultra HSA. A aquisição de dados foi feita pelo software VISION e a análise dos mesmos foi feita pelo software CASAXPS. Os espectros de XPS foram obtidos por uma fonte de raios X monocromática Al K_α (1486,7 eV) operando a 15 kV (90 W) no modo FAT (Fixed Analyser Transmission) com uma energia de passagem de 40 eV para regiões de interesse e 80 eV para topografia. A aquisição de dados foi realizada com uma pressão inferior a 10-6 Pa. A modelagem dos espectros foi realizada utilizando o programa CASAXPS, no qual foi feito um ajuste dos picos utilizando pico de ajuste com a forma do pico Gaussiano-Lorentziano e subtração de fundo do tipo Shirley. Além disso, as energias de ligação foram calibradas utilizando o carbono (C1s = 284,4 eV).

4.4 Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em sistema fechado e batelada, em que foi misturado um volume fixo de solução contendo o composto tiofênico diluído em n-heptano e uma quantidade conhecida de adsorvente, sob condições controladas (agitação, temperatura, tempo de contato). Ao final de cada experimento, foram retiradas alíquotas da fase líquida, as quais foram

filtradas em filtros de *nylon* de 0,45 µm e a concentração dos compostos tiofênicos foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Primeiramente, os experimentos de cinética e equilíbrio de adsorção em sistema monocomponente foram realizados em triplicata para avaliar a performance de todos os adsorventes modificados neste trabalho na remoção do composto dibenzotiofeno (DBT). Foram considerados cinco sistemas diferentes: (i) AC-DBT, (ii) ACT-DBT, (iii) ACO-DBT, (iv) ACIN-AI-DBT e (v) ACO-AI-DBT. Para tanto, foi utilizada uma incubadora com agitação orbital e controle de temperatura (*shaker*). Determinada massa de adsorvente e volume de solução de DBT e n-heptano foram adicionados em frascos *Erlenmeyer* e, então, mantidos sob agitação constante e temperatura controlada até o tempo de equilíbrio. O tempo total de experimento utilizado foi determinado com base no tempo encontrado nos testes cinéticos (tempo de equilíbrio de 36 horas).

Após definido o adsorvente que apresentou o melhor desempenho na remoção do composto dibenzotiofeno (DBT), foram realizados experimentos de cinética e equilíbrio para os compostos tiofeno (TP), benzotiofeno (BT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Na Tabela 4.1 são apresentadas as condições operacionais utilizadas em todos os experimentos de adsorção.

Tabela 4.1 – Condições operacionais utilizadas nos experimentos de adsorção monocomponente.

Condiçãos energoioneis	Cinética de	Equilíbrio de
Condições operacionais	adsorção	adsorção
Temperatura (°C)	30	30
Tempo de contato (h)	0 – 36	36
Velocidade de agitação (rpm)	150	150
Massa de adsorvente (mg)	15	10 – 100
Concentração inicial do composto de enxofre (mg L ⁻¹)	100	500
Volume de solução (mL)	10	10

4.5 Modelagem matemática

4.5.1 Equilíbrio de adsorção

O modelo de equilíbrio de adsorção foi definido de acordo com o formato inicial das isotermas obtidas experimentalmente proposto pela classificação de GILES et al. (1960).

4.5.2 Cinética de adsorção

A modelagem matemática da cinética de adsorção foi realizada utilizando os modelos matemáticos fenomenológicos que consideram como etapa limitante da transferência de massa a difusão externa, a adsorção da superfície e difusão interna, que foram descritas no subtópico 3.1.8.2 deste trabalho. Estes modelos consideram mistura perfeita na fase líquida e o balanço de massa na fase sólida varia de acordo com a etapa limitante considerada para cada modelo matemático.

4.5.3 Procedimento para estimativa de parâmetros

Os parâmetros dos modelos matemáticos de equilíbrio e cinética de adsorção foram obtidos pelo método de otimização simplex (NELDER; MEAD, 1965).

Os parâmetros das isotermas de adsorção foram estimados a partir da minimização da função objetivo representada pela Equação 4.5.

$$FO = \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{q_j^{\text{exp}} - q_j^{\text{mod}}}{q_{\text{max}}^{\text{exp}}} \right)^2$$
(4.5)

Em quem, N é o número de dados experimentais, q_j^{exp} (mmol g^{-1}) e q_j^{mod} (mmol g^{-1}) representam a concentração do adsorbato no adsorvente no equilíbrio, obtidas experimentalmente e pela isoterma, respectivamente; q_{exp}^{max} (mmol g^{-1}) é a concentração máxima de adsorbato no adsorvente obtida experimentalmente.

Os parâmetros dos modelos cinéticos (k_f, k_{ads}, D_{ef}) foram obtidos a partir da minimização da função objetivo representada pela Equação 4.6. O método de

Rosenbrock foi utilizado para resolver as equações diferenciais dos modelos cinéticos propostos, os quais foram desenvolvidos no *software* Maple®.

$$FO = \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{C_j^{\text{exp}} - C_j^{\text{mod}}}{C_j^{\text{exp}}} \right)^2$$
(4.6)

Em que, N é o número de dados experimentais, $C_j^{\rm exp}$ é a concentração de adsorbato na fase líquida obtida experimentalmente (mmol L-1) e $C_j^{\rm mod}$ é a concentração de adsorbato na fase líquida calculada pelo modelo cinético (mmol L-1).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As caracterizações dos adsorventes foram realizadas para todos os adsorventes preparados neste trabalho, sendo eles: o adsorvente sem tratamento (AC), adsorvente modificado por meio de tratamento térmico (ACT), tratamento oxidativo (ACO) e impregnação de alumínio pelo método incipiente (ACIN-AI) e a combinação do método oxidativo seguido por impregnação de alumínio pelo método incipiente (ACO-AI). Os experimentos de adsorção foram realizados de forma a avaliar a capacidade de remoção de cada adsorvente modificado para o composto dibenzotiofeno (DBT). Após análise destes experimentos, o melhor adsorvente foi escolhido para avaliar a remoção dos compostos tiofeno (TP), benzotiofeno (BT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno.

5.1 Caracterização do adsorvente

5.1.1 Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A análise de ICP foi utilizada para determinar a quantidade de alumínio das amostras impregnadas: ACIN-AI e ACO-AI (Tabela 5.1). Pode ser observado que a quantidade de alumínio que foi impregnada nos adsorventes ACIN-AI e ACO-AI foi de 2,4% e 1,9%, respectivamente. Tais valores estão próximos do esperado, visto que para a impregnação do metal foi utilizada uma solução de 2,5% de alumínio.

Tabela 5.1 – Porcentagem mássica de metal impregnado nos adsorventes ACIN-Al e ACO-Al.

Amostra	AI (%)
ACIN-AI	2,4
ACO-AI	1,9

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS)

Nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3 a 5.4 são apresentadas as micrografias dos adsorventes AC, ACO, ACIN-AI e ACO-AI, respectivamente. De forma geral, é possível notar que os adsorventes apresentam uma heterogeneidade no

tamanho e formato das partículas, pois apresentam tamanhos irregulares e os poros não estão bem distribuídos.

Gludovatz et al. (2017) realizaram um estudo minucioso em relação a estrutura da casca de coco e observaram uma irregularidade na estrutura fisiológica deste material. A casca de coco apresenta um conjunto de canais ocos que envolvem toda a seção transversal da biomassa e o preparo do material antes da carbonização pode ter influenciado diretamente na estrutura porosa dos adsorventes.

As micrografias do carvão ativado sem tratamento (AC) e com tratamento oxidativo (ACO) (Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente) mostram que estes adsorventes são materiais heterogêneos, em que é possível visualizar partículas de tamanhos irregulares e com poros bastante distintos em ambos os casos.

O mapeamento de alumínio (Figuras 5.3-(d) e 5.4-(d)) foi realizado para os adsorventes impregnados com o metal (ACIN-AI e ACO-AI), em que é possível verificar que o metal foi efetivamente impregnado no material de forma relativamente uniforme sobre a superfície dos adsorventes.

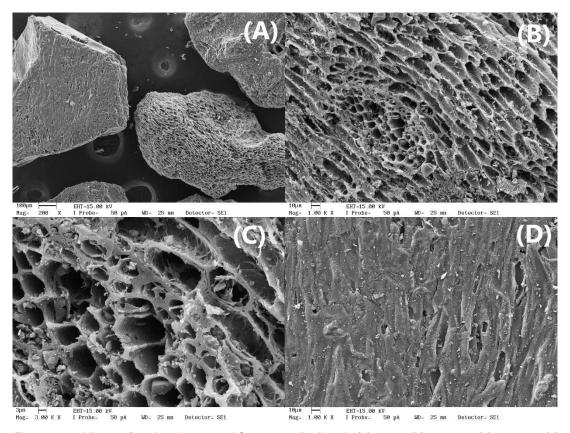


Figura 5.1 – Micrografias do adsorvente AC com ampliações de (a) 200 x; (b) 1000 x e (c) 1000 x e (d) 3000 x.

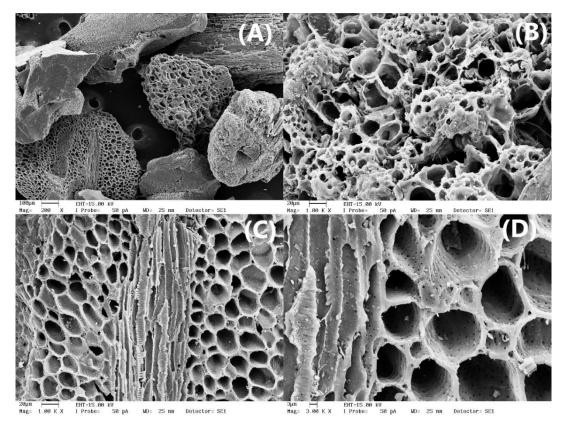


Figura 5.2 - Micrografias do adsorvente ACO com ampliações de (a) 200 x; (b) 1000 x; (c) 1000 x e (d)3000x.

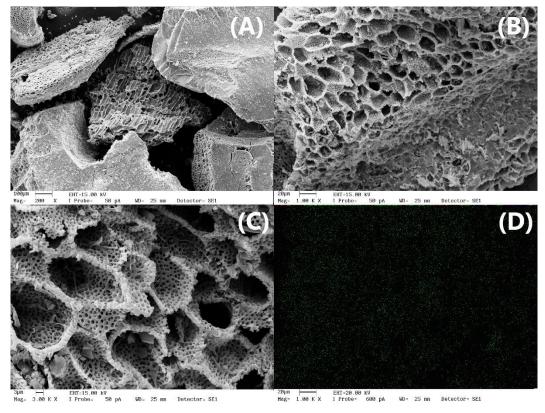


Figura 5.3 - Micrografias do adsorvente ACIN-Al com ampliações de (a) 200 x; (b) 1000 x; (c) 3000 x e (d) 1000 x com mapeamento de alumínio.

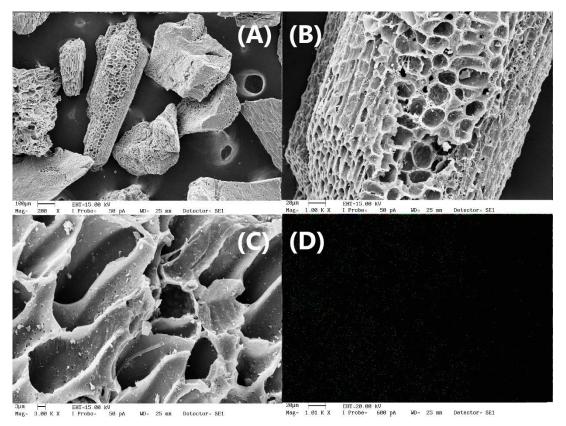


Figura 5.4 - Micrografias do adsorvente ACO-Al com ampliações de (a) 200 x; (b) 1000 x; (c) 3000 x e (d) 1000 x com mapeamento de alumínio.

Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados da composição dos adsorventes obtidos pela técnica de EDS. Deve-se ressaltar que esta técnica é semi-quantitativa, de forma que os valores apresentados são a porcentagem mínima e a máxima de cada elemento em três regiões diferentes. Apesar disso, é possível investigar quais elementos estão presentes em cada tipo de adsorvente.

Todos os adsorventes estudados têm a predominância de elementos como o carbono (C) e oxigênio (O) que estão atrelados a estrutura lignocelulósica dos materiais carbonáceos. A presença de compostos como o Ca, K, Mg e Si é característica de materiais lignocelulósicos (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991). A porcentagem de alumínio variou de 1,5-8,1 para o adsorvente ACIN-AI e de 1,5-8,3 para o adsorvente ACO-AI. Esta variação pode ocorrer, pois a técnica de EDS é semi-quantitativa e as análises são feitas de forma pontual na superfície do material.

Tabela 5.2 – Composição elementar mássica (%m/m) semi-quantitativa dos adsorventes obtidas por EDS.

Elementos	AC	ACO	ACIN-AI	ACO-AI
C (%)	79-86	78-86	54-68	69-81
O (%)	11-12	13-21	26-35	16-21
Mg (%)	0,2-1,2	*ND	*ND	*ND
Si (%)	0,8-4,3	0,2-0,8	1-3	1,2-1,9
K (%)	0,3-2,5	*ND	0,6-1,4	*ND
Ca (%)	0,4-1,0	*ND	0,3-0,5	*ND
Al (%)	*ND	*ND	1,5-8,1	1,4-8,3

*ND - não detectado

Desta maneira, as análises de MEV permitiram analisar a morfologia de cada adsorvente e constatar que estes adsorventes são materiais heterogêneos e porosos. Ainda, as análises de EDS confirmaram a presença de alumínio na superfície dos adsorventes impregnados.

5.1.3 Análise elementar

A análise elementar permitiu quantificar os seguintes elementos: carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O). A Tabela 5.3 apresenta a porcentagem de cada elemento presente nos adsorventes estudados neste trabalho, bem como o teor de cinzas que foi calculado por diferença.

Tabela 5.3 Análise elementar dos adsorventes.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	100-∑CHNSO
AC	75,6	2,0	0,0	0,1	16,7	5,6
ACT	85,6	0,6	0,0	0,0	3,0	10,9
ACO	61,6	1,9	0,7	0,0	32,0	3,8
ACIN-AI	75,6	2,1	1,1	0,1	16,3	4,7
ACO-AI	82,9	1,5	0,3	0,1	11,7	3,5

As amostras apresentaram um elevado teor de carbono e também de oxigênio. A porcentagem de oxigênio para o carvão ativado sem modificação

(AC) chega a 16,7% que podem estar relacionados com os grupos oxigenados presentes na superfície do material, bem como impurezas. De acordo com os elementos encontrados nas análises de EDS (Ca, Mg, Si, K), estas impurezas podem ser óxidos de cálcio, magnésio, potássio, silício, dentre outros componentes não identificados. Também pode ser observado que o adsorvente que passou pelo tratamento oxidativo (ACO) teve uma redução no teor de carbono e um acréscimo considerável na quantidade de oxigênio (32%). Já o adsorvente tratado termicamente (ACT) teve uma redução no teor de oxigênio (3%). Esta variação no teor de oxigênio era esperada, visto que, os tratamentos oxidativos e térmicos visam aumentar e reduzir o número de grupos funcionais oxigenados na superfície dos adsorventes, respectivamente.

5.1.4 Fisissorção de nitrogênio

As isotermas de fisissorção de nitrogênio dos adsorventes estão apresentadas na Figura 5.5. Todos os adsorventes apresentaram um formato de isoterma característico da junção de dois tipos: Tipo I + Tipo IV, devido a inclinação observada em P/P₀ ≈ 1. A isoterma do Tipo I representa sólidos microporosos enquanto a isoterma do Tipo IV indica a presença de mesoporos. Portanto, este perfil de isoterma é comumente relacionado a materiais que possuem microporos associados a mesoporos. As histereses formadas são do Tipo H3 e indicam a presença de poros irregulares e no formato de fendas (LEOFANTI et al., 1998; SING et al., 1982; THOMMES et al., 2015).

Os parâmetros texturais dos adsorventes, tais como, área superficial específica, volume de microporos e diâmetro dos poros são apresentados na Tabela 5.4. As áreas superficiais dos adsorventes obtidas neste trabalho variaram na faixa de 568-733 m² g⁻¹. Estes valores são considerados elevados quando comparados com outros tipos de carvões ativados utilizados na dessulfurização adsortiva, tais como carvão ativado oxidado derivado de tiras de pneu (SBET = 469 m² g⁻¹), carvão ativado impregnado com cério e ferro com SBET de 448 e 432 m² g⁻¹, respectivamente (DANMALIKI; SALEH, 2017) e carvão ativado impregnado com cobalto em que SBET foi de 427 m² g⁻¹ (MGUNI et al., 2019).

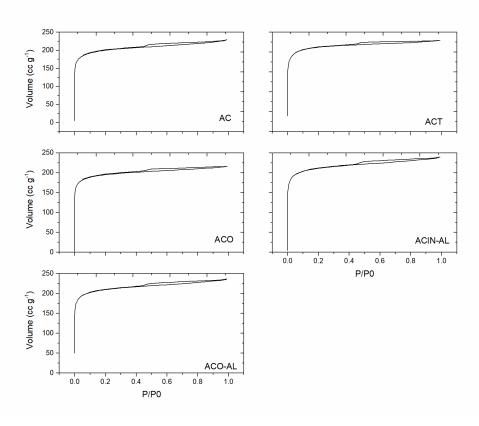


Figura 5.5 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio dos adsorventes modificados.

Tabela 5.4 - Parâmetros texturais dos adsorventes.

Amostra	SBET	SMESO	V _{MICRO}	V _{TOTAL}	D _{poros}
	$(m^2 g^{-1})$	$(m^2 g^{-1})$	(cm³ g ⁻¹)	(cm³ g ⁻¹)	(nm)
AC	665	70	0,32	0,35	1,2
ACT	733	50	0,33	0,35	1,1
ACO	653	60	0,31	0,33	1,1
ACIN-AI	600	75	0,34	0,37	1,2
ACO-AI	568	72	0,34	0,36	1,2

O tratamento térmico realizado no carvão ativado de casca de coco de dendê aumentou a área superficial do adsorvente (ACT) devido a eliminação de grupos funcionais e possíveis impurezas presentes na superfície do adsorvente (FIGUEIREDO et al., 1999). Os demais tratamentos, tais como oxidação e a impregnação de alumínio ocasionaram uma diminuição na área superficial dos adsorventes, devido ao bloqueio de parte dos poros ocasionados pela inserção de grupos funcionais oxigenados (via oxidação) bem como do alumínio (via

impregnação) (DANMALIKI; SALEH, 2017; FALLAH; AZIZIAN, 2012; GANIYU et al., 2016; PRAJAPATI; VERMA, 2017).

A Figura 5.6 apresenta a distribuição do tamanho dos poros dos adsorventes. Os adsorventes estudados neste trabalho apresentaram um perfil de distribuição de poros bastante parecidos entre si, sendo que a maior incidência de poros (Dp) esteve na faixa de 1,1-1,2 nm (ver Tabela 5.4) cujos valores são característicos de materiais microporosos (IUPAC, 1976). Ainda, na Tabela 5.4 é observada uma elevada incidência de microporos (V_{MICRO}) quando comparado ao volume total de poros (V_{TOTAL}). Normalmente, carvões ativados utilizados em processos de dessulfurização apresentam elevada área superficial e volume de microporos considerável (DANMALIKI; SALEH, 2017; GANIYU et al., 2016; HUO et al., 2019; PRAJAPATI; VERMA, 2017).

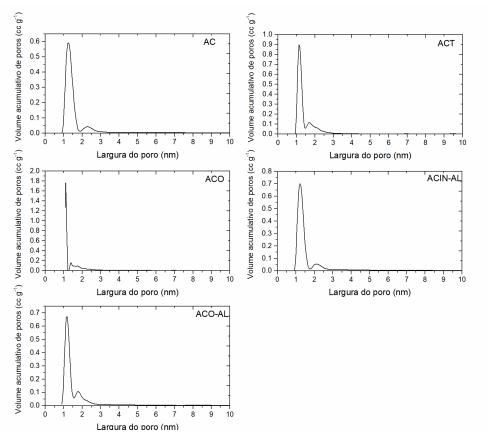


Figura 5.6 - Distribuição de poros obtidas pelo método DFT (N₂ a 77 K em carbono, poros do tipo fenda, modelo de equilíbrio da Teoria de Densidade Funcional não local).

Neste sentido, a estrutura de poros e a "área superficial efetiva" (i.e. poros com dimensões suficientemente grandes para a difusão das moléculas) apresentada pelos adsorventes estudados neste trabalho podem facilitar o acesso (i.e. difusão) de moléculas orgânicas sulfuradas, tais como tiofeno (0,454 nm), benzotiofeno (0,681 nm), dibenzotiofeno (0,917 nm) e 4,6 dimetil-dibenzotiofeno (0,916 nm), visto que a dimensão destas moléculas é compatível com o tamanho dos poros presente nos adsorventes.

5.1.5 Picnometria de gás hélio

A Tabela 5.5 apresenta os dados de densidade real dos adsorventes AC, ACO, ACIN-AI e ACO-AI obtidas pela técnica de picnometria de gás hélio. Esta análise não foi realizada paro adsorvente ACT devido a pequena quantidade de material disponível.

Foi observado que a densidade do adsorvente que passou por tratamento oxidativo (ACO) foi menor em relação ao adsorvente sem tratamento (AC). Como o tratamento oxidativo é realizado com ácido nítrico (HNO₃) em temperatura de ebulição, a exposição do adsorvente a estas condições pode alterar a estrutura do adsorvente (conforme visto na Figura 5.6), bem como sua composição (ver Tabela 5.3) e consequentemente diminuir a densidade do material.

Tabela 5.5 – Densidade dos adsorventes obtidas por picnometria de gás hélio.

Amostra	Densidade (g cm ⁻³)
AC	1,974 ± 0,001
ACO	$1,662 \pm 0,001$
ACIN-AI	1,917 ± 0,001
ACO-AI	$1,818 \pm 0,001$

Em relação aos adsorventes impregnados com alumínio, foi observada uma pequena redução nas suas respectivas densidades, provavelmente devido ao aquecimento em que estes materiais foram submetidos na etapa de impregnação do metal.

5.1.6 Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 5.7 apresenta os gráficos de TG/DTG dos adsorventes estudados neste trabalho. Na primeira etapa podem ser observada uma perda de massa inicial na faixa de temperatura 50-100°C, que está relacionada a evaporação de água adsorvida presente nos adsorventes. Na segunda etapa os adsorventes apresentaram perdas de massa mais sutis nas faixas de temperatura de 150-900°C. Esta perda pode estar relacionada a degradação de compostos voláteis, tais como grupos oxigenados e dessorção de CO₂ que representa a degradação de grupos carboxílicos (CAMBUIM, 2009; MOLETTA, 2011; SALEH; DANMALIKI, 2016a).

A Tabela 5.6 apresenta a análise proximal calculada para os adsorventes a partir dos experimentos de termogravimétricos. Houve pouca variação em relação a umidade dos adsorventes, exceto para o adsorvente ACO-Al em que foi observada uma redução de 12% em relação ao adsorvente sem tratamento (AC). Uma elevada quantidade de carbono fixo foi observada para todos os adsorventes. Em relação ao teor de cinzas o adsorvente sem tratamento (AC) apresentou uma porcentagem de 20%, que está relacionado com a matéria inorgânica e impurezas presentes no material. Os demais adsorventes apresentaram uma redução na quantidade de cinzas.

Tabela 5.6 – Análise proximal dos adsorventes.

Amostra	Umidade (%)	Voláteis (%)	Carbono fixo (%)	Cinzas (%)
AC	17	37	43	20
ACT	14	27	61	12
ACO	16	27	65	9
ACIN-AI	15	28	60	12
ACO-AI	5	28	61	11

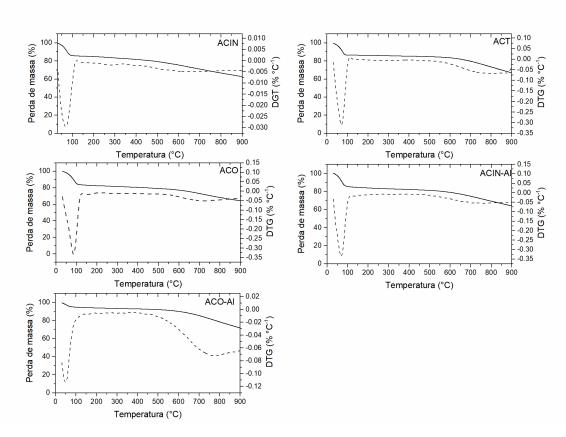


Figura 5.7 – Análise termogravimétrica dos adsorventes.

Baseado nos resultados obtidos por termogravimetria e análise proximal, pode-se dizer que os tratamentos realizados nos adsorventes contribuíram na redução de impurezas presentes na superfície dos mesmos, bem como no aumento do carbono fixo.

5.1.7 Dessorção a temperatura programada (TPD)

As Figuras 5.8 a 5.12 apresentam a deconvolução dos espectros de CO e CO₂ obtida para todos os adsorventes estudados neste trabalho e a Tabela 5.7 mostra a área dos picos obtidos em cada perfil de TPD. O carvão que foi submetido ao tratamento térmico (ACT) apresentou menor área tanto de CO quanto de CO₂ devido a remoção dos grupos funcionais presentes na superfície do material. Os demais adsorventes apresentaram uma área bastante elevada em relação ao carvão sem tratamento (AC), o que indica a presença de uma quantidade maior de grupos funcionais.

Tabela 5.7 - Quantidades de CO e CO₂ obtidas por TPD para os adsorventes.

Amostra	CO (µmol g ⁻¹)	CO ₂ (µmol g ⁻¹)
AC	763	622
ACT	276	189
ACO	2044	1037
ACIN-AI	777	208
ACO-AI	1582	417

Os grupos funcionais podem ser identificados de acordo com a temperatura em que os compostos CO e CO₂ são dessorvidos das amostras. Baseado no perfil de CO, estes grupos podem ser anidridos (~350-600°C), fenóis (500-700°C), carbonilas e quinonas (700-950°C). O perfil de CO₂ indica a presença de ácidos carboxílicos (<450°C), anidridos (~350-600°C) e lactonas (>600°C) (FIGUEIREDO et al., 1999; ROCHA et al., 2016; RYCZKOWSKI et al., 2004). Baseado nestas informações, as deconvoluções dos espectros de CO e CO₂ foram realizadas a fim de se obter uma relação entre as quantidades de grupos funcionais presentes em cada adsorvente (Tabela 5.8), conforme procedimento detalhado em Figueiredo et al., (2007) e Gonçalves et al., (2010). As deconvoluções dos adsorventes AC, ACT, ACO, ACIN-AI e ACO-AI são apresentadas nas Figuras 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12, respectivamente.

Ao comparar o adsorvente sem tratamento (AC) com os adsorventes passaram por tratamento térmico (ACT) e oxidativo (ACO) pode-se dizer que os tratamentos realizados nos adsorventes foram bem sucedidos, visto que o primeiro visa remover a maior parte dos grupos funcionais presentes no adsorvente e o segundo tem como objetivo a inserção de grupos funcionais oxigenados. Tais fatos, foram confirmados de acordo com as áreas calculadas nas Tabelas 5.7 e 5.8, as quais apresentaram um decréscimo de área e, consequentemente, de grupos funcionais para o adsorvente ACT e um aumento de área e grupos funcionais para o adsorvente ACO. Como os adsorventes impregnados com alumínio (ACIN-AI e ACO-AI) passaram por um tratamento térmico a 550 °C, houve uma redução na quantidade de ácidos carboxílicos já que estes grupos funcionais são decompostos em temperaturas abaixo de 450 °C. Em contrapartida, o adsorvente ACIN-AI apresentou um aumento de grupos fenólicos e lactonas. Ao comparar o adsorvente ACO com o adsorvente

ACO-Al, pode ser observada uma redução considerável de grupos fenólicos, bem como de ácidos carboxílicos fracos, que pode ser devido ao aquecimento do adsorvente a 550°C.

Os grupos funcionais oxigenados identificados nesta etapa podem ser classificados entre grupos ácidos (ácidos carboxílicos, anidridos, fenóis e lactonas) e grupos básicos (carbonilas e quinonas). Portanto, ao comparar a quantidade de grupos funcionais de cada adsorvente observa-se que todos possuem mais grupos ácidos. Esta é uma característica desejável para um adsorvente quando se trabalha com remoção de moléculas tiofênicas, tais como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, 4,6-dimetil-dibenzotiofeno, entre outras, visto que estas são moléculas orgânicas com caráter básico.

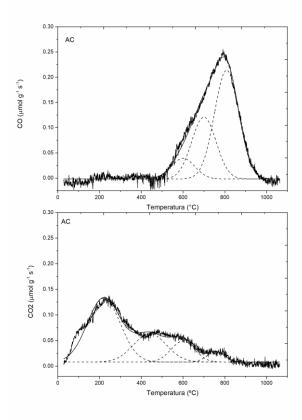


Figura 5.8 – Deconvolução dos espectros TPD de CO e CO₂ para o carvão ativado sem tratamento (AC).

Tabela 5.8 – Área dos grupos funcionais obtidas pela deconvolução dos espectros TPD de CO e CO₂.

Grupo funcional	Área (µmol g ⁻¹)					
Grupo funcional	AC	ACT	ACO	ACIN-AI	ACO-AI	
Anidridos	70	52	48	13	15	
Fenóis	215	161	1524	586	750	
Carbonilas/Quinonas	379	75	420	187	816	
Ácidos carboxílicos	297	49	87	49	26	
fortes						
Ácidos carboxílicos	131	25	600	31	124	
fracos						
Lactonas	25	24	372	114	269	

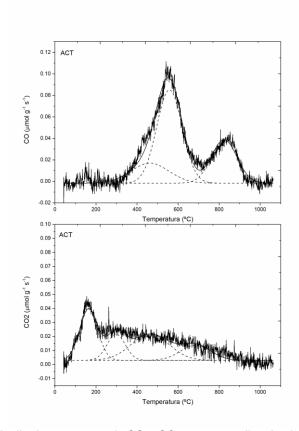


Figura 5.9 - Deconvolução dos espectros de CO e CO2 para o carvão ativado tratado termicamente (ACT) obtidos por TPD.

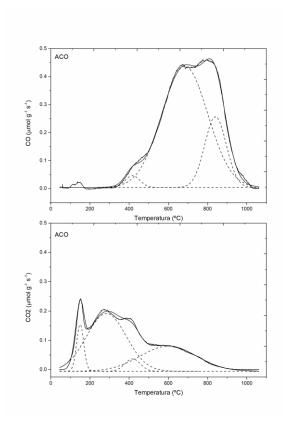


Figura 5.10 - Deconvolução dos espectros TPD de CO e CO₂ para o carvão ativado oxidado (ACO) obtidos por TPD.

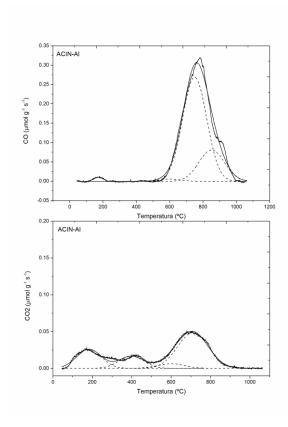


Figura 5.11 - Deconvolução dos espectros de CO e CO₂ para o carvão ativado impregnado com alumínio (ACIN-AI) obtidos por TPD.

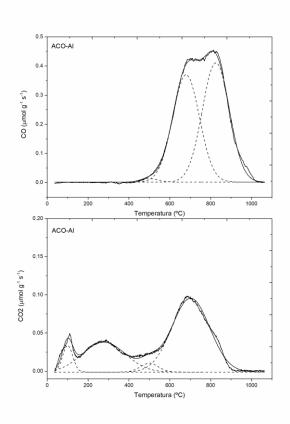


Figura 5.12 - Deconvolução dos espectros de CO e CO₂ para o carvão ativado oxidado e impregnado com alumínio (ACO-AI) obtidos por TPD.

Desta maneira, as deconvoluções dos espectros obtidas pela técnica de TPD trouxeram informações relativas aos tipos de grupos funcionais oxigenados, bem como a quantidade presente em cada adsorvente. Todos os adsorventes apresentaram maior quantidade de grupos ácidos, o que pode favorecer as interações entre o adsorbato e o adsorvente.

5.1.8 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos adsorventes estudados neste trabalho são apresentados na Figura 5.13. Baseado nestes espectros é possível notar que os todos os adsorventes apresentam bandas em regiões bastante próximas, o que indica a presença grupamentos funcionais semelhantes.

De acordo com Ryczkowski et al. (2004) a interpretação dos espectros de FTIR de carvões ativados é bastante complexa, pois cada grupo apresenta

vibrações em diversas regiões do espectro e uma única banda pode ter contribuições de diferentes grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Para auxiliar nesta interpretação, a Tabela 5.9 foi construída relacionando as regiões de atribuição com os seus respectivos grupos funcionais, bem como a posição de cada banca encontrada nos espectros de FTIR (Figura 5.13).

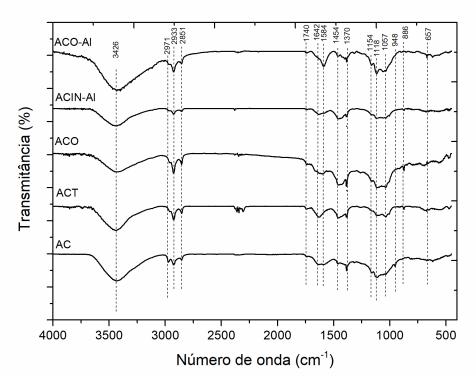


Figura 5.13 – Espectros de FTIR para os adsorventes.

De acordo com a Tabela 5.9, pode-se dizer que a banda em 3426 cm⁻¹ é referente a ligação O-H característica de grupos carboxílicos, fenólicos e também água adsorvida da amostra. As vibrações nas regiões 2971, 2933, 2851 cm⁻¹ podem ser devido aos grupos carboxílicos e também de ligações C-H alifáticas. A banda 1740 cm⁻¹ está relacionada ligações C=O de grupos carboxílicos, anidridos e lactonas. A banda localizada em 1652 cm⁻¹ é característica dos grupos carbonilas e quinonas (C=O) (ZHOU et al., 2009). A vibração em 1584 cm⁻¹ é característica dos grupos quinonas ou ligações C=C de anéis aromáticos. A ligação C-H também tem vibração em 1454 cm⁻¹. A banda identificada em 1370 cm⁻¹ é atribuída aos grupos lactonas. A ligação O-H

presente em grupos fenólicos, carboxílicos e anidridos é representada pela banda 1154 cm⁻¹ (ZHOU et al., 2009). Os anidridos também apresentam bandas nas regiões 1118 cm⁻¹ e 1057 cm⁻¹ referentes aos grupos C-O-C (BEZERRA et al., 2015). A vibração em 886 cm⁻¹ está relacionada com as ligações C-H de aromáticos (GUO et al., 2017) e a vibração em 657 cm⁻¹ é característica de grupos fenólicos (RYCZKOWSKI et al., 2004).

Tabela 5.9 – Grupos funcionais e as respectivas regiões de atribuição.

Grupo	Regiõ	Referência		
funcional				
Ácidos	1120-1200	1665-1760	2500-3300	
carboxílicos	1120-1200	1005-1700	2300-3300	FANNING;
Anidridos	980-1300	1740-1880		VANNICE,
Lactonas	1160-1370	1675-1790		(1993);
Fenóis	600-720	1000-1220	3200-3550	RYCZKOWSKI
Quinonas		1550-1680		et al. (2004)
Carbonilas		1600-1670		

Os adsorventes apresentaram vibrações em regiões características de grupos funcionais oxigenados, tais como: ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas, fenóis, quinonas e carbonilas. Estes grupos funcionais também foram observados nos perfis de CO e CO₂ obtidos pela análise de TPD.

A Figura 5.14 apresenta os espectros de FTIR do adsorvente ACO-Al antes e após a adsorção dos compostos tiofeno (TP), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Por meio das correlações obtidas entre o espectro do adsorvente ACO-Al antes da adsorção e após a adsorção destes compostos, pode-se dizer que os espectros após adsorção são bastante diferentes entre si, o que indica que cada composto pode interagir de forma diferente na superfície do adsorvente. Dentre os compostos analisados, o espectro do adsorvente após adsorção do tiofeno (TP) foi o que apresentou menor correlação (65%).

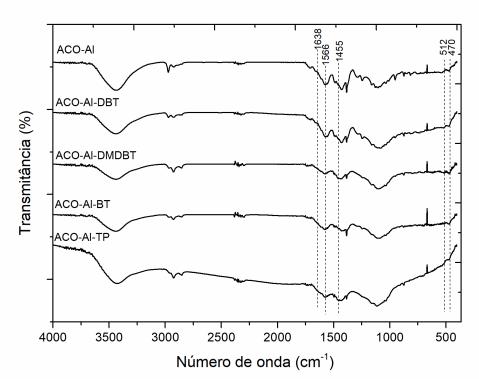


Figura 5.14 - Espectros de FTIR do adsorvente ACO-Al antes e após a adsorção dos compostos tiofênicos.

Devido à complexidade de analisar cada banda separadamente, foram identificadas as principais diferenças das bandas que surgiram nos adsorventes adsorvidos. As bandas 1638 e 1566 cm⁻¹ são comuns a todos os compostos e as bandas 510 e 470 cm⁻¹ são mais pronunciadas nos adsorventes após a adsorção dos compostos benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT).

A banda em 1638 cm⁻¹ pode estar relacionada com os grupos carboxilatos (C=O) que podem formar ligações de hidrogênio com as moléculas de enxofre e também com ligações C=C dos anéis aromáticos que estão presentes nestes compostos (SMIDT; MEISSL, 2007). A banda em 1566 cm⁻¹ é referente a presença de quinonas (RYCZKOWSKI et al., 2004).

A vibração do grupo metila (CH₃) está associada com a banda em 1455 cm⁻¹, a qual aparece no espectro do adsorvente após adsorção de 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Esta mesma banda é observada no adsorvente após adsorção do tiofeno (TP) e pode estar relacionada com as ligações C-O-H entre os grupos funcionais oxigenados e o tiofeno (TP)

(MOVASAGHI; REHMAN; REHMAN, 2008; TRIANTAFYLLIDIS; DELIYANNI, 2014).

De acordo com Yang et al. (2007) as vibrações nas regiões 510 e 470 cm⁻¹ podem estar relacionadas com ligações do tipo C-C. Adamczyk e Długoń (2012) afirmam que as bandas em 510 são características de ligações do tipo Al-O, as quais são provenientes do alumínio impregnado na superfície do adsorvente. Os grupos sulfatos apresentam vibrações em 470 cm⁻¹ (ALONSO et al., 2000), bem como em 580 e 454 cm⁻¹ referentes as ligações S-O e S=O, respectivamente (SHU et al., 2016).

Assim, os compostos tiofênicos podem interagir de diferentes formas com a superfície do adsorvente por meio de ligações de hidrogênio e também com os carbonos presentes nos anéis aromáticos dos compostos tiofênicos.

5.1.9 Difração de raios-x (DRX)

A Figura 5.15 apresenta os difratogramas dos adsorventes estudados neste trabalho. Pode-se observar que os difratogramas são característicos de materiais amorfos, com baixa cristalinidade, contendo bandas largas em torno de $2\theta = 22^{\circ}$ e 44° para todos os adsorventes. Estas bandas correspondem a estrutura micrografítica desordenada do grafite hexagonal, característica de carvões ativados (JIANG *et al.*, 2012; MARTINS *et al.*, 2007; SCHETTINO JUNIOR, 2004).

Os adsorventes impregnados com alumínio (ACIN-AI e ACO-AI) não apresentaram picos referente a este metal, evidenciando a ausência de fase cristalina, provavelmente devido à baixa concentração do metal na superfície destes adsorventes. De acordo com Lopes et al. (2015) o suporte no qual o alumínio foi impregnado (carvão ativado de origem vegetal) pode influenciar na cristalização completa de espécies de alumínio.

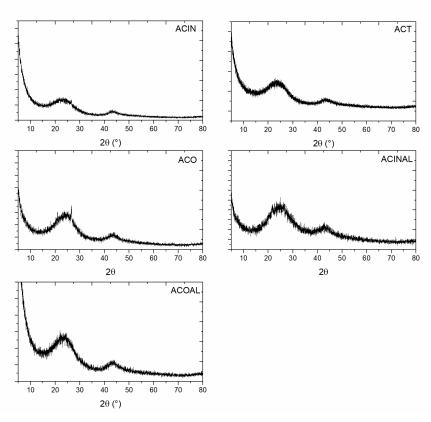


Figura 5.15 - Difratogramas dos adsorventes AC, ACT, ACO, ACIN-AI e ACO-AI.

5.1.10 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)

Os espectros de XPS dos adsorventes são apresentados nas Figuras 5.16 a 5.20. De maneira geral, todos os adsorventes apresentaram picos no espectro O1s relacionados com grupos funcionais, tais como: carbonilas/quinonas (530,5 eV), fenóis (532,0 eV), anidridos/ (533,1 eV) e ácidos carboxílicos (534,1 eV) (ROCHA et al., 2016; ZHOU et al., 2007). Além disso, os picos observados nos espectros O1s em torno de 536 eV são associados a água quimissorvida na superfície destes materiais.

A Tabela 5.10 apresenta a quantidade relativa de grupos funcionais presentes na superfície dos adsorventes obtidas pelos espectros O1s de cada um deles. Dentre os grupos funcionais oxigenados, as carbonilas e quinonas são considerados grupos básicos. Portanto, é possível afirmar que os grupos funcionais oxigenados de caráter ácido predominaram sobre a superfície de todos os adsorventes, assim como identificado na deconvolução de espectros de TPD.

Tabela 5.10 – Quantidade relativa de grupos funcionais oxigenados obtidas pela deconvolução do espectro O1s (%) na análise de XPS.

Grupo funcional	AC	ACT	ACO	ACIN-AI	ACO-AI
Carbonilas/Quinonas (%)	22	10	21	17,3	31
Fenóis (%)	42	27	29	38	52
Anidridos (%)	32	35	33	31	9,2
Ácidos carboxílicos (%)	2,2	21	12	3,8	0,6
Al ₂ O ₃ /AlO(OH) (%)	ND*	ND*	ND*	8,0	7,3
Água (%)	1,4	5,3	4,2	2,23	ND*

^{*}não detectado

Os espectros Al2p mostrados nas Figuras 5.19 e 5.20 apresentaram dois picos que podem estar relacionados com os compostos AlO(OH) (76,5 eV) e Al_2O_3 (74,4 eV) confirmados pelos espectros O1s dos respectivos adsorventes, os quais apresentaram um pico em 531 eV (ZÄHR et al., 2012).

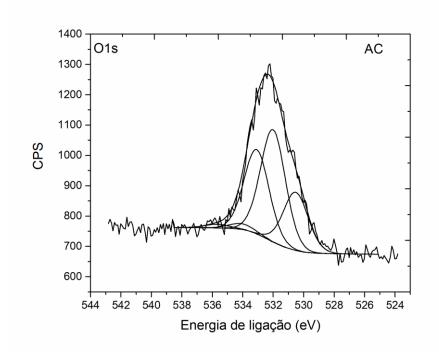


Figura 5.16 - Espectro O1s do adsorvente AC.

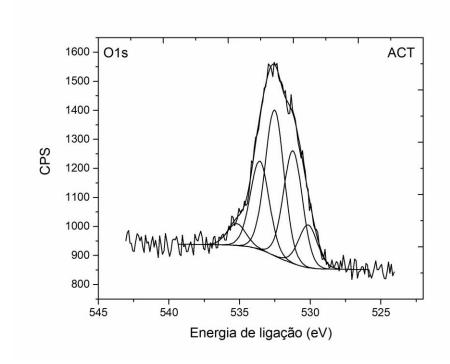


Figura 5.17 - Espectro O1s do adsorvente ACT.

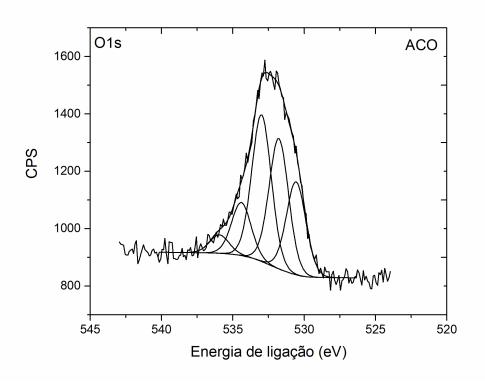


Figura 5.18 - Espectro O1s do adsorvente ACO.

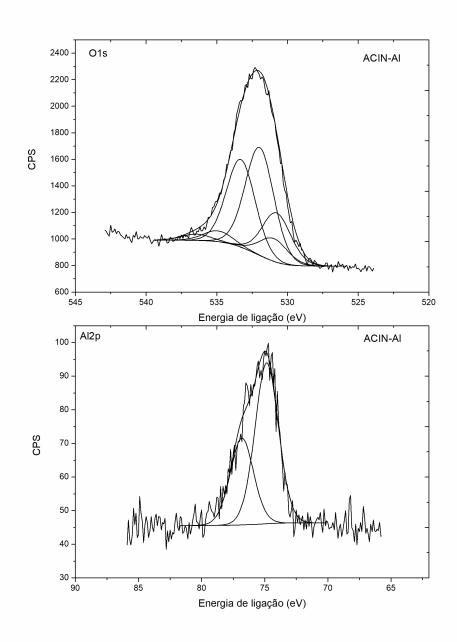


Figura 5.19 - Espectro O1s e Al2p do adsorvente ACIN-Al.

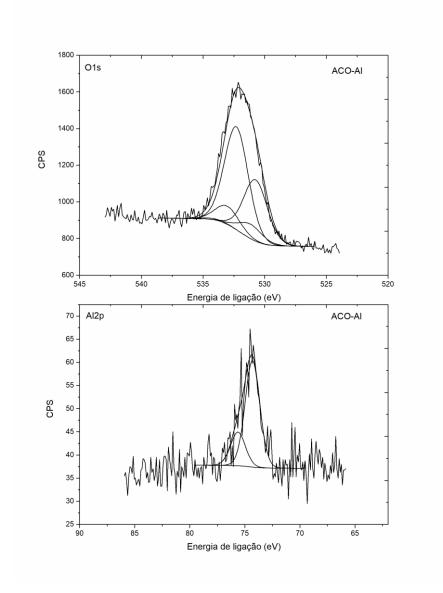


Figura 5.20 - Espectro O1s e Al2p do adsorvente ACO-Al.

As análises de XPS permitiram identificar os grupos funcionais presentes nas superfícies dos adsorventes estudados neste trabalho. Dentre os grupos oxigenados identificados por esta técnica, houve a predominância de grupos oxigenados ácidos, que é desejável quando se trabalha com adsorção de compostos tiofênicos devido ao caráter básico destas moléculas. Apesar de ser uma técnica semi-quantitativa e superficial, os resultados obtidos nesta seção estão coerentes com os encontrados pelas técnicas de TPD e FTIR descritos anteriormente.

5.2 Adsorção

Os sistemas de adsorção monocomponente foram realizados, primeiramente, para o composto dibenzotiofeno (DBT) para avaliar a capacidade de adsorção de todos os adsorventes preparados neste trabalho.

Após análise dos dados cinéticos e de equilíbrio, foi definido o adsorvente que apresentou o melhor desempenho na remoção do DBT para avaliar a capacidade de adsorção dos demais compostos (tiofeno, benzotiofeno e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno).

5.2.1 Avaliação da adsorção em diferentes modificações do adsorvente

A Figura 5.21 apresenta os dados experimentais de equilíbrio de adsorção na remoção do composto dibenzotiofeno (DBT), em que é possível notar, para todos os adsorventes avaliados, isotermas do tipo Langmuir (L1) de acordo com a classificação de Giles (GILES et al., 1960). Portanto, a isoterma de Langmuir foi escolhida para descrever os dados de equilíbrio.

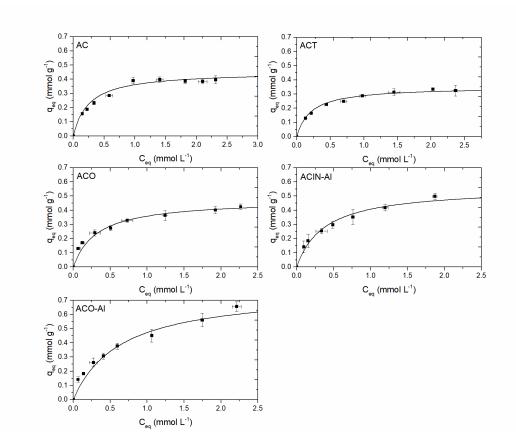


Figura 5.21 – Isotermas de adsorção do composto dibenzotiofeno (DBT) utilizando os adsorventes: AC, ACT, ACO, ACIN-AI e ACO-AI.

A Tabela 5.11 apresenta os parâmetros de equilíbrio obtidos a partir do ajuste do modelo de isoterma de Langmuir para os adsorventes estudados neste trabalho, bem como os valores de função objetivo (FO) e coeficiente de determinação (R²). Todos os adsorventes apresentaram uma capacidade máxima de adsorção considerável, quando comparados a outros tipos de carvões ativados utilizados na dessulfurização (ver Tabela 5.12) e também elevada afinidade entre adsorvato-adsorvente. Embora os adsorventes apresentem elevado volume de microporos com tamanho médio de 1,2 nm (ver Tabela 5.4 e Figura 5.6), a molécula de DBT possui tamanho menor que o diâmetro do poro ($d_{longitudinal} \approx 0,92$ nm × $d_{médio} \approx 0,48$ nm), o que consequentemente permitiu que o processo de adsorção ocorresse.

Tabela 5.11 - Parâmetros de equilíbrio da isoterma de Langmuir para os diferentes adsorventes.

	q _{max} (mmol g ⁻¹)	b (L mmol ⁻¹)	FO	R²
AC	0,45	3,97	6,09 10 ⁻⁶	0,989
ACT	0,35	4,14	5,38 10 ⁻⁷	0,998
ACO	0,46	5,84	5,02 10 ⁻⁶	0,988
ACIN-AI	0,56	2,67	2,18 10 ⁻⁶	0,991
ACO-AI	0,73	2,01	4,29 10 ⁻⁶	0,986

Tabela 5.12 - Capacidade máxima de adsorção do DBT utilizando diferentes carvões ativados.

Adsorvente	q _{max} (mmol g ⁻¹)	Referência	
Carvão ativado derivado de			
resíduos de pneu e	0,18	GANIYU et al. (2016)	
impregnado com alumínio			
Carvão ativado de origem	0,18	DENG et al., (2017)	
vegetal tratado com H ₂ SO ₄	0,10	DENG et al., (2017)	
Carvão ativado comercial	0,25	FALLAH <i>et al.</i> , (2014)	
tratado com HNO ₃	0,23	1 ALLAIT 61 al., (2014)	
Carvão ativado derivado de			
resíduos de pneu e	0,09	DANMALIKI; SALEH (2017)	
impregnado com ferro e	0,00	Drawn Lina, Oracli (2017)	
cério			

Cabe ressaltar que o processo de adsorção é fortemente dependente dos parâmetros texturais, principalmente para moléculas orgânicas, que geralmente apresentam dimensões moleculares relativamente grandes e, consequentemente, efeitos estéricos não desprezíveis. Nesse sentido, a presença de poros acessíveis (i.e. "área efetiva") é um fator chave, em vez de simplesmente uma elevada área superficial específica (HADI et al., 2015). Portanto, com base nos resultados de adsorção e nos resultados de caracterização, os adsorventes estudados apresentam parâmetros texturais favoráveis para a remoção do DBT.

Apesar do adsorvente tratado termicamente (ACT) ter uma área superficial maior que o adsorvente sem tratamento (AC), a sua capacidade máxima de adsorção diminuiu em torno de 20% em relação ao carvão sem tratamento (AC). Como visto anteriormente, a quantidade de grupos funcionais presente neste adsorvente calculada por TPD foi reduzida em cerca de 58% para os grupos ácidos e 80% para os grupos básicos. Acredita-se que esta redução, principalmente de grupos ácidos, pode ter afetado consideravelmente a capacidade máxima de adsorção, pois como o dibenzotiofeno é uma molécula de caráter básico, as interações entre adsorbato e adsorvente diminuíram.

Os adsorventes sem tratamento (AC) e oxidado (ACO) apresentaram uma capacidade máxima de adsorção bem próximas entre si, com valores de 0,45 e 0,46 mmol g-1, respectivamente, e em relação a afinidade (parâmetro b) o adsorvente ACO apresentou o maior valor de 5,84 L mmol-1. Neste caso, a área superficial dos adsorventes permaneceu na mesma ordem de grandeza e a principal diferença entre eles é a quantidade de grupos funcionais ácidos presentes no adsorvente oxidado (ACO), cujo valor aumentou cerca de cinco vezes. O tratamento oxidativo é realizado quando se deseja aumentar a quantidade de grupos funcionais oxigenados (ácidos e básicos) na superfície do adsorvente. Neste contexto, era esperado que o adsorvente ACO tivesse uma capacidade de adsorção maior que o adsorvente sem tratamento (AC), porém deve ser levado em conta que, esta elevada quantidade de grupos funcionais ficou distribuída em uma área superficial próxima do adsorvente sem tratamento (AC) e que, independentemente da quantidade de grupos funcionais existentes, o adsorbato ocupa uma determinada área de projeção quando adsorvido. Isto

quer dizer que, provavelmente o que limitou a capacidade de adsorção para este adsorvente (ACO) foi a sua área superficial e não a quantidade de grupos funcionais distribuídos.

Em relação aos adsorventes impregnados com alumínio (ACIN-AI e ACO-AI), apesar do decréscimo da área superficial, a capacidade máxima de adsorção foi maior para os dois com valores de 0,56 e 0,73 mmol g-1 para os adsorventes ACIN-AI e ACO-AI, respectivamente. Este aumento pode estar vinculado a maior quantidade de grupos ácidos apresentado pelo adsorvente ACO-AI, ao aumento dos grupos carbonilas/quinonas que podem formar ligações de hidrogênio, e ainda, pelas formas de interação entre o adsorbato e o adsorvente, pois além de interagir com os grupos funcionais ácidos, o adsorbato pode interagir com o alumínio presente na superfície do adsorvente e fazer ligações do tipo enxofremetal (S-M). Desta maneira, a área de projeção da molécula na superfície do adsorvente pode ser menor quando ocorrem as interações entre o enxofre e o metal (S-M).

Alguns autores relacionam a impregnação de metais com o aumento da acidez do adsorvente, em que a adsorção dos compostos são tiofênicos são baseadas ocorrem via interações ácido-base (GANIYU et al., 2016; JEEVANANDAM; KLABUNDE; TETZLER, 2005; LEE; VALLA, 2017; TEYMOURI et al., 2013). Nazal et al., (2015) utilizaram como adsorvente um carvão ativado impregnado com óxido de alumínio para melhorar a remoção de compostos tiofênicos como o tiofeno e o dibenzotiofeno. O aumento na capacidade de adsorção foi atribuído à introdução de sítios locais ácidos na superfície do adsorvente e que o óxido de alumínio pode atuar como um ácido de Bronsted e um ácido de Lewis, já que os compostos de enxofre são moléculas básicas.

Ao comparar os adsorventes oxidados antes (ACO) e após impregnação de alumínio (ACO-AI), pode-se notar que o adsorvente ACO-AI diminuiu a quantidade de grupos funcionais ácidos, devido a calcinação deste adsorvente a uma temperatura de 550 °C, em que ocorreu a decomposição dos ácidos carboxílicos (conforme visto na seção 5.1.7). Mesmo com a redução de grupos funcionais ácidos, a combinação destes grupos funcionais e a impregnação de alumínio promoveu o melhor desempenho na remoção do composto dibenzotiofeno.

Outra característica observada nos adsorventes impregnados com alumínio foi a menor afinidade entre o adsorvato-adsorvente medido pelo parâmetro b da isoterma de Langmuir (ver Tabela 5.11). Além da capacidade máxima de adsorção, o parâmetro b também é um fator importante para discriminar a viabilidade de um adsorvente, pois está relacionado a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Visando o desenvolvimento de um adsorvente que possa ser submetido a ciclos de adsorção-dessorção (para fins de regeneração), valores de b mais baixos podem favorecer a dessorção do adsorbato.

Estes resultados evidenciaram que somente área superficial específica não é determinante para alcançar uma boa capacidade de adsorção (DANMALIKI; SALEH, 2017; GANIYU et al., 2016; HUO et al., 2019; PRAJAPATI; VERMA, 2017). Uma série de propriedades deve ser avaliada tais como: acidez, grupos funcionais, elevada área superficial, estrutura de poros e capacidade de regeneração.

Uma forma de relacionar a área superficial e quantidade de grupos funcionais ácidos, é calcular a densidade de sítios ácidos para cada adsorvente (Tabela 5.13). Baseado nestes valores, acredita-se que exista uma correlação entre a área superficial dos adsorventes, a quantidade de grupos funcionais ácidos e a presença de alumínio na superfície do mesmo, pois o adsorvente que apresentou o melhor desempenho na remoção do dibenzotiofeno (ACO-AI) apresentou a menor área superficial e uma quantidade de grupos ácidos intermediária, com densidade de sítios ácidos de 2,0 µmol m⁻².

Tabela 5.13 - Relação da densidade de sítios ácidos na superfície dos adsorventes.

Adsorvente	C (m² a-1)	Sítios ácidos	Densidade de sítios
Ausorvente	S _{вет} (m² g ⁻¹)	(µmol g ⁻¹)	ácidos (µmol m ⁻²)
AC	665	738	1,1
ACT	733	310	0,4
ACO	653	2630	4,0
ACIN-AL	600	792	1,3
ACO-AL	568	1153	2,0

Os dados de cinética de adsorção do composto dibenzotiofeno (DBT) obtidos para os adsorventes modificados, bem como os modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais (difusão externa, adsorção na superfície, e difusão interna) são apresentados na Figura 5.22.

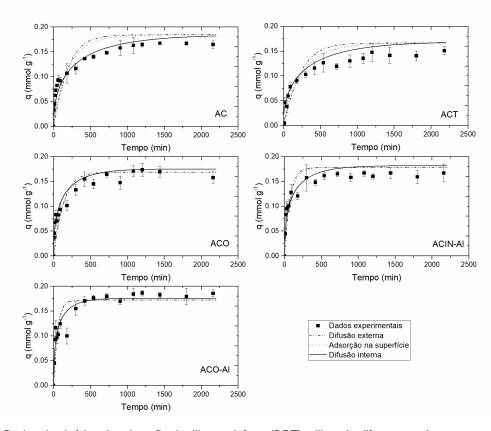


Figura 5.22 – Dados da cinética de adsorção do dibenzotiofeno (DBT) utilizando diferentes adsorventes.

A cinética de adsorção é bastante favorável para todos os sistemas estudados e o tempo de equilíbrio obtido para os adsorventes sem tratamento (AC), tratado termicamente (ACT) e oxidado (ACO) foi de aproximadamente 1000 minutos e para os adsorventes impregnados com alumínio ACIN-AI e ACO-AI foi de aproximadamente 600 e 500 minutos, respectivamente. De acordo com os valores obtidos para a função objetivo (FO), parâmetros dos modelos (k_f, k_{ads} e D_{ef}) e coeficiente de determinação (R²) (Tabela 5.14), o modelo de difusão interna apresentou melhor ajuste aos dados experimentais para todos os sistemas estudados.

Tabela 5.14 – Parâmetros dos modelos cinéticos de difusão externa, adsorção na superfície, adsorção no sólido e difusão interna na remoção do DBT.

	Difusão externa			
Adsorvente	k _f (min ⁻¹)	FO	R²	
AC	3,96	0,492	0,959	
ACT	3,04	0,407	0,949	
ACO	5,44	0,295	0,957	
ACIN-AI	10,56	0,401	0,958	
ACO-AI	11,00	0,384	0,956	
A de em resete	Adsorção na superfície			
Adsorvente	k _{ads} (min ⁻¹)	FΟ	R²	
AC	0,005	0,410	0,966	
ACT	0,005	0,333	0,953	
ACO	0,006	0,252	0,962	
ACIN-AI	0,009	0,374	0,961	
ACO-AI	0,008	0,354	0,932	
Adsorvanta	Difusão interna			
Adsorvente	D_{ef} ($m^2 s^{-1}$)	FO	R²	
	1,01 10 ⁻⁷	0,071	0,988	
ACT	1,17 10 ⁻⁷	0,107	0,972	
ACO	2,36 10 ⁻⁷	0,080	0,981	
ACIN-AI	2,42 10 ⁻⁷	0,145	0,978	
ACO-AI	2,47 10 ⁻⁷	0,129	0,957	

Os valores do coeficiente de difusividade (Def) indicaram que a difusão é mais rápida para os adsorventes que foram impregnados com alumínio, tais como, ACIN-AI e ACO-AI. Tal fato também pode ser observado nos gráficos exibidos pela Figura 5.22, em que nota-se que a presença do alumínio promove um aumento na taxa de adsorção, tornando a cinética de adsorção mais favorável, mais precisamente para o adsorvente ACO-AI que apresentou a melhor cinética de remoção para o composto DBT, alcançando o tempo de equilíbrio mais rapidamente.

Como citado anteriormente, as propriedades texturais dos adsorventes mostraram uma elevada incidência de microporos cuja largura média (1,2 nm) é similar ao tamanho das moléculas de DBT (d_{longitudinal} ≈ 0,92 nm × d_{médio}≈ 0,48 nm). Portanto, é plausível que a etapa de difusão interna seja a etapa mais lenta do processo de adsorção, uma vez que a difusão interna pode controlar de forma geral o processo de adsorção.

Além disso, é provável que a etapa de difusão externa seja desprezível devido a utilização de velocidades de agitação relativamente altas (150 rpm) nos experimentos de adsorção. Em geral, a transferência de massa externa é afetada

pela hidrodinâmica da fase fluida, em que velocidades de agitação mais altas levam a diminuição da camada limite ao redor das partículas de adsorventes e, consequentemente, a transferência de massa no filme externo é favorecida (SAUSEN et al., 2018).

Baseado na modelagem matemática, os parâmetros de equilíbrio e cinéticos indicaram que o adsorvente oxidado e impregnado com alumínio (ACO-AI) apresentou o melhor desempenho na dessulfurização adsortiva do DBT. Este adsorvente apresentou maior capacidade de adsorção e coeficiente de difusividade devido as interações ácido-base entre o DBT e a estrutura de poros do adsorvente ACO-AI.

Portanto, um adsorvente viável capaz de realizar a dessulfurização adsortiva do DBT deve apresentar não somente uma área superficial elevada (SBET) mas também uma estrutura de poros acessível que permita a difusão de moléculas de DBT no adsorvente. Além disso, observou-se que o tipo de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente também desempenha um papel fundamental no processo, em que os grupos funcionais ácidos tendem a interagir melhor com as moléculas de enxofre (moléculas básicas).

Desta maneira, o adsorvente ACO-Al foi selecionado para avaliar a adsorção dos demais compostos sulfurados, tais como: tiofeno (TP), benzotiofeno (BT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) apresentados a seguir.

5.2.2 Avaliação da adsorção de diferentes compostos tiofênicos

Conforme citado anteriormente, o adsorvente que passou pelo processo de oxidação seguido de impregnação de alumínio (ACO-AI) foi selecionado para avaliar a adsorção de diferentes compostos tiofênicos, tais como: benzotiofeno (BT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). O composto tiofeno (TP) também foi avaliado nesta etapa, porém os dados não puderam ser apresentados, pois a adsorção não ocorreu.

Na Figura 5.23 são apresentados os dados de equilíbrio de adsorção das moléculas BT, DBT, 4,6-DMDBT utilizando o adsorvente ACO-Al. A Tabela 5.15 apresenta os parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir, o qual foi utilizado para descrever os dados experimentais.

Tabela 5.15 - Parâmetros da isoterma de Langmuir para os compostos BT, DBT e 4,6-DMDBT utilizando o adsorvente ACO-Al.

	Área de				
Composto	projeção máxima da	q _{max} (mmol g ⁻¹)	b (L mmol ⁻¹)	FO	R²
	molécula* (nm²)				
ВТ	0,48	0,24	1,20	6,81 10 ⁻³	0,996
DBT	0,65	0,73	2,01	4,29 10-6	0,986
4,6-DMDBT	0,73	0,36	5,26	8,44 10 ⁻³	0,995

^{*}valor calculado considerando as maiores dimensões de cada molécula

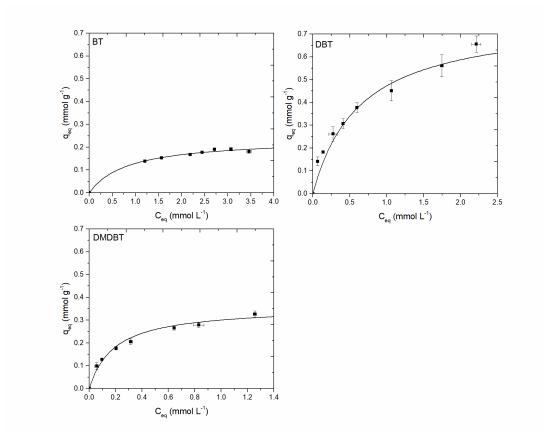


Figura 5.23 - Isotermas de adsorção dos compostos benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) utilizando o adsorvente ACO-AI.

A capacidade máxima de adsorção dos compostos tiofênicos seguiu a ordem DBT>4,6DMDBT>BT atingindo valores de 0,73; 0,36 e 0,24 mmol g⁻¹, respectivamente. Tais valores indicam uma maior remoção do adsorvente ACO-AI para o composto dibenzotiofeno (DBT). A afinidade entre adsorbato-adsorvente (parâmetro b) aumentou com o tamanho da molécula, principalmente

para o composto 4,6-DMDBT (b = 5,26 L mmol⁻¹). Tal fato, pode estar relacionado a maior quantidade de elétrons π e também a presença dos grupos metila, os quais são grupos doadores de elétrons e interagem mais com a superfície do adsorvente.

Acredita-se que as interações existentes entre estas moléculas e o adsorvente ocorram principalmente por interações π e a forças das interações dependem do número de elétrons π deslocalizados, do tamanho dos sistemas de anéis aromáticos, bem como o número de grupos doadores de elétrons (XIAO et al., 2012). Ainda, as forças de adsorção predominantes são decorrentes da afinidade entre o carbono do carvão ativado e os anéis aromáticos e não entre os átomos de enxofre (FALLAH; AZIZIAN, 2012; VILARRASA-GARCÍA et al., 2010).

Como o tamanho da molécula afeta diretamente a capacidade de adsorção, pode-se dizer que quanto maior a molécula, mais fortes são as forças de atração em relação a menor, pois moléculas maiores tem um contato maior com a estrutura do adsorvente (FALLAH & AZIZIAN 2012). Isto pode ser observado, comparando os valores do parâmetro 'b' para as diferentes moléculas que indicam maior afinidade entre o composto 4,6-DMDBT e o adsorvente.

Baseado nestes fatores, esperava-se que o composto 4,6-DMDBT obtivesse a maior capacidade de adsorção, porém pode ter ocorrido aumento do impedimento estérico dos grupos metílicos ligados aos anéis aromáticos e isto reflete no valor intermediário de capacidade máxima de adsorção (HUSSAIN et al., 2014). Além disso, a molécula 4,6-DMDBT tem uma área de projeção maior que as demais, o que pode dificultar o seu acesso a estrutura de poros do adsorvente que possui largura média em torno de 1,2 nm (valor obtido pela isoterma de fisissorção de nitrogênio).

Hussain et al., (2014) estudaram a remoção das moléculas BT, DBT e 4,6-DMDBT e apresentaram comportamentos semelhantes em relação a capacidade máxima de adsorção (DBT>4,6DMDBT>BT). Outros autores que estudaram a remoção dos mesmos compostos obtiveram capacidades de adsorção na ordem de 4,6-DMDBT>DBT>BT. Isto ocorreu, provavelmente pelo tamanho dos poros do adsorvente ser maior (cerca de 2 nm) e facilitar o acesso de moléculas

maiores como no caso do 4,6-DMDBT (FALLAH et al., 2014; FALLAH; AZIZIAN, 2012; XIAO et al., 2012; ZHOU; MA; SONG, 2009).

Além destes compostos, o tiofeno (TP) foi utilizado nos experimentos de adsorção. Entretanto, os resultados obtidos mostraram que o adsorvente ACO-Al não foi capaz de removê-lo e não foi possível calcular a capacidade máxima de adsorção para este composto. Dentre os compostos estudados neste trabalho, o TP é o único composto que não está ligado a um anel aromático, tal fato pode influenciar diretamente na interação das moléculas de TP e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Saleh e Danmaliki, (2016c) estudaram a adsorção de diferentes compostos (TP, BT e DBT) e afirmaram que a ausência de anéis de benzeno na estrutura do TP dificulta as interações entre o adsorvente e a molécula (FALLAH; AZIZIAN, 2012). Moreira et al., (2017) apresentaram capacidades de adsorção na ordem de DBT>BT>TP e atribuíram esta capacidade ao fator de polarizabilidade das moléculas, ou seja, moléculas aromáticas polinucleares são mais polarizáveis e adsorvem em maior quantidade. Além disso, as moléculas de BT e DBT tem maior interação com os grupos ácidos da superfície do carvão ativado devido a maior basicidade destes compostos em relação ao TP.

Nazal et al., (2015) estudaram a adsorção dos compostos TP e DBT. O carvão ativado impregnado com óxido de alumínio teve maior capacidade de adsorção para o DBT. Tal fato, foi justificado pelo tamanho da molécula de DBT ser mais próximo do diâmetro do poro do adsorvente, o que permite que eles sejam preferencialmente presos no adsorvente. Outra justificativa, é que o DBT tem maior aromaticidade e momento dipolar e isto aumenta as interações de Van der Walls e π - π com a superfície do adsorvente, além da maior basicidade do DBT aumentando as interações ácido-base do adsorbato com o óxido de alumínio presente na superfície do adsorvente.

A Figura 5.24 apresenta a cinética de adsorção para os compostos: benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). O adsorbato que teve a cinética de adsorção mais favorecida foi o dibenzotiofeno, alcançando altos níveis de remoção do composto em curto período de tempo. Apesar de apresentar o menor tempo de equilíbrio, o benzotiofeno teve baixos valores de capacidade de adsorção, como já era esperado baseado na isoterma de adsorção obtida anteriormente.

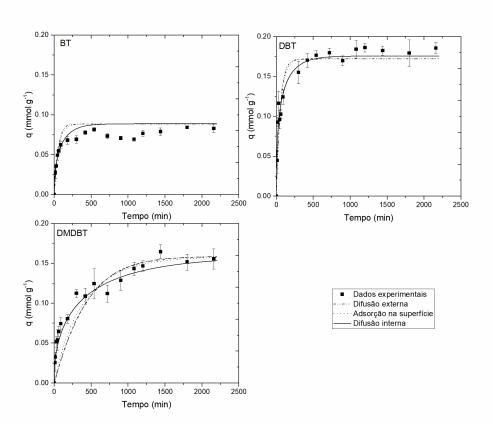


Figura 5.24 - Cinética de adsorção dos diferentes compostos de enxofre: benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT).

A Tabela 5.16 apresenta os parâmetros dos modelos cinéticos utilizado para representar os dados experimentais. Para os três compostos, o modelo cinético que melhor descreveu os dados experimentais foi de difusão nos poros. Os valores do coeficiente de difusividade (Def) obtidos foram de 4,79.10⁻⁷, 2,47.10⁻⁷ e 7,54.10⁻⁸ cm² s⁻¹ para os compostos BT, DBT e 4,6-DMDBT, respectivamente. Quanto maior este valor, mais rapidamente o sistema entra em equilíbrio, o que pode ser observado com clareza na Figura 5.23. Considerando o tamanho das moléculas é esperado que moléculas de tamanhos menores, como o benzotiofeno, sejam adsorvidas mais rapidamente pelo adsorvente do que as moléculas maiores, como o dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Ainda, no caso do composto 4,6-DMDBT também deve ser considerado que a presença grupos metila ligado aos anéis aromáticos que apesar de serem grupos doadores de elétrons, podem dificultar interações do tipo S-M devido ao impedimento estérico e o acesso aos poros, já que a etapa de adsorção nos

poros é predominante. Este impedimento estérico também está relacionado com a reatividade da molécula e dentre os compostos estudados aqui, o 4,6-DMDBT é o menos reativo, conforme apresentado anteriormente na Figura 3.6.

Tabela 5.16 - Parâmetros dos modelos cinéticos de difusão externa, adsorção na superfície, adsorção no sólido e difusão interna.

Composto	Volume da molécula (nm³)	Difusão externa		
-		k _f (min ⁻¹)	FO	R ²
BT	0,118	4,39	0,023	0,967
DBT	0,163	11,00	0,384	0,956
4,6-DMDBT	0,196	1,73	0,340	0,934
		Adsorção na superfície		
		k _{ads} (min ⁻¹)	FO	R ²
BT	0,118	0,012	0,021	0,970
DBT	0,163	0,008	0,354	0,932
4,6-DMDBT	0,196	0,003	0,282	0,937
		Difusão interna		
		D _{ef} (m ² s ⁻¹)	FO	R ²
BT	0,118	4,79 10 ⁻⁷	0,014	0,968
DBT	0,163	2,47 10 ⁻⁷	0,129	0,957
4,6-DMDBT	0,196	7,54 10 ⁻⁸	0,137	0,955

Outra forma de avaliar o ajuste dos modelos cinéticos é correlacionar os volumes das diferentes moléculas com os coeficientes obtidos para cada modelo (Tabela 5.17). A melhor correlação destes dados foi obtida para o modelo de difusão interna (R²=0,9999), em que os valores de coeficientes de difusividade (Def) foram inversamente proporcionais aos volumes moleculares, ou seja, moléculas maiores apresentaram coeficientes de difusividade menores. Isto indica que os parâmetros estimados pelo modelo de difusão interna representaram muito bem os dados cinéticos obtidos experimentalmente.

Tabela 5.17 – Correlação entre a área de projeção das moléculas e coeficientes dos modelos cinéticos.

Composto	Volume da molécula (nm³)	D _{ef} (m ² s ⁻¹)	k _{ads} (min ⁻¹)	k _f (min ⁻¹)
BT	0,118	4,79 10 ⁻⁷	0,012	4,39
DBT	0,163	2,47 10 ⁻⁷	0,008	11,00
4,6-DMDBT	0,196	7,54 10 ⁻⁸	0,003	1,73
	R ²	0,9999	0,9769	0,0371

Baseado nos dados cinéticos e de equilíbrio, pode-se concluir que as capacidades de interação dos compostos tiofênicos com o adsorvente são afetadas pela estrutura da molécula. Dentre os compostos estudados neste trabalho, o dibenzotiofeno foi o que apresentou a maior capacidade de adsorção e cinética bastante favorável, alcançando elevadas taxas de remoção em um curto período de tempo. A principal interação das moléculas com o adsorvente está relacionada com os elétrons π, mas também podem ocorrer interações em função dos grupos doadores de elétrons (grupos metila) e interações mais fracas do tipo S-M (entre o átomo de enxofre da molécula e o metal presente na superfície do adsorvente) devido à baixa polaridade destes compostos. Portanto, a quantidade de anéis aromáticos influencia na capacidade de adsorção do adsorvente devido ao número de elétrons π (BT = 9, DBT = 13 e 4,6-DMDBT = 13). Neste sentido, era esperado que o composto 4,6-DMDBT apresentasse maior capacidade de adsorção. Entretanto, outros fatores devem ser considerados, tais como tamanho dos poros do adsorvente, área de projeção das moléculas, impedimento estérico, entre outros. Apesar do composto 4,6-DMDBT apresentar maior afinidade com o adsorvente (ver parâmetro "b" da isoterma de Langmuir) dada a elevada quantidade de elétrons π (13), a presença dos grupos metila e o tamanho da molécula ser maior em relação as outras, a difusão interna foi mais lenta, devido a área de projeção da molécula ser maior e ao impedimento estérico causado pelos grupos metilas, os quais também dificultaram as interações do tipo enxofre-metal (S-M).

6. CONCLUSÕES

As propriedades texturais dos adsorventes mostraram que são materiais com elevada área superficial e predominância de microporos. Apesar dos adsorventes serem microporosos, os tamanhos das moléculas de enxofre (benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno) são compatíveis com os tamanhos dos poros presentes nos adsorventes.

Os grupos funcionais identificados nas superfícies dos adsorventes foram ácidos carboxílicos, anidridos, lactonas, carbonilas, quinonas e fenóis. Além destes grupos funcionais, foram identificados a presença de AlO(OH) e Al₂O₃ na superfície dos adsorventes impregnados com alumínio (ACIN-Al e ACO-Al).

Os experimentos de adsorção evidenciaram que os adsorventes estudados têm grande potencial de remoção do composto DBT em condições de temperatura e pressão ambiente. O modelo cinético que melhor descreveu os dados experimentais foi o de difusão interna. Dentre as modificações realizadas nos adsorventes, o adsorvente que apresentou melhor desempenho na adsorção do composto DBT foi o que sofreu oxidação seguido de impregnação de alumínio (ACO-AI) com capacidade máxima de adsorção de 0,73 mmol g⁻¹. A presença de alumínio na superfície do adsorvente aumentou as interações S-M entre o adsorbato e consequentemente, a capacidade de remoção do mesmo. Portanto, um bom adsorvente deve ter não somente a presença de grupos ácidos em sua superfície, mas também uma estrutura de poros que permita o acesso destas moléculas.

De maneira geral, as modificações dos adsorventes trouxeram diferentes características para os materiais, as quais influenciaram diretamente a capacidade de adsorção dos mesmos. O tratamento térmico aumentou a área superficial e reduziu a quantidade de grupos funcionais na superfície do adsorvente ACT, o que diminuiu a capacidade de remoção do dibenzotiofeno. O aumento de grupos funcionais do adsorvente ACO melhorou a afinidade entre o adsorbato e adsorvente. A presença de novas espécies (AIO(OH) e Al₂O₃) para os adsorventes impregnados com alumínio (ACIN-AI e ACO-AI) promoveram o aumento da capacidade máxima de adsorção bem como do coeficiente de difusividade.

Em relação a adsorção de diferentes compostos em sistema monocomponente, foi observado que cada molécula interage de forma diferente com o adsorvente e a ordem de remoção obtida foi DBT>4,6-DMDBT>BT com capacidade máxima de adsorção 0,73; 0,36 e 0,24, mg g⁻¹ respectivamente. As principais interações envolvidas são as interações do tipo π - π entre os elétrons dos anéis aromáticos e a superfície do adsorvente. Apesar do 4,6-DMDBT ser uma molécula de maior dimensão, ter maior afinidade com o adsorvente, maior quantidade de elétrons π e grupos doadores de elétrons, a difusão interna foi mais lenta devido a área de projeção da molécula ser maior e ao impedimento estérico dos grupos metilas, os quais também dificultaram as interações do tipo S-M.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAMSSON, J., ANDREASSON, E., HANSSON, N., SANDSTRÖM, D., WENNBERG, E., MARÉCHAL, M., MARTINELLI, A., **A Raman spectroscopic approach to investigate the production of biodiesel from soybean oil using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids with intermediate chain length.** Applied Energy, v. 154, p. 763–770, set. 2015.

ABRO, R., ABDELTAWAB, A.A., AL-DEYAB, S.S., YU, G., QAZI, A.B., GAO, S., CHEN, X. **A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids.** RSC Advances, v. 4, n. 67, p. 35302–35317, 2014.

ALMEIDA NETO, A. F. DE. Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas. Campinas: Faculdade de Engenharia Química — Universidade Estadual de Campinas, 2011. 145p. Tese (Doutorado). 2011.

ALONSO, L.; ARCE, A.; FRANCISCO, M.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Gasoline desulfurization using extraction with [C_{8mim}][BF₄] ionic liquid. AIChE Journal, v. 53, n. 12, p. 3108–3115, dez. 2007.

ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e BiocombustíveisRio de Janeiro, 2018. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2017/anuario_2017.pdf

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAŞ, S.; DUMAN, I. **Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 66, n. 2–3, p. 189–195, dez. 2003.

AZEVEDO, D. C. S.; RODRIGUES, A. E. Bilinear driving force approximation in the modeling of a simulated moving bed using bidisperse adsorbents. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 38, n. 9, p. 3519–3529, 1999.

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. Fuel, v. 82, n. 6, p. 607–631, 2003.

BAEZA, P.; AGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. **Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia.** *Catalysis Communications*, v. 9, n. 5, p. 751–755, 2008.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

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*, v. 61, n. 8, p. 2599–2608, 2006.

BHUTTO, A.W., ABRO, R., GAO, S., ABBAS, T., CHEN, X., YU, G. **Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 62, p. 84–97, 2016.

BIAZON, C. L. **Utilização de adsorventes durante o processo de microextração em fase sólida de flavours de cerveja.** Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. 102 p. Tese (Doutorado).

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon*, v. 40, n. 2, p. 145–149, 2002.

BONIEK, D.; FIGUEIREDO, D.; DOS SANTOS, A. F. B.; DE RESENDE STOIANOFF, M. A. Biodesulfurization: a mini review about the immediate search for the future technology. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 17, n. 1, p. 29–37, 2015.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustíveis. Regulamento Técnico 3/2013. Resolução n. 40, de 25/10/2013.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustíveis. Regulamento Técnico 4/2013. Resolução n. 50, de 23/12/2013.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - A questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 472–482, 2004.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309–319, 1938.

BRUNET, S.; MEY, D.; PÉROT, G.; BOUCHY, C.; DIEHL, F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 278, n. 2, p. 143–172, 2005.

BU, J., LOH, G., GWIE, C.G., DEWIYANTI, S., TASRIF, M., BORGNA, A. Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Engineering Journal*, v. 166, n. 1, p. 207–217, 2011.

CAVALCANTE JÚNIOR, C. L. Separação de misturas por adsorção dos fundamentos ao procedimento em escala comercial. Ceará: Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará, 1988. Tese (Doutorado).

CAMBUIM, K. B. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H3PO4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações, 2009. Paraíba: Deparamento de Química - Universidade Federal da Paraíba, 2009. 137 p. Tese (Doutorado).

CARRADO, K.A., KIM, J.H., SONG, C.S., CASTAGNOLA, N., MARSHALL, C.L., SCHWARTZ, M.M. HDS and deep HDS activity of CoMoS-mesostructured clay catalysts. *Catalysis Today*, v. 116, n. 4, p. 478–484, 2006.

CHAHBANI, M. H.; TONDEUR, D. Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption. Separation and Purification Technology, v. 20, n. 2, p. 185–196, 2000.

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

CHEN, T.-C.; SHEN, Y.-H.; LEE, W.-J.; LIN, C.-C.; WAN, M.-W. An economic analysis of the continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to oil recovered from waste tires. *Journal of Cleaner Production*, v. 39, p. 129–136, 2013.

COLLINS, F. M.; LUCY, A. R.; SHARP, C. **Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 117, n. 1–3, p. 397–403, 1997.

COUTINHO, M. R.; OMOTO, E. S.; ANDRADE, C. M. G.; JORGE, L. M. D. M. **Modelagem e validação da hidratação de grãos de soja.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n. 3, p. 603–610, 2005.

DANMALIKI, G. I.; SALEH, T. A. Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 914–927, 2017.

DAUZACKER, E. R.; PALOMBO, F. Impact of the future specifications for the brazilian gasoline formulation. *Boletim Técnico Petrobrás*, v. 46, p. 256–269, 2003.

DE FILIPPIS, P.; SCARSELLA, M. Oxidative desulfurization: oxidation reactivity of sulfur compounds in different organic matrixes. *Energy & Fuels*, v. 17, n. 6, p. 1452–1455, nov. 2003.

DEHGHAN, R.; ANBIA, M. **Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: A review.** *Fuel Processing Technology*, v. 167, p. 99–116, 2017.

DEMBICKI, JR., H. Interpreting Crude Oil and Natural Gas Data. 2017.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. 1998.

DOLLIMORE, D.; HEAL, G. R. Pore-size distribution in typical adsorbent systems. Journal of Colloid and Interface Science, v. 33, n. 4, p. 508–519, 1970.

EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. **Adsorption** characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 180, n. 3, p. 209–221, 2001.

FALLAH, R. N.; AZIZIAN, S. Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths. *Fuel Processing Technology*, v. 93, n. 1, p. 45–52, 2012.

FALLAH, R.N., AZIZIAN, S., REGGERS, G., CARLEER, R., SCHREURS, S., AHENACH, J., MEYNEN, V., YPERMAN, J. Effect of aromatics on the adsorption of thiophenic sulfur compounds from model diesel fuel by activated carbon cloth. *Fuel Processing Technology*, v. 119, p. 278–285, 2014.

FANNING, P. E.; VANNICE, M. A. **A DRIFTS study of the formation of surface** groups on carbon by oxidation. *Carbon*, v. 31, n. 5, p. 721–730, 1993.

FARZIN NEJAD, N.; SHAMS, E.; AMINI, M. K.; BENNETT, J. C. Ordered mesoporous carbon CMK-5 as a potential sorbent for fuel desulfurization: Application to the removal of dibenzothiophene and comparison with CMK-3. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 168, p. 239–246, 2013.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. **Modification of the surface chemistry of activated carbons.** *Carbon*, v. 37, n. 9, p. 1379–1389, 1999.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M.; Characterization of Active Sites on Carbon Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 12, p. 4110-4115, 2007.

FIHRI, A.; MAHFOUZ, R.; SHAHRANI, A.; TAIE, I.; ALABEDI, G. Pervaporative desulfurization of gasoline: A review. *Chemical Engineering and Processing*, v. 107, p. 94-105, 2016.

FILIPPIS, P.; SCARSELLA, M. Oxidative desulfurization: oxidation reactivity of sulfur compounds in different organic matrixes. *Energy & Fuels*, v. 17, n. 6, p. 1452–1455, 2003.

FOGLER, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. 3ª Edição ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2002.

FOUST, S. A.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. Princípios das operações unitárias. 2ª Edição ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1982.

FREEMANTLE, M. **Designer liquids in polymer systems.** *Science* & *Technology*, v. 82, n. 18, p. 26–29, 2004.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. Zeitschrift für *Physikalische Chemie*, v. 57, p. 385–470, 1906.

GANIYU, S.A., ALHOOSHANI, K., SULAIMAN, K.O., QAMARUDDIN, M., BAKARE, I.A., TANIMU, A., SALEH, T.A. Influence of aluminium impregnation on activated carbon for enhanced desulfurization of DBT at ambient temperature: Role of surface acidity and textural properties. *Chemical Engineering Journal*, v. 303, p. 489–500, 2016.

GATES, B. C.; TOPSOE, H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron*, v. 16, n. 18, p. 3213–3217, 1997.

GEANKOPLIS, C. J. Transport process and unit operations. 3a Edição ed. New Jersey: Prentice Hall International, 1993.

GILES, C.H., MCEWAN, T.H., NAKHWA, S.N., SMITH, D., Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution and adsorption

isotherm, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area in solution. *Journal of the Chemical Society.* v. 786, p. 3973–3993, 1960.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. N. A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 52, n. 2, p. 105–117, 2002.

GLUDOVATZ, B., WALSH, F., ZIMMERMANN, E.A., NALEWAY, S.E., RITCHIE, R.O., KRUZIC, J.J. **Multiscale structure and damage tolerance of coconut shells.** *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

HADI, P.; YEUNG, K. Y.; BARFORD, J.; AN, K. J.; MCKAY, G. Significance of "effective" surface area of activated carbons on elucidating the adsorption mechanism of large dye molecules. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 1029–1037, 2015.

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

HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. Understanding capacity loss of activated carbons in the adsorption and regeneration process for denitrogenation and desulfurization of diesel fuels. *Separation and Purification Technology*, v. 133, p. 194–203, 2014b.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H.; QI, G.; YANG, R. T. Desulfurization of transportation fuels by pi-complexation sorbents: Cu(I), Ni(II), and Zn(II)-zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 56, p. 111–126, 2005.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π -complexation with

- **Cu(I)-Y zeolite.** Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 42, n. 13, p. 3103–3110, 2003.
- HERNANDEZ, S. P.; FINO, D.; RUSSO, N. **High performance sorbents for diesel oil desulfurization.** *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 1, p. 603–609, 2010.
- HINES, A. L.; MADDOX, R. N. Mass transfer: fundamentals and applications. New Jersey: Prentice Hall International, 1985.
- HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.
- HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Jornal of Hazardous materials*, v. B136, p. 681–689, 2006.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998.
- HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. **Divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems.** *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 141, n. 1–4, p. 1–33, 2002.
- HSU, L.-Y.; TENG, H. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, v. 64, n. 1, p. 155–166, 2000.
- HUO, Q., LI, J., LIU, G., QI, X., ZHANG, X., NING, Y., ZHANG, B., FU, Y., LIU, S. Adsorption desulfurization performances of Zn/Co porous carbons derived from bimetal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, v. 362, n. January, p. 287–297, 2019.
- HUSSAIN, A. H. M. S.; MCKEE, M. L.; HEINZEL, J. M.; SUN, X.; TATARCHUK, B. J. Density functional theory study of Organosulfur selective adsorption on Ag-TiO₂ adsorbents. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 27, p. 14938–14947, 2014.

HUSSAIN, A. H. M. S.; TATARCHUK, B. J. Adsorptive desulfurization of jet and diesel fuels using Ag/TiO x-Al₂O₃ and Ag/TiOx-SiO₂ adsorbents. *Fuel*, v. 107, p. 465–473, 2013.

IBRAHIM, M. H.; HAYYAN, M.; HASHIM, M. A.; HAYYAN, A. **The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 76, n. July, p. 1534–1549, 2017.

IUPAC. Their usage in spectrochemical analysis. *Pure and Applied Chemistry*, v. 45, p. 105, 1976.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. Active Carbon. Chicheste: Ellis Horwood, 1991.

JEEVANANDAM, P.; KLABUNDE, K. J.; TETZLER, S. H. Adsorption of thiophenes out of hydrocarbons using metal impregnated nanocrystalline aluminum oxide. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 79, n. 1–3, p. 101–110, 2005.

JENA, P. R.; BASU, J. K.; DE, S. A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 102, n. 3, p. 267–275, 2004.

JIANG, N.; RAO, K. S. R.; JIN, M. J.; PARK, S. E. Effect of hydrogen spillover in decalin dehydrogenation over supported Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 425–426, p. 62–67, 2012.

JINLONG, L.; HONGYUN, L.; TONGXIANG, L. Investigation of microstructure and corrosion behavior of burnished aluminum alloy by TEM, EWF, XPS and EIS techniques. *Materials Research Bulletin*, v. 83, p. 148–154, 2016.

KARAKHANOV, E.A., GLOTOV, A.P., NIKIFOROVA, A.G., VUTOLKINA, A. V., IVANOV, A.O., KARDASHEV, S. V., MAKSIMOV, A.L., LYSENKO, S. V. Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM-41 for sulfur removal. *Fuel Processing Technology*, v. 153, p. 50–57, 2016.

KHAN, N. A.; KIM, C. M.; JHUNG, S. H. Adsorptive desulfurization using Cu-Ce/metal-organic framework: Improved performance based on synergy between Cu and Ce. Chemical Engineering Journal. v. 311, p. 20-27, 2017.

KIM, J. H.; MA, X.; ZHOU, A.; SONG, C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catalysis Today*, v. 111, n. 1–2, p. 74–83, 2006.

KNAEBEL, K. S. Adorbent selection. Albright's Chemical Engineering Handbook. v. 20, p.1119–1171, 2008. Dublin, Ohio: Research, Adsorption.

KNUDSEN, K. G.; COOPER, B. H.; TOPSOE, H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Applied Catalysis A: General*, v. 189, n. 1999, p. 205–215, 1999.

KROPP, K. G.; ANDERSSON, J. T.; FEDORAK, P. M. Bacterial transformations of 1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophene and dibenzothiophene. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 63, n. 8, p. 3032–3042, 1997.

KULKARNI, P. S.; AFONSO, C. A. M. Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges. *Green Chemistry*, v. 12, n. 7, p. 1139, 2010.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LEE, K. X.; VALLA, J. A. Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 201, p. 359–369, 2017.

- LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.
- LI, W., TANG, H., LIU, Q., XING, J., LI, Q., WANG, D., YANG, M., LI, X., LIU, H. Deep desulfurization of diesel by integrating adsorption and microbial method. *Biochemical Engineering Journal*, v. 44, n. 2–3, p. 297–301, 2009.
- LI, W.; ZHANG, Y.; WANG, M. D.; SHI, Y. **Biodesulfurization of dibenzothiophene and other organic sulfur compounds by a newly isolated Microbacterium strain ZD-M2.** *FEMS Microbiology Letters*, v. 247, n. 1, p. 45–50, 2005.
- LI, Y.-G.; GAO, H.-S.; LI, W.-L.; XING, J.-M.; LIU, H.-Z. In situ magnetic separation and immobilization of dibenzothiophene-desulfurizing bacteria. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 21, p. 5092–5096, 2009.
- LIAO, J. J.; BAO, W. R.; CHANG, L. P. An approach to study the desulfurization mechanism and the competitive behavior from aromatics: A case study on CeY zeolite. *Fuel Processing Technology*, v. 140, p. 104–112, 2015.
- LIU, D.; GUI, J.; SUN, Z. Adsorption structures of heterocyclic nitrogen compounds over Cu(I)Y zeolite: A first principle study on mechanism of the denitrogenation and the effect of nitrogen compounds on adsorptive desulfurization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 291, n. 1–2, p. 17–21, 2008.
- LOPES, T.R., GONÇALVES, G.R., DE BARCELLOS, E., SCHETTINO, M.A., CUNHA, A.G., EMMERICH, F.G., FREITAS, J.C.C. **Solid state 27Al NMR and X-ray diffraction study of alumina-carbon composites.** *Carbon*, v. 93, p. 751–761, 2015.
- LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, v. 37, n. 8, p. 1215–1221, 1999.

LOW, M. J. D. Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chemical Reviews*, v. 60, p. 267–312, 1960.

LUO, M.F., XING, J.M., GOU, Z.X., LI, S., LIU, H.Z., CHEN, J.Y. Desulfurization of dibenzothiophene by lyophilized cells of Pseudomonas delafieldii R-8 in the presence of dodecane. *Biochemical Engineering Journal*, v. 13, n. 1, p. 1–6, 2003.

MA, X. L.; SAKANISHI, K. Y.; MOCHIDA, I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur-compounds in diesel fuel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 2, p. 218–222, 1994.

MA, X.; SUN, L.; SONG, C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. *Catalysis Today*, v. 77, n. 1–2, p. 107–116, 2002.

MARIANO, A. P. Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel. Rio Claro, São Paulo: Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente - Universidade Estadual Paulista, 2006. 147 p. Tese (Doutorado).

MARTINS, A. F.; CARDOSO, A. DE L.; STAHL, J. A.; DINIZ, J. Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 5, p. 1095–1100, 2007.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Enginnering. 60 ed. Rio de Janeiro: McGraw Hill International, 2001.

MCHALE, W. D. Process for removing sulfur from petroleum oils., 1981.

MGUNI, L.L., YAO, Y., NKOMZWAYO, T., LIU, X., HILDEBRANDT, D., GLASSER, D. Desulphurization of diesel fuels using intermediate Lewis acids loaded on activated charcoal and alumina. *Chemical Engineering Communications*, v. 206, n. 5, p. 572–580, 2019.

MIKHAIL, S.; ZAKI, T.; KHALIL, L. **Desulfurization by an economically adsorption technique.** *Applied Catalysis A: General*, v. 227, n. 1–2, p. 265–278, 2002.

MOLETTA, N. R. Caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de biomassa amilácea. Curitiba: Departamento de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2011.

MONTICELLO, D. J.; BAKKER, D.; FINNERTY, W. R. Plasmid-mediated degradation of dibenzothiophene by Pseudomonas species. *Applied and environmental microbiology*, v. 49, n. 4, p. 756–60, 1985.

MORAIS, J. M. DE. Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore. Brasília: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2013.

MOREIRA, A.M., BRANDÃO, H.L., HACKBARTH, F. V., MAASS, D., ULSON DE SOUZA, A.A., GUELLI, S.M.A. **Adsorptive desulfurization of heavy naphthenic oil: equilibrium and kinetic studies.** *Chemical Engineering Science*, v. 172, p. 23–31, 2017.

MUZIC, M.; SERTIC-BIONDA, K.; GOMZI, Z.; PODOLSKI, S.; TELEN, S. **Study of diesel fuel desulfurization by adsorption.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, n. 4, p. 487–495, 2010.

NANOTI, A., DASGUPTA, S., AGNIHOTRI, V., GUPTA, P., GOSWAMI, A.N., GARG, M.O., TANGSTAD, E., STÖCKER, M., KARLSSON, A., VISTAD, B. **A** zeolite based vapor phase adsorptive desulfurization process for naphtha. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 146, n. 1–3, p. 158–165, 2011.

NAZAL, M.K., KHALED, M., ATIEH, M.A., ALJUNDI, I.H., OWEIMREEN, G.A., ABULKIBASH, A.M. The nature and kinetics of the adsorption of dibenzothiophene in model diesel fuel on carbonaceous materials loaded with aluminum oxide particles. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.

NELDER, J. A.; MEAD, R. **A simplex method for function minimization.** *The Computer Journal*, v. 7, p. 308–315, 1965.

NEUMANN, R.; SCHENEIDER, C. L.; NETO, A. A. Tratamento de Minérios. Caracterização Tecnológica de Minérios, 2004.

NEVES, C. V. Avaliação da influência do eletrólito NaCl e surfactante Profiber na adsorção do corante reativo azul 5G pelas escamas de peixe. Toledo: Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 105 p. Dissertação (Mestrado).

OLDFIELD, C.; POGREBINSKY, O.; SIMMONDS, J.; OLSON, E.; KULPA, C. F. Elucidation of the metabolic pathway for dibenzothiophene desulphurization by Rhodococcus sp. strain IGTS8 (ATCC 53968). *Microbiology*, v. 8, n. 1 997, p. 2961–2973, 1994.

OTTAWAY, M. Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel*, v. 61, n. 8, p. 713–716, 1982.

PALOMINO, J. M.; TRAN, D. T.; HAUSER, J. L.; DONG, H.; OLIVER, S. R. J. Mesoporous silica nanoparticles for high capacity adsorptive desulfurization. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, p. 14890–14895, 2014.

PAWELEC, B.; NAVARRO, R. M.; CAMPOS-MARTIN, J. M.; FIERRO, J. L. G. Retracted article: Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catalysis Science & Technology*, v. 1, n. 1, p. 23, 2011.

PEDROZO, M. DE F. M. Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo. 120 ed. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002.

PERALTA, D.; SIMON-MASSERON, A.; BARTHELET, K.; et al. PERALTA, D., SIMON-MASSERON, A., BARTHELET, K., PIRNGRUBER, G.D., WERNER, A., CEDEX, M. Metal-Organic framework materials for desulfurization by adsorption. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 4953–4960., 2012.

PERDIH, A.; PERDIH, F. Chemical interpretation of octane number. *Acta Chimica Slovenica*, v. 53, n. 3, p. 306–315, 2006.

PEREIRA, M. F. R.; SOARES, S. F.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon*, v. 41, n. 4, p. 811–821, 2003.

PEREIRA, R. G. Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite. Itapetininga: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2012. 66 p. Dissertação (Mestrado).

PRAJAPATI, Y. N.; VERMA, N. Adsorptive desulfurization of diesel oil using nickel nanoparticle-doped activated carbon beads with/without carbon nanofibers: Effects of adsorbate size and adsorbent texture. *Fuel*, v. 189, p. 186–194, 2017.

RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. **Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions.** *AIChE Journal*, v. 18, n. 4, p. 761–768, 1972.

RAPPAS, A. S. Process for removing low amounts of organic sulfur from hydrocarbon fuels. 2002.

ROCHA, R.; SOARES, O.; FIGUEIREDO, J.; PEREIRA, M. Tuning CNT Properties for Metal-Free Environmental Catalytic Applications. *Journal of Carbon Research*, v. 2, n. 3, p. 17, 2016.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MARTIN-MARTINEZ, J. M.; PRADO-BURGUETE, C.; MCENANEY, B. **A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons.** *Journal of Physical Chemistry*, v. 91, n. 3, p. 515–516, 1987.

ROZANSKA, X.; VAN SANTEN, R. A.; HUTSCHKA, F.; HAFNER, J. **A** periodic density functional theory study of thiophenic derivative cracking catalyzed by mordenite. *Journal of Catalysis*, v. 215, n. 1, p. 20–29, 2003.

RUSSO, V.; TRIFUOGGI, M.; DI SERIO, M.; TESSER, R. Fluid-solid adsorption in batch and continuous processing: a review and insights into modeling. *Chemical Engineering and Technology*, v. 40, n. 5, p. 799–820, 2017.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: University of New Brunswick, Fredericton, 1984.

RYCZKOWSKI, J.; PASIECZNA, S.; FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; BOROWIECKI, T. **Characterization of activated carbons by FT-IR/PAS and TPD**. *Journal de Physique IV*, v. 117, p. 57–63, 2004.

SALEH, T. A. Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon. *Journal of Cleaner Production*, v. 172, p. 2123–2132, 2018.

SALEH, T. A.; DANMALIKI, G. I. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from fuels by rubber tyres-derived carbons: Kinetics and isotherms evaluation. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 102, p. 9–19, 2016.

SANTOS, V.P., CARABINEIRO, S.A.C., TAVARES, P.B., PEREIRA, M.F.R., ÓRFÃO, J.J.M., FIGUEIREDO, J. **Oxidation of CO, ethanol and toluene over TiO2 supported noble metal catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, n. 1–2, p. 198–205, 2010.

SARDA, K. K.; BHANDARI, A.; PANT, K. K.; JAIN, S. **Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/AI 2O 3 and Ni/ZSM-5 extrudates.** *Fuel*, v. 93, p. 86–91, 2012.

SAUSEN, M.G., SCHEUFELE, F.B., ALVES, H.J., VIEIRA, M.G.A., DA SILVA, M.G.C., BORBA, F.H., BORBA, C.E. Efficiency maximization of fixed-bed adsorption by applying hybrid statistical-phenomenological modeling. Separation and Purification Technology, v. 207, p. 477–488, 2018.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH. Vitória: Programa de Pós-Graduação em Física – Universidade Federal do Espírito Santo, 2004. 79 p. Dissertação (Mestrado).

SCHMIDT, M.; SIEBERT, W. The chemistry of sulphur, selenium, tellurium and polonium. Volume I5 ed. New York: Pergamon Press, 1973.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. Separation process principles. Second Edi ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.

SELVAVATHI, V.; CHIDAMBARAM, V.; MEENAKSHISUNDARAM, A.; SAIRAM, B.; SIVASANKAR, B. **Adsorptive desulfurization of diesel on activated carbon and nickel supported systems.** *Catalysis Today*, v. 141, n. 1–2, p. 99–102, 2009.

SENTORUN-SHALABY, C.; SAHA, S. K.; MA, X.; SONG, C. **Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 101, n. 3–4, p. 718–726, 2011.

SEREDYCH, M.; LISON, J.; JANS, U.; BANDOSZ, T. J. **Textural and chemical factors affecting adsorption capacity of activated carbon in highly efficient desulfurization of diesel fuel.** *Carbon*, v. 47, n. 10, p. 2491–2500, 2009.

S SEREDYCH, M., WU, C.T., BRENDER, P., ANIA, C.O., VIX-GUTERL, C., BANDOSZ, T.J. Role of phosphorus in carbon matrix in desulfurization of diesel fuel using adsorption process. *Fuel*, v. 92, n. 1, p. 318–326, 2012.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catalysis Today*, v. 59, n. 3, p. 423–442, 2000.

SHAHADAT HUSSAIN, A. H. M.; TATARCHUK, B. J. Mechanism of hydrocarbon fuel desulfurization using Ag/TiO 2-Al₂O₃ adsorbent. Fuel Processing Technology, v. 126, p. 233–242, 2014.

SHI, Y.; ZHANG, X.; LIU, G. Adsorptive desulfurization performances of ordered mesoporous carbons with tailored textural and surface properties. *Fuel*, v. 158, p. 565–571, 2015.

SILVA, T. P.; PAIXÃO, S. M.; TEIXEIRA, A. V.; ROSEIRO, J. C.; ALVES, L. **Optimization of low sulfur carob pulp liquor as carbon source for fossil fuels biodesulfurization.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology,* v. 88, n. 5, p. 919–923, 2013.

SILVA, R. V. T. O.; Resíduos de coco, acerola e caju para produção de carvão ativado. Dissertação de mestrado. Universidade Católica de Pernambuco

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. International union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis * reporting physisorption data for gas / solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure & Applied Chemistry, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, p. 490–495, 1948.

SOLEIMANI, M.; BASSI, A.; MARGARITIS, A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels. *Biotechnology Advances*, v. 25, n. 6, p. 570–596, 2007.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultraclean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, v. 86, n. 1–4, p. 211–263, 2003.

SONG, H., YANG, G., SONG, H.L., CUI, X.H., LI, F., YUAN, D.D. Kinetic and thermodynamic studies on adsorption of thiophene and benzothiophene onto AgCeY Zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 63, p. 125–132, 2015.

SPEIGHT, J. G. Handbook of petroleum product analysis. 2th Editio ed. Laramie, WY, USA: CD & W Inc., 2001.

SRIVASTAV, A.; SRIVASTAVA, V. C. **Adsorptive desulfurization by activated alumina.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2–3, p. 1133–1140, 2009.

SUBHAN, F.; LIU, B. S.; ZHANG, Y.; LI, X. G. **High desulfurization** characteristic of lanthanum loaded mesoporous **MCM-41** sorbents for diesel fuel. *Fuel Processing Technology*, v. 97, p. 71–78, 2012.

SUN, G.; XU, X. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 3, p. 808–812, 1997.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Kodansha. Elsevier., 1990.

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physiochimica*, v. 12, n. 3, p. 217–222, 1940.

TEYMOURI, M.; SAMADI-MAYBODI, A.; VAHID, A.; MIRANBEIGI, A. Adsorptive desulfurization of low sulfur diesel fuel using palladium containing mesoporous silica synthesized via a novel in-situ approach. *Fuel Processing Technology*, v. 116, p. 257–264, 2013.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 10, p. 1664–1666, 1944.

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. Adsorption technology and design. Butterworth Heinemann, 1998.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J.P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TIAN, F.; SHEN, Q.; FU, Z.; WU, Y.; JIA, C. Enhanced adsorption desulfurization performance over hierarchically structured zeolite y. Fuel *Processing Technology*, v. 128, p. 176–182, 2014.

TÓTH, J. **State equations of the solid-gas interface layers.** *Acta Chimica Academiae Scientarium Hungaricae*, v. 69, p. 311–317, 1971.

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

VILARRASA-GARCÍA, E.; INFANTES-MOLINA, A.; MORENO-TOST, R.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; JUNIOR CAVALCANTI, C. L.; AZEVEDO, D. C. S. **Thiophene adsorption on microporous activated carbons impregnated with PdCl₂.** *Energy and Fuels*, v. 24, n. 6, p. 3436–3442, 2010.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011.

WANG, X., DU, P., CHI, K., DUAN, A., XU, C., ZHAO, Z., CHEN, Z., ZHANG, H. Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous silica FDU-12 with different morphologies and their catalytic performance of DBT HDS. *Catalysis Today*, v. 291, p. 146–152, 2017.

WANG, Y.; YANG, R. T.; HEINZEL, J. M. Desulfurization of jet fuel JP-5 light fraction by MCM-41 and SBA-15 supported cuprous oxide for fuel cell applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 1, p. 142–147, 2009.

WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. U.S.A.: Micrometrics Instrument Corporation, 1997.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution.** *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

WIECKOWSKA, J. Catalytic and adsorptive desulfurization of gases. *Catalysis Today*, v. 24, p. 405–465, 1995.

- XIAO, J.; LI, Z.; LIU, B.; XIA, Q.; YU, M. Adsorption of benzothiophene and dibenzothiophene on ion-impregnated activated carbons and ion-exchanged Y zeolites. *Energy and Fuels*, v. 22, n. 6, p. 3858–3863, 2008.
- XIAO, J.; SONG, C.; MA, X.; LI, Z. Effects of aromatics, diesel additives, nitrogen compounds, and moisture on adsorptive desulfurization of diesel fuel over activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 8, p. 3436–3443, 2012.
- XIAO, X., XU, Y., LV, X., XIE, J., LIU, J., YU, C. Electrochemical CO₂ reduction on copper nanoparticles-dispersed carbon aerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 545, p. 1–7, 2019.
- XU, X.; ZHANG, S.; LI, P.; SHEN, Y. Desulfurization of Jet-A fuel in a fixed-bed reactor at room temperature and ambient pressure using a novel selective adsorbent. *Fuel*, v. 117, n. PART A, p. 499–508, 2014.
- XUE, M., CHITRAKAR, R., SAKANE, K., HIROTSU, T., OOI, K., YOSHIMURA, Y., TOBA, M., FENG, Q. Preparation of cerium-loaded Y-zeolites for removal of organic sulfur compounds from hydrodesulfurizated gasoline and diesel oil. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 298, n. 2, p. 535–542, 2006.
- YANG, R. T. **Fundamental factors for designing adsorbent.** *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, p. 8–16, 2003.
- YANG, R. T. Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions. *Science*, v. 301, n. 5629, p. 79–81, 2003.
- ZÄHR, J.; OSWALD, S.; TÜRPE, M.; ULLRICH, H. J.; FÜSSEL, U. Characterisation of oxide and hydroxide layers on technical aluminum materials using XPS. *Vacuum*, v. 86, n. 9, p. 1216–1219, 2012.
- ZANNIKOS, F.; LOIS, E.; STOURNAS, S. **Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction.** *Fuel Processing Technology*, v. 42, n. 1, p. 35–45, 1995.

ZHANG, D.; OKAJIMA, T.; MATSUMOTO, F.; OHSAKA, T. Electroreduction of dioxygen in 1-n-Alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room-temperature ionic liquids. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 151, n. 4, p. D31, 2004.

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

ZHOU, J. H.; SUI, Z. J.; ZHU, J.; LI, P.; CHEN, D.; DAI, Y. C.; YUAN, W. K. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, v. 45, n. 4, p. 785–796, 2007.