

Janier Teresinha Sirena

**DESNITROGENAÇÃO ADSORTIVA DE ÓLEO
LUBRIFICANTE NAFTÊNICO SINTÉTICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito para obtenção do Grau de mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadores: Profa. Dr. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza; Profa. Dra. Catia Rosana Lange de Aguiar

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Sirena, Janier Teresinha

Desnitrogenação adsortiva de óleo lubrificante naftênico sintético / Janier Teresinha Sirena; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza; coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Catia Rosana Lange de Aguiar. - Florianópolis, SC, 2015.

94 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Compostos nitrogenados. 4. Óleo lubrificante. 5. Carvão Ativado. I. Souza, Antônio Augusto Ulson de. II. Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de. Aguiar, Catia Rosana Lange de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
IV. Título.

Janier Teresinha Sirena

**DESNITROGENAÇÃO ADSORTIVA DE ÓLEO
LUBRIFICANTE NAFTÊNICO SINTÉTICO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 02 de março de 2015.

Banca Examinadora:

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Adriano da Silva, Dr.
Universidade Federal do Rio Grande

Prof. Marcelo Lanza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Vitor Jorge Pais Vilar, Dr.
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Este trabalho é dedicado a minha família e ao meu noivo, pelo apoio, atenção e carinho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, centro e fundamento de tudo em minha vida.

Aos professores Antônio Augusto Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Catia Rosana Lange de Aguiar, por todo o apoio e orientação.

Aos meus pais, Jair e Marinês Sirena, que são base e parte essencial em minha vida, pelo apoio e incentivo;

A meu noivo Joel Weirich, pelo incondicional apoio emocional, e pela compreensão nos momentos de distância;

Ao meu irmão Jair Jr. Sirena, que de forma especial e afetuosa sempre me deu apoio e coragem para seguir;

Aos meus amigos Daniel T. Mioranza, Paula M. Stahelin, Bruna Xavier e Adriana Ramos Arcy, pelo apoio e amizade que alegravam os dias de trabalho;

A todos os integrantes e amigos do grupo de pesquisa LABSIN-LABMASSA, por se mostrarem sempre prestativos, em especial a Josilma Fontana, pelos ensinamentos com o CG, e a Franciélle Girardi, pelas orientações no laboratório;

À FBC - Fábrica Brasileira de Catalisadores Ltda. e ALPHACARBO Industrial Ltda., pelas amostras de carvão ativado cedidas;

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP, através do PRH-09/MECPETRO, pelo apoio financeiro;

À UFSC e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da universidade.

“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário
que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro
passo”.

(Martin Luther King)

RESUMO

Os contaminantes orgânicos sulfurados e nitrogenados presentes em óleos lubrificantes são indesejáveis por causarem problemas de corrosão, por contaminarem os catalisadores nos processos de refino, além de serem precursores de poluentes atmosféricos gasosos. O hidrotreatamento é o processo mais difundido para a remoção destes contaminantes. No entanto, como os óleos básicos que compõem os óleos lubrificantes são frações mais pesadas do petróleo, estes possuem uma concentração mais elevada de compostos sulfurados e nitrogenados. A presença de compostos nitrogenados acarreta um efeito inibidor durante o hidrotreatamento, tornando mais severas suas condições de operação e elevando os custos do processo. Desta forma, a remoção desses compostos por meio de processo adsorptivo, associado ao processo tradicional, é uma técnica promissora e favorável, sobretudo do ponto de vista econômico e operacional, uma vez que ocorre em temperaturas e pressões baixas, muitas vezes em condições ambiente. Neste contexto, buscou-se estudar a desnitração de óleos lubrificantes naftênicos sintético, por meio de processos adsorptivos, utilizando dois tipos de carvão ativado comerciais: carvão ativado de casca de coco (CAC) e carvão ativado betuminoso (CAB), além de um estudo multicomponente para adsorção de composto nitrogenado e sulfurado. A análise do composto nitrogenado (carbazol) e do composto sulfurado (dibenzotiofeno), utilizando cromatografia gasosa e o método do padrão interno, mostrou-se válida e eficaz. Com relação aos processos adsorptivos para remoção do carbazol, constatou-se que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da temperatura. O modelo isotérmico de Langmuir pode ser adequadamente ajustado aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção do carbazol, com capacidade máxima de adsorção de 0,96 mmol/g para o adsorvente CAB e 0,68 mmol/g para o CAC. No estudo multicomponente com adsorvente CAB, constatou-se uma afinidade maior para a adsorção do composto nitrogenado, em comparação ao sulfurado. Por meio da regeneração térmica, resultados superiores a 50 % foram encontrados para o adsorvente CAB, já no segundo ciclo de reúso. Concluiu-se que a adsorção de composto nitrogenado e sulfurado por parte dos adsorventes estudados, em especial o CAB, apresentou bons resultados, de forma que a aplicação do processo adsorptivo associada ao processo de hidrotreatamento é promissora.

Palavras-chave: Adsorção. Carbazol. Dibenzotiofeno. Carvão ativado.

ABSTRACT

The organic sulfur and nitrogen contaminants present in lubricating oils are undesirable because they cause corrosion problems, defile catalysts in refinery processes, and are precursors of gaseous pollutants. The hydrotreatment is the most generally process used to remove these contaminants. However, as base oils that compose the lubricating oil are heavy fractions of oil which have a higher concentration of sulfur and nitrogen compounds. The presence of nitrogen compounds causes an inhibitory effect during the hydrotreatment, making the operating conditions most severe and raising costs of the process. So, the removal of these compounds by adsorption process, associated to the traditional process, is a promising and favorable method, especially from the economic and operational view point, because occurs at low temperature and pressure. The denitrogenation of synthetic naphthenic lubricating oils was studied by the adsorption processes using two types of activated carbon: activated carbon of coconut shell (ACC) and bituminous activated carbon (ACB). Also a multicomponent adsorption of nitrogen and sulfur compounds was studied. The analysis of the nitrogen compound (carbazole) and sulfur compound (dibenzothiophene), using the gas chromatography and the internal standard method, proved to be valid and effective. About adsorption processes for removal of carbazole, the adsorption capacity increased with the increase of temperature. The Langmuir model was adjusted accordingly to the adsorption equilibrium data of carbazole, with the maximum adsorption capacity of 0.96 mmol/g by the ACB adsorbent, and 0.68 mmol/g by the ACC adsorbent. In the multicomponent study, the adsorption affinity of the nitrogen compound is higher than the sulfur compound at the ACB adsorbent. In the second reuse cycle, results above 50 % were found for the regenerative capacity of the ACB adsorbent. It was found that the adsorption of sulfur and nitrogen compounds by the adsorbents studied, especially ACB, showed good results. So, the application of adsorptive process associated with the hydrotreatment is promising.

Keywords: Adsorption. Carbazole. Dibenzothiophene. Activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Refinarias de lubrificantes	33
Figura 2 - Compostos organonitrogenados	37
Figura 3 – Estrutura molecular de compostos organosulfurados	39
Figura 4 - Classificação das isotermas segundo Brunauer <i>et al.</i> 1940. .	43
Figura 5 - Classificação das isotermas de adsorção	44
Figura 6 – Cromatograma com os tempos de retenção	54
Figura 7 – Conjunto agitador e peneiras	57
Figura 8 – Esquema ilustrativo para realização da cinética monocomponente	61
Figura 9 - Esquema ilustrativo para realização da cinética multicomponente	61
Figura 10 - Esquema ilustrativo da realização da isoterma monocomponente	62
Figura 11 - Esquema ilustrativo da realização da isoterma multicomponente	63
Figura 12 - Esquema ilustrativo dos ciclos de adsorção e reúso do adsorvente realizado em cada experimento	64
Figura 13 – Cromatograma das amostras	65
Figura 14 - Curva analítica obtida para o composto carbazol	66
Figura 15 - Curva analítica obtida para o composto dibenzotiofeno.....	67
Figura 16 - Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77K.....	71
Figura 17 - Distribuição dos tamanhos dos poros dos adsorventes pelo método BJH.....	71
Figura 18 - Imagens do Carvão CAB obtidas por MEV	73
Figura 19 - Imagens do Carvão CAC obtidas por MEV	73
Figura 20 - Cinética de adsorção do CBZ	75
Figura 21 - Cinética de adsorção do CBZ com ajuste aos modelos cinéticos na temperatura de 25 °C.....	76
Figura 22- Cinética de adsorção do CBZ com ajuste aos modelos cinéticos na temperatura de 55 °C.....	78
Figura 23 - Cinética de adsorção para as diferentes concentrações iniciais da solução multicomponentes.....	79
Figura 24 – Isoterma de adsorção de CBZ em carvão ativado CAB.....	81
Figura 25 – Isoterma de adsorção de CBZ em carvão ativado CAC.....	82
Figura 26 - Isoterma de adsorção multicomponente em carvão ativado CAB	84
Figura 27 - Avaliação do reúso do carvão ativado CAB para a solução monocomponente	85

Figura 28 - Avaliação do reúso do carvão ativado CAB para o composto nitrogenados na solução multicomponente com concentração de 600 ppm de CBZ e 2000 ppm de DBT	86
Figura 29 - Avaliação do reúso do carvão ativado CAB para o composto sulfurado na solução multicomponente com concentração de 600 ppm de CBZ e 2000 ppm de DBT	86
Figura 30 - Avaliação do reúso do carvão ativado CAB para o composto nitrogenados na solução multicomponente com concentração de 1000 ppm de CBZ e 1000 ppm de DBT	87
Figura 31 - Avaliação do reúso do carvão ativado CAB para o composto sulfurado na solução multicomponente com concentração de 1000 ppm de CBZ e 1000 ppm de DBT	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise elementar do óleo cru típico.....	31
Tabela 2 - Propriedades características de óleo parafínicos e naftênicos	34
Tabela 3 - Definições associadas à adsorção.....	41
Tabela 4 - Comparação entre adsorção física e química	41
Tabela 5 - Propriedades físicas e químicas dos contaminantes	51
Tabela 6 - Propriedades físicas e químicas do solvente	52
Tabela 7 - Ensaio de regeneração do carvão ativado	64
Tabela 8 - Valores de exatidão encontrados para os compostos CBZ e DBT.....	68
Tabela 9 - Coeficientes de variação obtidos para avaliar a precisão do método.....	69
Tabela 10 - Limites de detecção e quantificação.....	69
Tabela 11- Característica dos adsorventes	72
Tabela 12 – Teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo dos adsorventes	74
Tabela 13 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo- segunda ordem para a adsorção CBZ na temperatura de 25 °C	77
Tabela 14 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo- segunda ordem para a adsorção CBZ na temperatura de 55 °C	78
Tabela 15 - Parâmetros da isoterma de equilíbrio do CBZ em carvão ativado CAB.....	81
Tabela 16 - Parâmetros da isoterma de equilíbrio do CBZ em carvão ativado CAC.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACC	<i>Activated carbon of coconut shell</i>
ACB	<i>Bituminous activated carbon</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CAB	Carvão ativado betuminoso
CAC	Carvão ativado de casca de coco
CBZ	Carbazol
CG	Cromatógrafo gasoso
CMD	Concentração média
CV	Coefficiente de variação
DBT	Dibenzotiofeno
DHN	Decahidronaftaleno
DP	Desvio padrão
FBC	Fabrica Brasileira de Catalisadores
HDA	Hidrodearomatização
HDM	Hidrodesmetalização
HDN	Hidrodesnitrogenação
HDS	Hidrodesulfurização
HDT	Hidrotratamento
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
LABMASSA	Laboratório de Transferência de Massa
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
PI	Padrão interno
ppm	Partes por milhão
RPM	Rotações por minuto
THN	Tetrahidronaftaleno
ULSD	Teor ultraabaixo de enxofre
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno

LISTA DE SÍMBOLOS

C_e	Concentração do adsorbato na fase fluida em equilíbrio com a fase sólida;	[mmol/L]
$C_{e,i}$	Concentração do adsorbato i na fase fluida em equilíbrio com a fase sólida;	[mmol/L]
k_1	Velocidade específica ou taxa constante de adsorção de pseudo-primeira ordem;	[1/min]
k_2	Velocidade específica ou taxa constante de adsorção de pseudo-segunda ordem;	[g/(mol.min)]
K_F	Constante indicadora da capacidade de adsorção do modelo de Freundlich;	[mmol ^(1-1/n) L ^{1/n} /g]
K_L	Constante relacionada à afinidade do adsorvente pelo adsorbato do modelo de Langmuir;	[L/mmol]
K_{LF}	Constante de Langmuir-Freundlich;	[L ^{1/n} /mmol ^{1/n}]
n	Parâmetro empírico da equação de Freundlich;	
q_e	Quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio;	[mmol/g]
q_m	Quantidade máxima de adsorbato adsorvido para o modelo de Langmuir;	[mmol/g]
$q_{m,i}$	Quantidade de adsorbato i adsorvido para o modelo de Langmuir;	[mmol/g]
q_t	Quantidade de adsorbato adsorvido no tempo t ;	[mmol/g]
R^2	Coefficiente de correlação linear;	
S	Desvio padrão;	
S	Coefficiente angular da curva analítica;	

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1 OBJETIVOS.....	29
1.1.1 Objetivo Geral	29
1.1.2 Objetivos Específicos	29
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
2.1 PETRÓLEO	31
2.2 ÓLEOS LUBRIFICANTES.....	32
2.2.1 Classificação dos óleos lubrificantes refinados	34
2.3 HIDROTRATAMENTO	35
2.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS	36
2.4.1 Efeito inibidor dos compostos nitrogenados.....	38
2.5 COMPOSTOS ORGÂNICOS SULFURADOS	38
2.6 ADSORÇÃO	40
2.6.1 Adsorventes	42
2.6.1.1 Carvão Ativado	42
2.6.2 Isoterma de adsorção	43
2.6.2.1 Isoterma de Langmuir	44
2.6.2.2 Isoterma de Freundlich.....	45
2.6.2.3 Isoterma de Langmuir – Freundlich.....	45
2.6.3 Cinética de adsorção.....	46
2.6.3.1 Cinética de pseudo-primeira ordem	46
2.6.3.2 Cinética de pseudo-segunda ordem.....	46
2.7 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA.....	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 MATERIAIS.....	51
3.1.1 Adsorbatos	51
3.1.2 Solventes.....	52
3.1.3 Adsorventes	52
3.2 MÉTODOS	53
3.2.1 Validação da metodologia	53
3.2.1.1 Seletividade.....	55
3.2.1.2 Linearidade	55
3.2.1.3 Exatidão	55
3.2.1.4 Precisão.....	56
3.2.1.5 Limite de detecção e quantificação	56
3.2.2 Caracterização do adsorvente	57

3.2.2.1	Tamanho de partícula.....	57
3.2.2.2	Área superficial e volume de microporos	58
3.2.2.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	58
3.2.2.4	Teor de Umidade, Material Volátil, Cinzas e Carbono Fixo.....	58
3.2.3	Determinação da cinética e das isotermas	59
3.2.3.1	Cinética de adsorção	60
3.2.3.2	Isoterma de adsorção em batelada	62
3.2.4	Regeneração e reúso do adsorvente.....	63
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
4.1	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA.....	65
4.1.1	Seletividade	65
4.1.2	Linearidade.....	66
4.1.3	Exatidão.....	68
4.1.4	Precisão	68
4.1.5	Limite de detecção e quantificação	69
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	70
4.2.1	Tamanho de partícula	70
4.2.2	Área superficial	70
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura	72
4.2.4	Teor de Umidade, Material Volátil, Cinzas e Carbono Fixo	74
4.3	DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA E DAS ISOTERMAS ...	74
4.3.1	Cinética de adsorção.....	74
4.3.1.1	Cinética de adsorção em batelada para o Carbazol.....	74
4.3.1.2	Cinética de adsorção em batelada multicomponente ...	79
4.3.2	Isotermas de adsorção	80
4.3.2.1	Isoterma de adsorção em batelada monocomponente..	80
4.3.2.2	Isoterma de adsorção em batelada multicomponente ..	84
4.4	REGENERAÇÃO E REÚSO DO ADSORVENTE	85
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	89
6.	REFERÊNCIAS.....	91

1. INTRODUÇÃO

A produção de derivados de petróleo com teores cada vez mais baixos de contaminantes tem sido uma preocupação mundial crescente. Os contaminantes orgânicos sulfurados e nitrogenados, além de estarem associados a problemas ambientais, também estão associados a problemas de corrosão em equipamentos e a desativação dos catalisadores nos processos de hidrotreatamento.

A separação das frações do petróleo ocorre por meio de processos de destilação, que é baseado nas diferenças entre os pontos de ebulição dos diversos constituintes do mesmo. Com relação aos óleos básicos, que originam os lubrificantes, estes são derivados de frações mais pesadas do petróleo, provenientes da etapa de destilação a vácuo.

Os óleos lubrificantes são produzidos a partir de misturas de óleos básicos, em geral com características parafínicas ou naftênicas, além de aditivos, que conferem características importantes aos óleos lubrificantes. Sua principal função é reduzir a fricção e o desgaste de partes que possuem movimentos relativos. Outras funções, como a proteção contra corrosão, o auxílio à vedação e a transferência de calor também são desempenhadas pelos óleos lubrificantes.

Devido ao fato dos óleos lubrificantes serem derivados de frações mais pesadas do petróleo estes possuem uma concentração mais elevada de compostos sulfurados e nitrogenados. Na composição química do gasóleo, em geral, os compostos nitrogenados presentes são do tipo não-básico, como o indol e o carbazol. Além disso, os estudos realizados por Ishihara *et al.* (2005) demonstram que o carbazol é um dos compostos mais difícil de remover por oxidação.

Tradicionalmente, o processo empregado para remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados dos derivados petroquímicos é o hidrotreatamento. Este processo pode ser empregado a todos os cortes de petróleo, e em geral é composto por reações de dessulfurização, desnitrogenação, hidrodessmetalização, hidrodearomatização.

O processo de hidrotreatamento consiste na utilização de gás hidrogênio, sob condições elevadas de pressão e temperatura, o gás entra em contato com catalisadores proporcionando as reações entre a carga e o gás.

Os compostos nitrogenados, presentes em amostras de destilados prejudicam a remoção de compostos sulfurados durante o hidrotreatamento, devido à inibição competitiva entre os compostos, além do fato que os compostos nitrogenados são responsáveis pela desativação dos catalisadores do hidrotreatamento.

Conforme sabe-se, o hidrotratamento é o processo mais difundido para a remoção de compostos sulfurados, nitrogenados, entre outros heteroátomos das correntes de petróleo. No entanto, a busca por derivados de petróleo com teores cada vez mais baixos de contaminantes fazem com que a severidade e os custos do processo se elevem. Desta forma, a utilização de processos alternativos antes da etapa de hidrotratamento, com o objetivo principal de remover os compostos nitrogenados, são alternativas promissoras para diminuir a severidade e os custos do hidrotratamento.

Os processos adsorptivos podem remover contaminantes de determinados produtos com um custo operacional relativamente baixo, devido a ocorrer em condições brandas, muitas vezes ambientes de pressão e temperatura. Este processo caracteriza-se pela existência de uma fase sólida, o adsorvente e de uma fase fluida, onde encontra-se o contaminante a ser adsorvido, chamado de adsorbato.

Desta forma, a adsorção destaca-se como uma opção de relevante potencial, para utilização antes da etapa de hidrotratamento com intuito de reduzir a carga de compostos nitrogenados. A adsorção de compostos nitrogenados e sulfurados já é amplamente estudada para os derivados petroquímicos que originam combustíveis, como o diesel e a gasolina (ARCIBAR-OROZCO; RANGEL-MENDEZ, 2013; BAMUFLEH, 2009; KIM *et al.*, 2006; LEE; RYU; MIN, 2003).

Contudo, sua utilização para derivados mais pesados, em especial os que originam os lubrificantes, ainda é pouco explorada. Assim, no presente trabalho é apresentado o estudo de processos adsorptivos como uma alternativa para remoção prévia de compostos nitrogenados de óleos lubrificantes de origem naftênica, além de um estudo multicomponente, com composto nitrogenado e sulfurado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar a capacidade adsorptiva de desnitração do óleo lubrificante naftênico sintético, utilizando carvão ativado comercial.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Propor e validar a metodologia para análise de dibenzotiofeno e carbazol, presentes em óleo lubrificante naftênico sintético, utilizando cromatografia gasosa;

- avaliar os resultados da caracterização dos adsorventes através de análises de tamanho de partícula, área superficial, volume de microporos, microscopia eletrônica de varredura, teor de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo;

- avaliar o comportamento cinético do processo adsorptivo de carbazol, através do modelo cinético que melhor ajusta os pontos experimentais utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem;

- interpretar fisicamente a adsorção por meio das isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir- Freundlich;

- avaliar estudos cinéticos de adsorção multicomponente com composto nitrogenado (carbazol) e sulfurado (dibenzotiofeno);

- avaliar a capacidade de regeneração do carvão ativado após o seu uso na desnitração e dessulfurização adsorptiva de óleos lubrificantes naftênico sintéticos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PETRÓLEO

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro, é composta por uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos (THOMAS *et al.*, 2001).

Conforme observa-se na Tabela 1, o petróleo é constituído principalmente por hidrocarbonetos, porções menores de compostos orgânicos contendo heteroátomos, além de metais (BRADLEY, 1992; SPEIGHT, 2000).

Tabela 1 - Análise elementar do óleo cru típico

Elemento	% em massa
Hidrogênio	10 – 14 %
Carbono	83 – 87 %
Enxofre	0,05 – 6 %
Nitrogênio	0,1 – 2 %
Oxigênio	0,05 – 1,5 %
Metais	< 1000 ppm

Fonte: Adaptado de Speight, 2000, p.18.

De acordo com Boduszynski (1987), a alta porcentagem de carbono e hidrogênio existentes no petróleo mostra que seus principais constituintes são hidrocarbonetos e estes podem ser caracterizados de acordo com a proporção de hidrocarbonetos presentes no mesmo, conforme segue:

- Parafínico: quando possuir um maior percentual de cadeias acíclicas do tipo C_nH_{2n+2} ;
- Naftênico: quando possuir um maior percentual de cadeias cíclicas saturadas do tipo C_nH_{2n} ;
- Aromático: quando possuir um maior percentual de compostos cíclicos insaturados, aromáticos.

De acordo com Speight (2002), os demais compostos encontrados no petróleo, consistem principalmente de derivados de nitrogênio, oxigênio, enxofre e alguns metais. Dentre os heteroátomos, o enxofre e o nitrogênio são os que necessitam de maior atenção. Moléculas que apresentam em sua composição enxofre, em geral, são um problema

mundial por apresentarem elevada reatividade e poder de corrosão, tendo sua presença com maior significância em frações pesadas do petróleo (THOMAS *et al.*, 2001).

As moléculas que apresentam em sua composição nitrogênio, encontradas em grande parte também em frações pesadas, são potencialmente poluentes, além de contribuírem para a intoxicação dos catalisadores durante o processo de refino (BENEDIK *et al.*, 1998; MARINO, 2005).

O petróleo não é um material uniforme. Na verdade, sua composição, cor, odor, massa molecular média, densidade e viscosidade podem variar não apenas com o local, mas também com a idade do campo de petróleo e a profundidade do poço individual (SPEIGHT, 2000).

Os produtos petrolíferos são produtos à base de petróleo que podem ser obtidos por refinação e compreendem: refinaria de gás, o etano, gás liquefeito, gás de petróleo (GLP), nafta, gasolina, querosene de aviação, combustível naval, querosene, óleo diesel, óleo combustível destilado, óleo combustível residual, lubrificantes, óleo branco, gorduras, ceras, asfalto, bem como o coque (SPEIGHT, 2002).

A destilação é o processo básico de separação das frações de petróleo, que consiste na vaporização e posterior condensação dos componentes do óleo cru, composto por hidrocarbonetos e impurezas, devido à ação de temperatura e pressão. O processo está baseado nas diferenças entre os pontos de ebulição dos diversos constituintes do petróleo. Os óleos lubrificantes são derivados da etapa de destilação a vácuo (SPEIGHT, 2008).

2.2 ÓLEOS LUBRIFICANTES

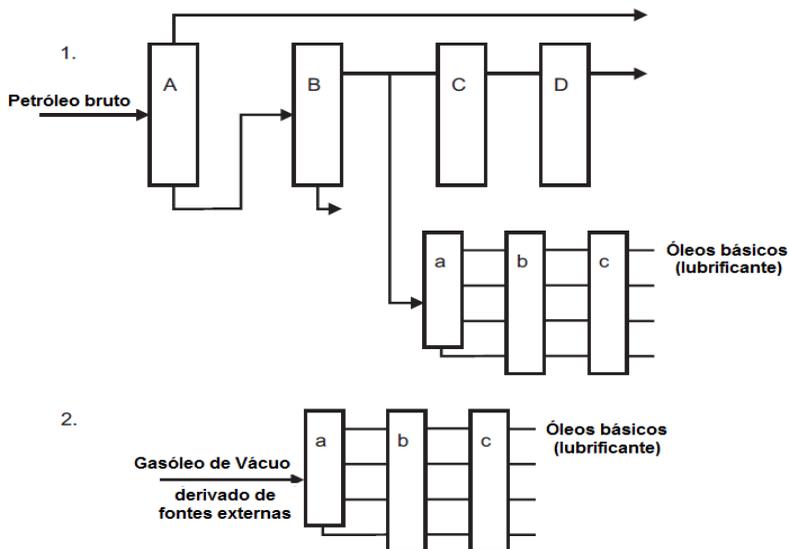
A função mais importante dos lubrificantes é a redução da fricção e do desgaste e em alguns casos, o movimento relativo de duas superfícies de apoio só é possível se um lubrificante está presente. Desta forma, a lubrificação é a utilização de um material para melhorar a suavidade do movimento de uma superfície em relação à outra, e os materiais que são utilizados desta forma são chamados de lubrificantes e podem ser líquidos, sólidos ou gases (MANG; DRESEL, 2007; SPEIGHT, 2002).

Grande parte dos lubrificantes é à base de petróleo, embora os óleos vegetais e gorduras também sejam utilizados. Os óleos lubrificantes são classificados como refinado e sintético, sendo que os óleos refinados são produzidos a partir do processo de refino do petróleo bruto, mais

especificamente derivados da etapa de destilação a vácuo (MANG; DRESEL, 2007).

No processamento do petróleo uma grande quantidade de subprodutos é obtida. Algumas das refinarias possuem unidades especiais para tratamento e processamento destes subprodutos que depois de tratados serão denominados óleos básicos. Refinarias de lubrificantes são divididas em usinas integradas e não integradas, conforme Figura 1.

Figura 1 - Refinarias de lubrificantes



Refinaria de lubrificante Integrado (1) e não integrado (2);

A. destilação atmosférica; B. destilação a vácuo; C, D. processamento de destilados de vácuo. a. vácuo; b, c. Processos de refino de óleo lubrificante.

Fonte: Adaptado de Mang e Dresel, 2007, p. 38.

Refinarias integradas estão ligadas a refinarias de petróleo bruto primária e são alimentados com destilado de vácuo por gasoduto. Refinarias não integradas adquirem o destilado de vácuo no mercado aberto ou compram resíduos atmosféricos e executam seu próprio vácuo destilação (MANG; DRESEL, 2007).

Devido à infinidade de tipos de lubrificantes acabados, adequados a cada tipo de lubrificação, e devido à impossibilidade das refinarias fabricarem cada tipo específico, a solução encontrada foi produzir óleos lubrificantes básicos – naftênicos e parafínicos – de diferentes faixas de

viscosidade. Esses cortes, quando combinados adequadamente entre si, e aditivados, podem cobrir uma vasta gama de aplicações para os óleos lubrificantes acabados (SEQUEIRA, 1994).

Embora os principais componentes de óleos sejam os hidrocarbonetos, características importantes são fornecidas pelos aditivos. Estes são na sua maioria sais de ácidos orgânicos e íons metálicos como o zinco, bário, magnésio ou cálcio (BORIN; POPPI, 2004).

2.2.1 Classificação dos óleos lubrificantes refinados

Dependendo da origem do petróleo é possível obter óleos parafínicos, óleos naftênicos e pequena quantidade de óleos aromáticos. Em geral, têm-se lubrificantes de características parafínicas e naftênicas. Algumas destas características são apresentadas na Tabela 2.

O petróleo de características aromáticas não é indicado para a produção de lubrificantes, segundo Sequeira (1994) a remoção de hidrocarbonetos aromáticos é necessária para melhorar as propriedades lubrificantes.

Tabela 2 - Propriedades características de óleo parafínicos e naftênicos

Óleo Parafínico	Óleo Naftênico
Alto ponto de fluidez	Baixo ponto de fluidez
Alto índice de viscosidade	Baixo índice de viscosidade
Baixo poder de solvência	Alto poder de solvência
Boa resistência à oxidação	Menor resistência à oxidação
Menor resíduo de carbono	Maior resíduo de carbono

Fonte: Adaptado de Hilsdorf *et al.*, 2009, p. 215.

Conforme observa-se na Tabela 2, os óleos de origem parafínica normalmente possuem um alto índice de viscosidade, além de um alto ponto de fluidez e um baixo poder de solvência, quando comparados com óleos naftênicos. São óleos indicados principalmente para a formulação de lubrificantes para trabalhos em condições severas de altas temperaturas e pressões (HILSDORF *et al.*, 2009; THOMAS *et al.*, 2001).

Já os óleos de origem naftênica possuem, como principais características: baixos pontos de fluidez, baixos índices de viscosidade e um elevado poder de solvência. Essas características permitem sua utilização na formulação de óleos de lavagem, óleos para compressores

frigoríficos e óleos para lubrificação em condições de baixas temperaturas (HILSDORF *et al.*, 2009; THOMAS *et al.*, 2001).

2.3 HIDROTRATAMENTO

As frações do petróleo são submetidas ao hidrotreatamento (HDT), este processo é utilizado para remover impurezas tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio, haletos e traços de metais. A operação de hidrotreatamento também melhora a qualidade das frações ao converter as mono e di-olefinas em parafinas, com o propósito de reduzir a formação de goma nos combustíveis (MARINO, 2005).

No hidrotreatamento, o hidrogênio é o agente responsável pela remoção das impurezas, na presença de um catalisador, estabilizando ou eliminando compostos indesejáveis das frações de petróleo. Em geral, grandes quantidades de hidrogênio, sob condições elevadas de pressão e temperatura, entram em contato com catalisadores para que possam ocorrer as reações entre a carga e o gás.

Quanto maior a temperatura e a pressão parcial de hidrogênio e menor a velocidade espacial no reator, maior será a severidade da operação. Os reatores utilizados neste processo, em geral são de leito fixo, com a reposição ou regeneração do catalisador feita após longos períodos de operação.

Segundo Marino (2005), as unidades de hidrotreatamento estão localizadas antes das unidades dos processos nos quais o enxofre e o nitrogênio podem causar efeitos adversos nos catalisadores. Assim, o processo de hidrotreatamento é muito importante na fabricação de óleos lubrificantes de alta qualidade e na especificação de combustíveis, tendo em vista os petróleos com teores de impurezas cada vez maiores e o crescente grau de exigência imposto por legislações.

Dependendo das impurezas presentes na alimentação, as seguintes reações de hidrotreatamento podem ocorrer:

- Remoção de enxofre, chamada de dessulfurização ou hidrodessulfurização (HDS);
- Remoção de nitrogênio, chamada de desnitração ou hidrodessnitrogação (HDN);
- Remoção de compostos organometálicos, conhecida como hidrodessmetalização (HDM);
- Saturação de aromáticos, também conhecida como hidroaromatização (HDA); entre outras.

Devido a atual busca por derivados petroquímicos com teores cada vez mais baixos de impurezas, o hidrotreatamento torna-se muito importante. Em geral, os catalisadores utilizados neste processo são otimizados para o HDS (VÍT; CINIBULK; GULKOVÁ, 2004). No entanto, como os compostos nitrogenados possuem características distintas dos sulfurados, estes catalisadores não costumam ser os melhores para HDN. Por isso, tem-se observado um grande interesse no desenvolvimento de métodos para remover os compostos nitrogenados, em especial nas frações pesadas onde estes estão mais concentrados.

2.4 COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS

O nitrogênio é um elemento presente em diversas frações dos derivados de petróleo, normalmente associado a cadeias carbônicas. Os compostos nitrogenados estão subdivididos em não heterocíclicos, que apresentam o heteroátomo fora da cadeia carbônica circular, e heterocíclicos, que apresentam o heteroátomo inserido na cadeia carbônica circular.

No grupo dos não heterocíclicos, podem-se incluir as aminas alifáticas e anilinas. Já os compostos nitrogenados heterocíclicos são divididos em dois grupos principais: os compostos orgânicos nitrogenados básicos e os não-básicos ou neutros, os básicos são grande parte derivados de piridina e quinolina, enquanto os não-básicos incluem pirróis e indóis, mas são predominantemente derivados de carbazol (BENEDIK *et al.*, 1998).

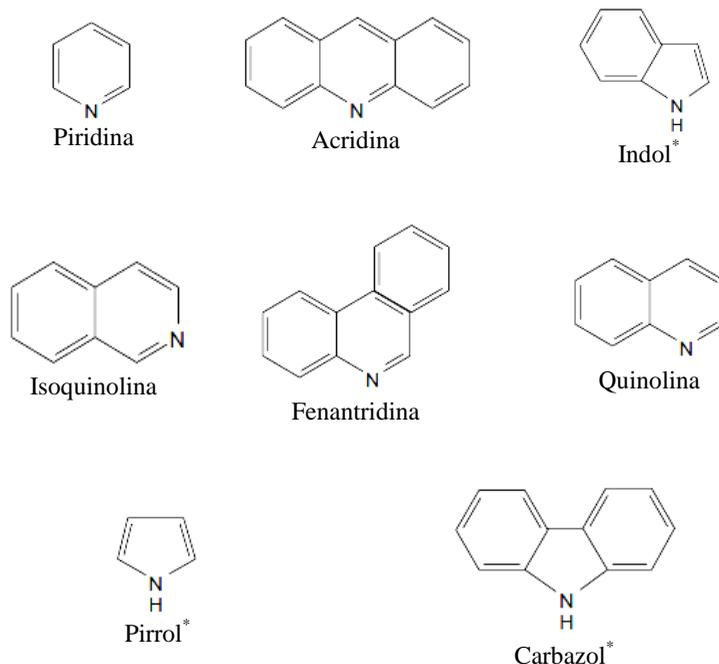
Na composição química do gasóleo, aproximadamente 75 % dos compostos nitrogenados presentes são do tipo não-básico, como o indol e o carbazol. Os 25 % restantes são principalmente compostos do tipo básico, como a quinolina (LAREDO *et al.*, 2013). Na Figura 2, estão representados compostos de nitrogênio heterocíclicos aromáticos básico e não-básicos, comumente encontrados em derivados petroquímicos.

A diferença entre os compostos nitrogenados básicos e não-básicos está relacionada à configuração eletrônica de suas estruturas moleculares. Ambos os grupos são heterocíclicos aromáticos e/ou poliaromáticos contendo o heteroátomo de nitrogênio.

Os compostos nitrogenados básicos são assim designados, pois apresentam anel piridínico. Neste caso o par de elétrons do nitrogênio não é compartilhado na estrutura, conferindo um caráter básico à molécula. Já os compostos com anel pirrólico apresentam o par de elétrons do nitrogênio participando da nuvem eletrônica do anel,

conferindo um caráter neutro ou não básico à molécula (KATRITZKY, 1985).

Figura 2 - Compostos organonitrogenados



* Espécies não-básicos

Fonte: Adaptado de Benedik *et al.*, 1998.

Em geral, o teor de nitrogenados de uma fração de petróleo cresce com o ponto de ebulição da mesma. No gasóleo típico, nas frações mais leves, onde o teor de nitrogênio é menor, estes compostos apresentam-se predominantemente na forma de heterocíclicos de 1 ou 2 anéis (piridinas, quinolinas). Nas frações mais pesadas, concentra-se a maior parte do nitrogênio, principalmente sob a forma de compostos policíclicos (carbazol, acridinas, indol) (CONCEIÇÃO *et al.*, 2004).

A remoção dos compostos nitrogenados, presentes nos derivados fósseis, é importante por causa da contribuição destes contaminantes na formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) e, conseqüentemente, a poluição do ar e chuva ácida. Além disso, estes contaminantes também

contribuem para a intoxicação dos catalisadores durante o processo de refino do petróleo bruto (BENEDIK *et al.*, 1998).

2.4.1 Efeito inibidor dos compostos nitrogenados

Normalmente, as substâncias orgânicas nitrogenadas aparecem em menor proporção quando comparadas às sulfuradas. Entretanto, elas são responsáveis pelo envenenamento de catalisadores, além de propiciarem a inibição competitiva, uma vez que os compostos nitrogenados competem com os sulfurados pelos mesmos sítios ativos durante o processo de hidrodessulfurização (BENEDIK *et al.*, 1998; GARCÍA-GUTIÉRREZ *et al.*, 2014; LAREDO *et al.*, 2013).

O efeito inibitório dos compostos nitrogenados básicos é descrito como sendo mais importante nas reações de HDS em comparação aos não-básicos (LAREDO; MONTESINOS; DE LOS REYES, 2004). No entanto, mais de 70% dos compostos nitrogenados presentes nas frações de alimentação do HDS são de nitrogenados não-básicos, além disso estes compostos podem ser convertidos em compostos básicos após serem parcialmente hidrogenados, elevando os efeitos inibitórios na HDS (XIANG *et al.*, 2008).

De acordo com estudos realizados por Ishihara *et al.* (2005) a atividade de desnitrogenação dos compostos de nitrogênio diminuiu na ordem de indole > quinolina > acridina > carbazol, mostrando que, dentre os compostos estudados, o carbazol é o mais difícil de remover por oxidação.

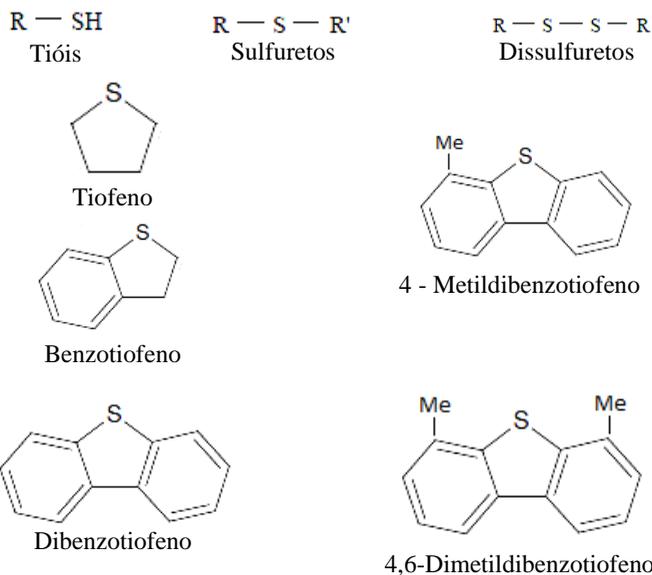
Segundo Liu e Ng (2010), compostos heterocíclicos de nitrogênio como a quinolina e o carbazol, têm um forte efeito inibidor sobre a hidrodessulfurização de DBT e 4,6-DMDBT. Mesmo em pequenas quantidades, os compostos de nitrogênio causam um importante efeito inibidor no processo de HDS (GARCÍA-GUTIÉRREZ *et al.*, 2014).

2.5 COMPOSTOS ORGÂNICOS SULFURADOS

O enxofre é o terceiro átomo mais abundante no petróleo, aparecendo sob diversas formas. Em sua maioria os átomos de enxofre do petróleo também estão associados a uma cadeia carbônica, caracterizando a presença de compostos organosulfurados. (SPEIGHT, 2000; THOMAS *et al.*, 2001).

De acordo com Speigth (2000) o enxofre é uma substância presente nos principais combustíveis líquidos derivados do petróleo, como pode ser observado na Figura 3. Segundo Thomas *et al.* (2001), as frações do petróleo, de ponto de ebulição mais elevado, contêm relativamente mais enxofre e estes compostos são de massa molar mais elevada. Desta forma, nos lubrificantes por serem extraídos da etapa de destilação a vácuo, a concentração de compostos sulfurados, em geral, é maior do que nos destilados mais leves.

Figura 3 – Estrutura molecular de compostos organosulfurados



Fonte: Nist, 2014.

O processo de HDS é eficiente na remoção de sulfuretos, dissulfuretos e tióis, mas menos eficaz para tiofenos e seus derivados. Assim, os compostos de enxofre que permanecem nos combustíveis, lubrificantes e demais derivados de petróleo são, principalmente, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, e os seus derivados alquilados (YANG, 2003).

Geralmente, a gasolina contém os sulfuretos, dissulfuretos, tiofeno, derivados alquilados de tiofeno e benzotiofeno, enquanto os compostos de enxofre no gasóleo compreendem principalmente de benzotiofenos, dibenzotiofeno alquilados e seus derivados alquilados (PATIL *et al.*, 2014).

Com relação à reatividade dos compostos de enxofre, esta depende da estrutura e do local onde se localiza o átomo do enxofre. Compostos com anéis de tiofeno predominam sobre as frações do petróleo mais pesadas, tais como as frações: diesel e gasóleo leve e pesado, e são mais difíceis de serem eliminados, comparados com os sulfuretos. O composto mais refratário de enxofre é o 4,6- dimetildibenzotiofeno, devido a seu grande impedimento estérico (YANG, 2003).

Os compostos sulfurados são conhecidos pelos problemas ambientais com os quais estão diretamente relacionados, devido tanto a sua combustão direta como pelo descarte final do derivado de petróleo, estes contaminantes são considerados os principais precursores do óxido de enxofre (SO_x) e estão relacionados com a formação de chuvas ácidas e fenômenos como o “*smog fotoquímico*”.

Com relação aos óleos lubrificantes, a remoção dos compostos sulfurados é de extrema importância, pois estes compostos causam problemas de corrosão nos motores e peças automotivas, bem como em equipamentos industriais (TELLES, 2003).

Estudos sobre processos de adsorção para remoção de compostos sulfurados em derivados de petróleo constituem um tema de grande relevância, principalmente devido a atual busca por derivados petroquímicos com teores cada vez mais baixos de enxofre (ULSD).

Adsorventes comerciais como o carvão ativado, a alumina ativada e as zeólitas têm sido estudados para remoção de enxofre (YANG, 2003). Wen *et al.* (2010) estudaram a adsorção de compostos heterocíclicos de enxofre e nitrogênio por carvão ativado usando combustíveis modelos de diesel, óleos de reciclo leves e de óleo de xisto.

2.6 ADSORÇÃO

Vários fenômenos que agora são associados com adsorção são conhecidos desde a antiguidade. As propriedades adsorventes de materiais como argila, areia e carvão de madeira eram utilizadas pelos antigos egípcios, gregos e romanos em aplicações para dessalinização da água e a clarificação de gordura e óleo.

Com o avanço da ciência da superfície, foram observados fatos importantes, mostrando que a adsorção envolve a adsorção física e a adsorção química e que depende da molécula adsorvida, da geometria e da forma como é adsorvida (SCHMAL, 2011).

Alguns dos principais termos e propriedades associadas à adsorção são definidos na Tabela 3.

Tabela 3 - Definições associadas à adsorção

Termo	Definição
Adsorção	Enriquecimento de um ou mais componentes na camada interface
Adsorbato	Substância no estado adsorvido
Adsorvente	Material sólido onde ocorre a adsorção
Quimissorção	Adsorção que envolve ligação química
Fisissorção	Adsorção que envolve ligação física
Capacidade de monocamada	Quantidade quimissorvida requerida para ocupar todos os sítios da superfície ou quantidade adsorvida fisissorvida requerida para recobrir a superfície.
Cobertura superficial	Razão entre a quantidade da substância adsorvida e capacidade de monocamada.

Fonte: Rouquerol *et al.*, 2014, p. 6.

Para Rouquerol *et al.* (2014), a adsorção é definida como o enriquecimento de material ou aumento na densidade em uma interface.

A adsorção é classificada em quimissorção e fisissorção. Diz-se que a adsorção é física quando envolve forças de Van der Waals e não ocorre alteração química das moléculas adsorvidas, o calor de adsorção é pequeno. Já na adsorção química envolve a formação de ligações químicas e o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação (SCHMAL, 2011). Características distintivas importantes relacionadas à adsorção física e adsorção química são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Comparação entre adsorção física e química

Características	Fisissorção	Quimissorção
Tipo do sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do gás
Tipo de gás	Ocorre com todos os gases	Depende do sólido
Temperatura	Próximo à temperatura de ebulição do gás	Muito acima da temperatura de ebulição
Cobertura	Geralmente multicamada	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Geralmente irreversível
Energia de ativação	Nula	Maior que zero
Calor de adsorção	Baixo (-0,5 a 5 Kcal/mol)	Alto (-10 a -100 Kcal/mol)

Fonte: Schmal, 2011, p. 53.

2.6.1 Adsorventes

Os adsorventes são substâncias porosas que para uma dada massa, possuem uma elevada área superficial. Em geral, adsorventes empregados em processos adsorptivos são sólidos porosos cujas propriedades superficiais e texturais contribuem no desempenho cinético e de equilíbrio de adsorção. Para isso, o adsorvente deve possuir elevada área superficial, elevado volume de microporos e uma quantidade satisfatória de meso e macroporos a fim de facilitar o processo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

2.6.1.1 Carvão Ativado

Carvão ativado, no seu sentido mais amplo, é um termo que inclui uma vasta gama de materiais carbonáceos amorfos que exibem um elevado grau de porosidade e uma grande área superficial. A sua preparação envolve dois passos principais: a carbonização, também conhecida como gaseificação ou pirólise da matéria-prima carbonosa a temperaturas inferiores a 800 °C em uma atmosfera inerte e a ativação do produto carbonizado (BANSAL; GOYAL, 2005).

A ativação do carvão pode ser feita com vapor ou gás carbônico, sob elevada temperatura e tem por objetivo remover algum resíduo proveniente da carbonização desobstruindo os poros do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Todo o material carbonoso pode ser convertido em carvão ativado. Exemplos disso são carvões ativados derivados de madeira, carvão mineral, coque de petróleo, ossos, casca de coco e caroço de frutas, entre outros. As propriedades do produto final serão diferentes, dependendo da natureza da matéria-prima utilizada, a natureza do agente de ativação, e as condições da carbonização e ativação (BANSAL; GOYAL, 2005; RUTHVEN, 1984).

De acordo com Wen *et al.* (2010), o carvão ativado é eficiente para remoção de compostos heterocíclicos de enxofre e nitrogênio. No entanto, estudos comprovam que os compostos organosulfurados e organonitrogenados refratários competem pelos sítios catalíticos (LAREDO *et al.*, 2013).

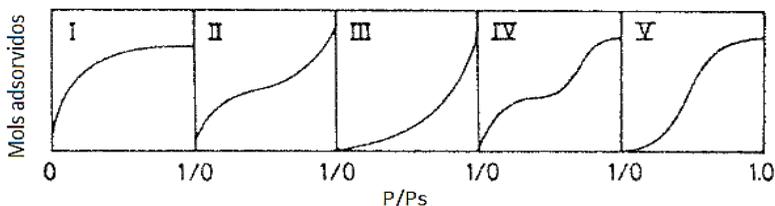
Segundo Bamufleh (2009), o mecanismo de adsorção do dibenzotiofeno no carvão ativado se baseia na hipótese de que uma forte interação ocorre entre o enxofre elementar, presente no composto, e os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. Já o carbazol adsorve

fortemente nos sítios de hidrogenação do catalisador, provavelmente através da adsorção π do anel aromático, resultando na inibição da HDS do dibenzotiofeno (LIU; NG, 2010).

2.6.2 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração de adsorbato na fase fluida e a concentração de adsorbato nas partículas de adsorbente a uma dada temperatura (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). O estudo do equilíbrio é muito importante para aferir se o processo adsorptivo é favorável à remoção de contaminantes da fase fluida. A primeira tentativa sistemática de interpretar isotermas de adsorção de equilíbrio gás-sólido foi introduzida por Brunauer *et al.* em 1940 e conforme a classificação proposta por estes autores o processo de adsorção física pode ser dividido em cinco tipos, a Figura 4 apresenta estas cinco categorias (RUTHVEN, 1984).

Figura 4 - Classificação das isotermas segundo Brunauer *et al.* 1940.

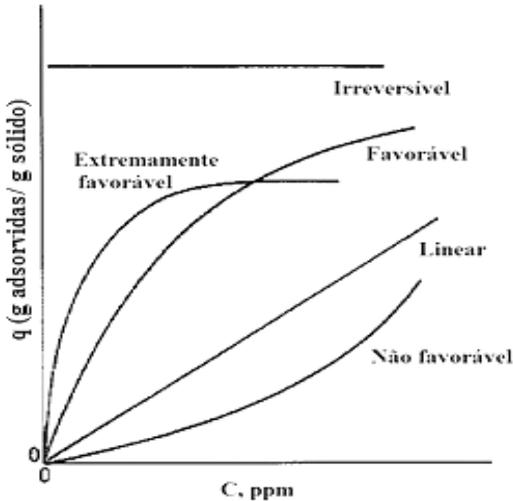


Fonte: Ruthven, 1984, p. 49.

Para a Figura 4, Ruthven (1984) descreve que isotermas do tipo I ocorrem para adsorventes microporosos, em que o tamanho de poro não é muito maior que o diâmetro molecular da molécula de adsorbato. Isto porque tais adsorventes possuem um limite de saturação que corresponde ao completo preenchimento dos microporos. Isotermas do tipo II e III são geralmente observadas apenas em adsorventes com uma ampla gama de tamanhos de poros. A formação de duas camadas sobre a superfície plana ou na parede de um poro, muito mais larga do que o diâmetro molecular do adsorbato, sugerem uma isoterma de tipo IV. Ocasionalmente, se os efeitos da atração intermolecular são grandes uma isoterma do tipo V é observada.

Algumas formas típicas de isotermas são apresentadas na Figura 5, onde estas isotermas são classificadas em: favorável, extremamente favorável, não favorável, linear e irreversível.

Figura 5 - Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: McCabe; Smith e Harriott, 1993, p. 814.

2.6.2.1 Isoterma de Langmuir

O primeiro modelo teórico procurando interpretar os fenômenos de adsorção foi proposto por Irving Langmuir em 1916 (SCHMAL, 2011). Para este modelo foram admitidas as seguintes hipóteses:

- A superfície do sólido contém um número definido de sítios para a adsorção;
- Cada sítio pode adsorver somente uma molécula de adsorbato;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- No equilíbrio, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção;

O modelo de Langmuir mono e multicomponente são representados pelas correlações representadas nas Equações 1 e 2 respectivamente.

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde: q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida; C_e é a concentração de adsorbato no equilíbrio na fase líquida; q_m é um parâmetro que representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir.

$$q_{e_i} = q_{m,i} \frac{K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{i=1}^j K_{L,i} C_{e,i}} \quad (2)$$

Onde: $q_{m,i}$ é a capacidade de saturação aparente do adsorvente; $K_{L,i}$ é a constante de Langmuir obtida pelo sistema monocomponente; $q_{e,i}$ é a quantidade de adsorbato do componente i retida no adsorvente quando o equilíbrio é alcançado; $C_{e,i}$ é a concentração do componente i no equilíbrio e j corresponde ao número de componentes.

2.6.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica utilizada para descrever o equilíbrio de processos adsorptivos monocomponente (SCHMAL, 2011).

$$q_e = K_F (C_e^{1/n}) \quad (3)$$

Onde: q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida; C_e é a concentração de adsorbato no equilíbrio na fase líquida; K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich e n é a constante empírica referente à intensidade de adsorção.

O expoente “ n ” fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “ n ” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favorável.

A isoterma de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente com o grau de cobertura, o que a diferencia da equação de Langmuir (SCHMAL, 2011).

2.6.2.3 Isoterma de Langmuir – Freundlich

Devido ao êxito limitado do modelo de Langmuir na previsão de equilíbrio em misturas, autores têm modificado as equações pela introdução de uma expressão da lei de potência na forma da isoterma de

Freundlich (RUTHVEN, 1984). Assim, a isoterma de Langmuir – Freundlich, para componentes puros é descrita conforme a Equação 4.

$$q_e = q_m \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (4)$$

Onde: q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida; C_e é a concentração de adsorbato no equilíbrio na fase líquida; q_m é um parâmetro que representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e K_{LF} é a constante de afinidade de adsorção.

2.6.3 Cinética de adsorção

A determinação de como a taxa de adsorção depende da concentração do adsorbato na solução e como a taxa é afetada pela capacidade de adsorção ou pela característica do adsorvente em termos cinéticos se faz importante. Para tal, diversos modelos podem ser utilizados para expressar esse comportamento. Na sequência serão apresentados os modelos de pseudo-primeira ordem (Lagergren) e pseudo-segunda ordem.

2.6.3.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

A correlação proposta Lagergren em 1898 permite representar os dados experimentais da velocidade de adsorção de um composto a partir da fase fluida até a fase sólida, conforme Equação 5.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

Onde: q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio; q_t é a quantidade de adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente em qualquer tempo t e k_1 é a velocidade específica ou taxa constante de adsorção de pseudo-primeira ordem.

2.6.3.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem correlaciona os dados experimentais ao longo de um grande período de tempo (HO; MCKAY, 1999). Neste modelo, assume-se que a capacidade de adsorção é

proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente e a lei de velocidade é descrita segundo a Equação 6.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Onde: q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio; q_t é a quantidade de adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente em qualquer tempo t e k_2 é a velocidade específica ou taxa constante de adsorção de pseudo-segunda ordem.

2.7 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA

Os contaminantes orgânicos nitrogenados e sulfurados são indesejáveis na composição dos óleos lubrificantes por causarem problemas de corrosão nos motores e peças automotivas e industriais, por contaminarem os catalisadores nos processos de refino, além de serem considerados os principais precursores de poluentes atmosféricos gasosos (BENEDIK *et al.*, 1998; TELLES, 2003).

Os óleos básicos que compõem os óleos lubrificantes são frações mais pesadas que os combustíveis, derivados do petróleo. Desta forma possuem um teor de compostos sulfurados e nitrogenados maior. Tradicionalmente, o processo mais difundido para a remoção desses contaminantes das correntes de petróleo é o hidrotreatamento, mas as concentrações elevadas de compostos nitrogenados e sulfurados implicam condições de operação mais severas que aumentam os custos do processo.

A remoção desses compostos por meio de processo adsorptivo em carvão ativado, associado ao processo tradicional, é uma alternativa promissora e favorável, principalmente do ponto de vista econômico e operacional, uma vez que ocorre em temperaturas e pressões baixas, muitas vezes em condições ambiente. A dessulfurização e a desnitração por adsorção já é bastante explorada para os destilados leves que originam combustíveis, como a gasolina e o diesel.

O estudo apresentado por Lee, Ryu e Min (2003) aborda o desenvolvimento de uma tecnologia para o tratamento prévio de destilados médios de petróleo, para produção de diesel com baixo teor de enxofre, através da remoção por meio de adsorção, de compostos nitrogenados presentes nestas frações. Após a adsorção de compostos

nitrogenados a fração é submetida ao HDS, que apresenta uma significativa melhora.

Estudo realizado por Kim *et al.* (2006), avaliou a dessulfurização e desnitração adsorviva utilizando um combustível diesel modelo, que continha compostos de enxofre e nitrogênio, por meio de três adsorventes (carvão ativado, alumina ativada e adsorventes à base de níquel) em um sistema de adsorção de leito fixo. Este estudo revelou que o carvão ativado apresentava maior capacidade de adsorção e seletividade para ambos os compostos de enxofre e nitrogênio, em comparação com os demais adsorventes estudados.

O carvão ativado modificado foi estudado para a remoção de compostos de nitrogênio presentes no diesel. Os resultados deste estudo indicaram que o material modificado com ferro tem uma alta capacidade de adsorção dos compostos de nitrogênio em comparação ao carvão ativado original (ARCIBAR-OROZCO; RANGEL-MENDEZ, 2013).

Wen *et al.* (2010) estudaram a adsorção de compostos heterocíclicos de enxofre e nitrogênio por carvão ativado usando combustíveis modelos de diesel, óleos de ciclo leve e de óleo de xisto. Neste estudo observou-se um aumento da capacidade de adsorção do composto de enxofre (DBT) com o aumento na temperatura.

Bamufleh (2009) também estudou a dessulfurização adsorviva de um combustível diesel modelo, utilizando como adsorvente carvão ativado granulado de origem mineral. Estudos com combustível diesel real que objetivaram avaliar os efeitos da presença de compostos aromáticos na adsorção de espécies de enxofre foram realizados por Fallah *et al.* (2014).

Moreira (2010) estudou a adsorção de compostos orgânicos sulfurados em destilados pesados naftênicos industriais e sintéticos, utilizando carvão ativado como adsorvente. As influências da temperatura, e da presença de inibidores, dentre eles compostos nitrogenados, foram avaliadas. Os resultados encontrados mostraram que, a presença de moléculas de outras classes orgânicas, atuando como inibidores, desfavoreceram o fenômeno adsorvivo dos compostos sulfurados sobre o carvão ativado. Já o aumento da temperatura favoreceu a adsorção dos compostos sulfurados dos destilados de petróleo, devido a uma possível resistência difusional de acesso aos sítios ativos do carvão, a qual diminuiu com o aumento da temperatura.

Ressalta-se que para os destilados de petróleo mais pesados, que originam óleos lubrificantes, ainda existem poucos estudos relacionados à aplicação de processos adsorvivos para desnitração e dessulfurização. Esta carência de estudos na área justifica a importância

do desenvolvimento do presente estudo. Neste contexto, o tema deste trabalho apresentará a adsorção como uma alternativa para remoção de compostos nitrogenados, bem como o estudo de um composto multicomponente (compostos nitrogenados e sulfurados).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

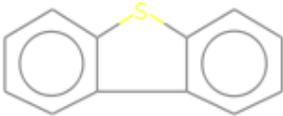
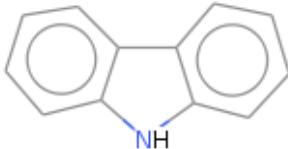
Neste capítulo são apresentados todos os materiais utilizados no estudo, bem como todas as metodologias empregadas na realização dos experimentos termodinâmicos, o levantamento de parâmetros cinéticos em batelada, como também o procedimento de regeneração do adsorvente utilizado. Encontra-se também neste capítulo a metodologia para caracterização do adsorvente e a validação da metodologia para a quantificação de compostos sulfurados e nitrogenados.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Adsorbatos

Os adsorbatos utilizados nesse estudo, para representar os contaminantes sulfurados e nitrogenados, foram os compostos orgânicos dibenzotiofeno (DBT) com pureza de 98 % e carbazol (CBZ) com pureza de 96 %, das marcas Sigma Aldrich e Acros Organics respectivamente, apresentados na Tabela 5. A escolha destes compostos para representar os contaminantes sulfurados e nitrogenados no óleo lubrificante se deu devido à presença destes nas correntes reais de gásóleo e óleo básico naftênico (BENEDIK *et al.*, 1998; CONCEIÇÃO *et al.*, 2004; PATIL *et al.*, 2014).

Tabela 5 - Propriedades físicas e químicas dos contaminantes

Estrutura molecular	Propriedades
<p>DBT</p>  <p>dibenzotiofeno</p>	<p>Fórmula molecular: C₁₂H₈S Massa molar: 184,25 (g/mol) Ponto de ebulição: 332-333 (°C) Número de registo CAS: 132-65-0</p>
<p>CBZ</p>  <p>carbazol</p>	<p>Fórmula molecular: C₁₂H₉N Massa molar: 167,21 (g/mol) Ponto de ebulição: 354,69 (°C) Número de registo CAS: 86-74-8</p>

Fonte: NIST, 2014.

3.1.2 Solventes

Os solventes utilizados em diluições foram hexano e piridina, ambos da marca Sigma Aldrich. Utilizados para diluir as amostras para leitura no Cromatógrafo gasoso, conforme será descrito mais a diante.

O solvente utilizado para representar os óleos lubrificantes naftênicos, foi o decahidronaftaleno (DHN) mistura de cis e trans, da marca Sigma Aldrich. Este solvente possui propriedades físicas e químicas semelhantes a dos óleos naftênicos e também está presente no óleo comercial. Assim, esse composto é denominado de óleo lubrificante naftênico sintético e suas propriedades podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades físicas e químicas do solvente

Estrutura molecular	Propriedades
DHN  decahidronaftaleno	Fórmula molecular: C ₁₀ H ₁₈ Massa molar: 138,25 (g/mol) Ponto de ebulição: 185-195 (°C) Viscosidade a 25 °C: 1,825 (cP) Número de registo CAS: 91-17-8

Fonte: NIST, 2014.

3.1.3 Adsorventes

Os adsorventes utilizados no estudo foram carvões ativados, fornecidos pelas empresas FBC (Fábrica Brasileira de Catalisadores) e Alphacarbo, de origem vegetal e mineral respectivamente. Trata-se do carvão de casca de coco (CAC) e do carvão betuminoso (CAB). Ambos são carvões ativados comerciais, cuja ativação ocorre em temperaturas elevadas.

O carvão ativado recebido pelas empresas foi lavado para remoção de possíveis sujidades e posteriormente seco em estufa a 105 °C por 24 h, conforme NBR 6923 e 8292.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Validação da metodologia

O método de análise química utilizado para a identificação do carbazol e do dibenzotiofeno presente no óleo lubrificante sintético foi a cromatografia gasosa. A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada fase estacionária, e a outra, um fluido que percola através dela sendo, por isto, denominada fase móvel (LANÇAS, 1993).

O equipamento utilizado foi o cromatógrafo gasoso, marca Shimadzu, modelo GC-17A com detector de ionização de chama FID. Foi empregada uma coluna DB-5, marca J&W Scientific, ref. 122-5032. O Cromatógrafo gasoso é acoplado a um injetor automático de amostra, modelo Injetor AOC-5000, marca Shimadzu. As condições que garantiram uma ótima separação dos compostos de interesse foram:

- Coluna: DB-5, 30m x 0,25mm, filme 0,25 μ m;
- Forno: 50 °C para 250 °C a 8 °C/min;
- Tempo total de corrida: 25 min;
- Detector: FID, 300 °C;
- Injetor: 2 μ L, splitless 250 °C;
- Gás de arraste: Nitrogênio;
- Gás combustível: Hidrogênio;
- Gás comburente: Ar sintético.

Para melhorar a precisão, no caso do CBZ, devido a sua baixa concentração nas amostras, foi adicionado às amostras, em todas as análises de carbazol, alíquotas de 20 μ L de uma solução de Carbazol em piridina de concentração conhecida, aqui chamada de aditivo e, por balanço de massa, obteve-se a concentração inicial das amostras.

Para melhor precisão na cromatografia gasosa, foi utilizado o método do padrão interno, sendo o tetrahidronaftaleno (THN) o padrão interno (PI) escolhido. Preparou-se uma solução de hexano com 35 ppm de THN. Foram adicionadas em todas as amostras, antes da leitura no cromatógrafo gasoso, alíquotas de 960 μ L da solução de hexano e THF.

Com esta metodologia são minimizadas as incertezas obtidas na injeção da amostra devido às pequenas quantidades de amostras utilizadas. Na padronização interna uma quantidade conhecida de padrão interno é introduzida na amostra, e a razão entre as áreas do pico

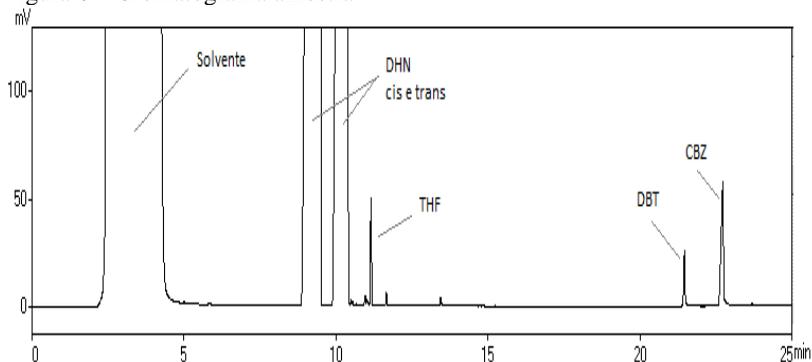
do analito e do padrão interno funcionam como parâmetro analítico. (LANÇAS, 1993).

Na escolha de um composto como padrão interno deve-se fazer as seguintes observações (LANÇAS, 1993; MCNAIR; MILLER, 2009):

- O padrão interno deve ser altamente puro, não reagir com nenhum dos componentes da amostra e ser quimicamente similar ao analito de interesse;
- Pico referente ao padrão bem resolvido dos demais picos dos componentes da amostra;
- Pico do padrão interno deve eluir próximo ao sinal do analito.

Também se optou em fazer a análise em repetições para mensurar o erro devido à diluição da amostra e com isso diminuir o erro global da análise. Para as condições cromatográficas descritas anteriormente, os tempos de retenção do CBZ, DBT e THN foram respectivamente: 22,73 min, 21,54 min e 11,21 min, onde o cromatograma referente a essa análise é mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Cromatograma amostra



A metodologia analítica para uso na pesquisa deve ser validada para garantir seu desempenho dentro das condições metroológicas requeridas nas análises para as quais foram desenvolvidas. Os parâmetros analíticos normalmente encontrados para validação de métodos cromatográficos são: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação (INMETRO, 2007). A metodologia utilizada nesse estudo para análise do CBZ e do DBT foi validada seguindo estes parâmetros, conforme descritos a seguir.

3.2.1.1 Seletividade

Uma amostra, de maneira geral, consiste dos analitos a serem medidos e da matriz que podem ter algum efeito na medição, mas que não se quer quantificar (INMETRO, 2007). Assim, a seletividade de um método instrumental de separação é a capacidade de avaliar, de forma inequívoca, as substâncias em exame na presença de componentes que podem interferir na determinação em uma amostra complexa (RIBANI *et al.*, 2004).

Uma maneira de avaliar-se a seletividade é comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com esta substância (RIBANI *et al.*, 2004). Neste trabalho uma amostra contendo a matriz (óleo, solvente), os analitos (CBZ, DBT) e o padrão interno (THN) foi injetada no Cromatógrafo gasoso e comparada com uma amostra da matriz, visando a observação de possíveis interferentes nos tempos de retenção característicos dos compostos estudados, bem como a separação e resolução dos picos.

3.2.1.2 Linearidade

A linearidade pode ser definida como a capacidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração (INMETRO, 2007).

A linearidade foi analisada através da construção de curvas analíticas, obtida por repetições, através da diluição de uma solução de CBZ e de DBT. Para os dois compostos estudados foram gerados gráficos de concentração versus razão (razão entre a área do pico do analito e a área do pico do PI), verificando-se até qual concentração a linearidade da curva era observada. A faixa de trabalho será no intervalo em que a curva analítica se apresentar linear. Também foi avaliado o ruído experimental, calculado por meio do coeficiente intersecção da curva analítica \pm variância na origem e associada ao equilíbrio.

3.2.1.3 Exatidão

Segundo descrito pelo Inmetro (2007), a exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. Os

processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, entre outros: uso de materiais de referência, participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação.

A exatidão do método será obtida através de ensaios de recuperação de três níveis de concentração diferentes com repetições de cada nível. A recuperação está relacionada com a exatidão, pois reflete a quantidade de determinado analito, recuperado no processo, em relação à quantidade real presente na amostra.

3.2.1.4 Precisão

De acordo com Inmetro (2007), a precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, em condições definidas.

A precisão do método foi estudada por meio de ensaios de repetições que expressam a precisão nas mesmas condições de operação (equipamento, analista, reagentes). A precisão será avaliada para todos os pontos da curva de calibração. O cálculo do desvio padrão relativo (RSD), também conhecida como coeficiente de variação (CV), é expresso pela Equação 7.

$$CV (\%) = \frac{DP}{CMD} \cdot 100 \quad (7)$$

Onde: *DP* é o desvio padrão e *CMD* é a concentração média da triplicata de cada ponto da curva de calibração.

3.2.1.5 Limite de detecção e quantificação

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito é importante saber qual o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método. Assim, define-se como limite de detecção (LD) a menor quantidade de um dado elemento que pode ser identificado, sob determinadas condições experimentais. E como limite de quantificação (LQ) a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão (INMETRO, 2007).

No caso de métodos instrumentais, como o CG, a estimativa do limite de detecção (LD) pode ser obtido por meio da Equação 8 e o limite de quantificação (LQ) pela Equação 9 (ANVISA, 2003).

$$LD = 3 \frac{s}{S} \quad (8)$$

$$LQ = 10 \frac{s}{S} \quad (9)$$

Onde s a estimativa do desvio padrão do intercepto com o eixo Y das três curvas analíticas iniciais construídas e S é a média dos coeficientes de inclinação das três curvas.

3.2.2 Caracterização do adsorvente

3.2.2.1 Tamanho de partícula

A determinação do tamanho da partícula foi realizada através da análise granulométrica, colocando-se uma massa de carvão em peneiras com abertura padrão Mesh Tyler, as quais são mecanicamente agitadas, conforme Figura 7. A granulometria, usada no estudo, estava compreendida na faixa de Mesh Tyler 20 a 30.

Figura 7 – Conjunto agitador e peneiras



3.2.2.2 Área superficial e volume de microporos

Para a análise da área superficial e do volume de microporos, utilizou-se o equipamento Quantachrome Autosorb-1C, da Central Analítica da UFSC.

Este equipamento baseia-se na determinação da quantidade de nitrogênio gasoso necessário para formar uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. Depois de adquirida, utiliza-se a isoterma de adsorção B.E.T. criada por Brunauer, Emmett e Teller em 1938, para se determinar a área superficial do adsorvente. O equipamento também permite calcular o volume e o tamanho médio dos poros.

3.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução, mostrando o formato de partículas diversas. A morfologia do carvão foi avaliada mediante a utilização do microscópio eletrônico de varredura, modelo JSM-6390LV, marca JEOL, do laboratório de Microscopia Eletrônica da UFSC.

3.2.2.4 Teor de Umidade, Material Volátil, Cinzas e Carbono Fixo

Os experimentos, para a determinação de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo do carvão ativado foram realizados seguindo-se as normas NBR 8293, 8290, 8289 e 8299 respectivamente. Os experimentos foram realizados em repetições.

Para estes ensaios foram utilizados cadinhos de porcelana com capacidade de 10 mL e altura inferior a 30 mm, onde as amostras de carvão foram colocadas. Os cadinhos foram previamente calcinados a 450 °C por 30 min para garantir a remoção do material volátil presente.

Para conhecer a umidade presente no carvão, pesou-se em balança analítica 1g de amostra, com precisão de 0,0001 g. Esta quantidade foi colocada na estufa de secagem por 24 h, para garantir a remoção da umidade, que foi determinada por meio da Equação 10.

$$\% \textit{ umidade} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (10)$$

Onde: m_1 é a massa do cadinho vazio, m_2 é a massa do cadinho com amostra e m_3 é a massa do cadinho com amostra seca.

Então, a amostra já isenta de umidade foi levada ao forno mufla com temperatura controlável de 950 °C por 7 min, de modo a permitir a saída dos sólidos voláteis. Após esse tempo, o carvão foi resfriado a temperatura ambiente, em dessecador, para evitar receber umidade, e pesado. Por meio da subtração das massas, obteve-se a quantidade de material volátil, conforme Equação 11.

$$\% \text{ material volátil} = \frac{m_4 - m_5}{m_4} \cdot 100 \quad (11)$$

Onde m_4 é massa da amostra e m_5 a massa do resíduo após aquecimento.

Na sequência, a mesma amostra foi retornada à mufla, o forno mufla foi ajustado para a temperatura de 775 °C, após atingir esta temperatura a amostra permaneceu por 1h 30min. Após este tempo, as amostras foram retiradas e foi verificado se houve combustão completa. As cinzas resultantes da combustão foram resfriadas até a temperatura ambiente em dessecador e pesadas. Com a subtração das massas pôde-se calcular o teor de cinzas.

$$\% \text{ cinzas} = \frac{m_6}{m_4} \cdot 100 \quad (12)$$

Onde m_4 é a massa da amostra e m_6 a massa do resíduo após a queima.

Para a determinação do teor de carbono fixo depende-se das análises de cinzas e de matéria volátil, conforme Equação 13.

$$\% \text{ carbono fixo} = 100 - (\% \text{ material voláteis} + \% \text{ cinzas}) \quad (13)$$

3.2.3 Determinação da cinética e das isotermas

Os experimentos de adsorção em batelada, para determinação do tempo de equilíbrio cinético, bem como das isotermas de adsorção foram realizadas no LABSIN/LABMASSA da UFSC. Ambos foram

realizados em uma incubadora com agitação orbital e controle de temperatura, da marca Tecnal, modelo TE-424.

Foram realizados experimentos para uma solução monocomponente, tendo como contaminante o carbazol, onde se avaliaram diferentes temperaturas de adsorção, bem como dois adsorventes comerciais distintos. Além dos experimentos monocomponente foram realizados experimentos multicomponentes (carbazol e dibenzotiofeno) para avaliar-se a capacidade de adsorção de ambos os contaminantes, além da influência do composto sulfurado na remoção do nitrogenado.

3.2.3.1 Cinética de adsorção

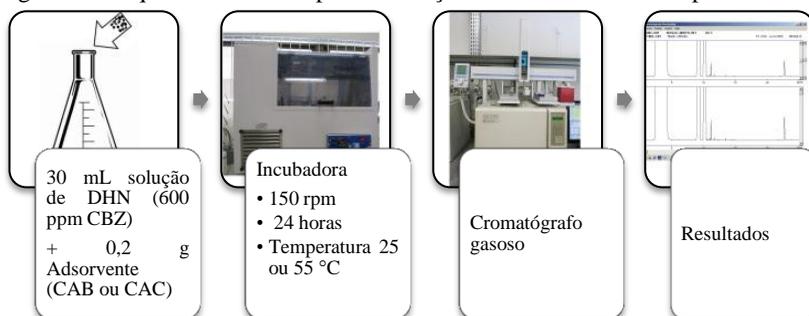
A cinética de adsorção é um procedimento importante para avaliar o tempo necessário para que o adsorvente atinja a completa saturação em uma determinada condição. Para tal, aplicou-se o procedimento do reator em batelada agitado, através do uso de um erlenmeyer agitado orbitalmente e com temperatura controlada. Esse sistema garante um bom contato entre as fases e uma boa condição de isothermicidade no sistema.

Para a realização do estudo de equilíbrio cinético monocomponente (CBZ), preparou-se uma solução de 600 ppm (3,59 mmol/L) de CBZ em óleo lubrificante sintético, devido a esta concentração ser próxima a encontrada nas correntes reais.

Deste óleo lubrificante sintético contaminado com o composto nitrogenado, adicionou-se 30 mL em um erlenmeyer, com capacidade de 125 mL, onde também adicionou-se 0,2 g de adsorvente. O sistema (erlenmeyer contendo óleo lubrificante sintético contaminado + adsorvente) foi levado para a incubadora. O erlenmeyer permaneceu, sob agitação de 150 RPM durante 24 horas, quando se constatou que o sistema atingira o estado de equilíbrio.

Para medir a concentração do contaminante nitrogenado (CBZ) na fase fluida ao longo do tempo, retirou-se alíquotas de 20 μ L, que foram analisadas no cromatógrafo gasoso. Um esquema pode ser observado na Figura 8. Foram realizados experimentos em temperaturas de 25 e 55 °C, tanto para o carvão ativado CAC quanto para o carvão ativado CAB.

Figura 8 – Esquema ilustrativo para realização da cinética monocomponente



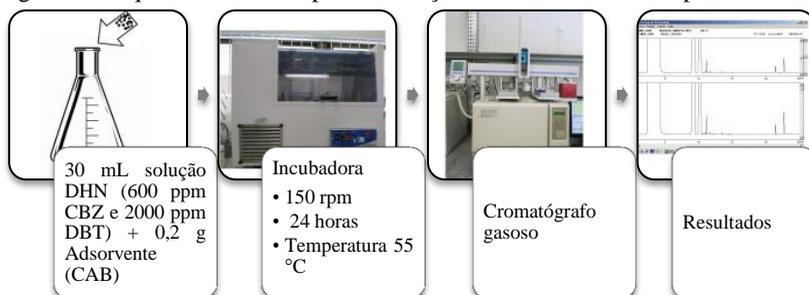
Fonte: Do Autor.

Determinada a curva cinética experimental, ajustaram-se os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

Para o sistema multicomponente (CBZ + DBT), fez-se o mesmo procedimento descrito anteriormente. No entanto, a solução utilizada era composta por 600 ppm (3,59 mmol/L) de CBZ e 2000 ppm (10,85 mmol/L) de DBT em óleo lubrificante sintético, conforme observa-se no esquema da Figura 9. Optou-se por estas concentrações de contaminantes nitrogenados e sulfurados, com intuito de simular as condições reais.

Também foram realizados experimentos com concentrações de 500 ppm de CBZ e 500 ppm de DBT e experimentos com 1000 ppm de CBZ e 1000 ppm de DBT. Os experimentos multicomponentes foram realizados somente para o carvão CAB e na temperatura de 55 °C.

Figura 9 - Esquema ilustrativo para realização da cinética multicomponente



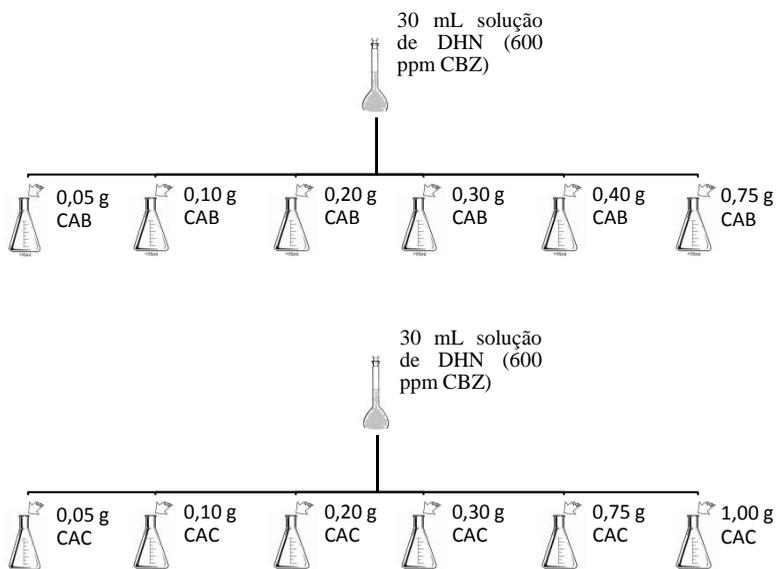
Fonte: Do Autor.

3.2.3.2 Isoterma de adsorção em batelada

Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. Neste trabalho foram realizados ensaios para a obtenção de isotermas de adsorção para o componente nitrogenado (CBZ) para ambos os carvões (CAB e CAC) na temperatura de 55 °C. Também foram realizados experimentos para a obtenção da isoterma de adsorção da solução multicomponente (CBZ e DBT). Para esta isoterma os ensaios foram realizados utilizando o carvão betuminoso (CAB) na temperatura de 55 °C.

Na solução monocomponente preparou-se uma solução de 600 ppm (3,59 mmol/L) de CBZ em DHN, e procedeu-se adicionando 30 mL da solução em erlenmeyer de capacidade 125 mL, com diferentes quantidades de adsorvente, conforme observa-se na Figura 10. Os erlenmeyers foram colocados na incubadora, sob agitação de 150 rpm e temperatura de 55 °C, durante 24 horas.

Figura 10 - Esquema ilustrativo da realização da isoterma monocomponente

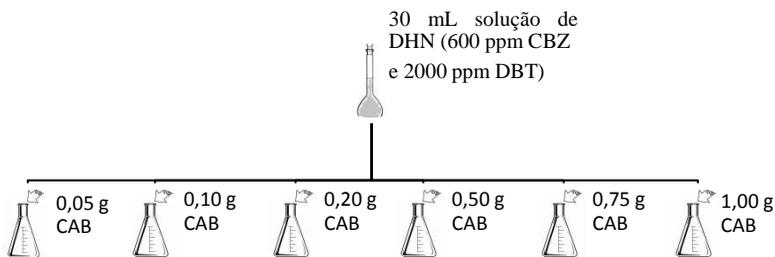


Fonte: Do Autor.

Os modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich foram ajustados aos dados experimentais, a partir dos quais se determinou a capacidade adsorptiva do carvão ativado utilizado.

Para o ensaio multicomponente (CBZ + DBT), preparou-se uma solução de 600 ppm (3,59 mmol/L) de CBZ + 2000 ppm (10,85 mmol/L) DBT em DHN, e procedeu-se adicionando 30 mL da solução em erlenmeyer de capacidade 125 mL, com diferentes quantidades de adsorvente, conforme observa-se na Figura 11. Os erlenmeyers foram colocados na incubadora, sob agitação de 150 rpm e temperatura de 55 °C, durante 24 horas.

Figura 11 - Esquema ilustrativo da realização da isoterma multicomponente



Fonte: Do Autor.

3.2.4 Regeneração e reúso do adsorvente

A capacidade de adsorção diminui conforme o processo de adsorção avança. Desta forma, é necessária a regeneração do adsorvente para permitir o seu reúso. Mendonça (2011) menciona que existem vários processos para regeneração de carvão saturado: dessorção por uma corrente de inerte; dessorção à alta temperatura; remoção por solvente através da extração do adsorbato; remoção por decomposição térmica e remoção por solvente utilizando também ultrassom e temperatura.

Com objetivo de estudar a possibilidade de reúso do adsorvente foram realizados estudos de regeneração por meio de dessorção à alta temperatura. Para realizar este experimento, inicialmente saturaram-se 0,2 g de carvão a 55 °C por 24 horas, utilizando uma solução mãe, conforme apresentado na Tabela 7. Após a saturação, analisou-se a concentração de CBZ e DBT na fase líquida, separou-se o carvão e procedeu-se com a regeneração do adsorvente.

A regeneração foi realizada em uma mufla a 300 °C durante 1 h 30 min conforme Mendonça (2011). Após a primeira saturação, foram realizados mais dois ciclos de saturação e reúso do carvão, um esquema ilustrativo pode ser observado na Figura 12. As análises da concentração de CBZ e DBT na fase líquida permitiram obter a capacidade de adsorção do carvão CAB em cada ciclo e avaliar sua eficiência de regeneração. A eficiência da regeneração de cada ciclo foi calculada segundo a Equação 14.

$$ERC_i (\%) = \frac{CCAAC_i}{CAAV} \cdot 100 \quad (14)$$

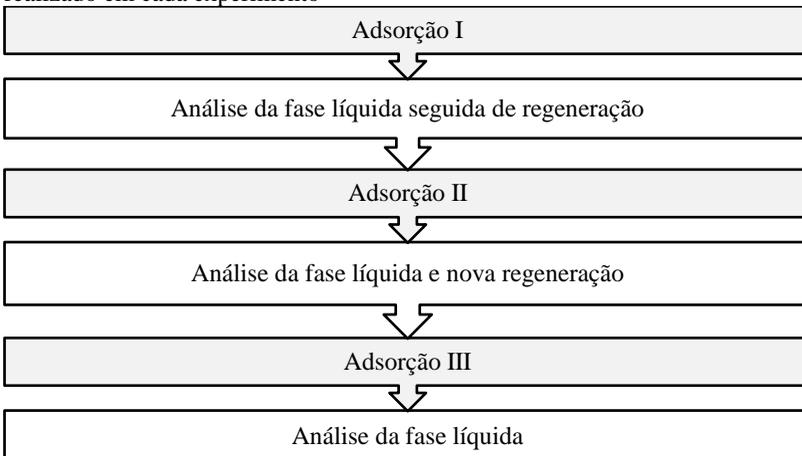
Onde: ERC_i representa a eficiência de regeneração no ciclo i , $CAAC_i$ é a capacidade de adsorção do adsorvente regenerado no Ciclo i e $CAAV$ é a capacidade de adsorção do adsorvente virgem.

Tabela 7 - Ensaio de regeneração do carvão ativado

Experimento	Solução mãe
1	600 ppm CBZ em DHN
2	600 ppm CBZ + 2000 ppm de DBT em DHN
3	1000 ppm CBZ + 1000 ppm de DBT em DHN

Fonte: Do Autor.

Figura 12 - Esquema ilustrativo dos ciclos de adsorção e reúso do adsorvente realizado em cada experimento



Fonte: Do Autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

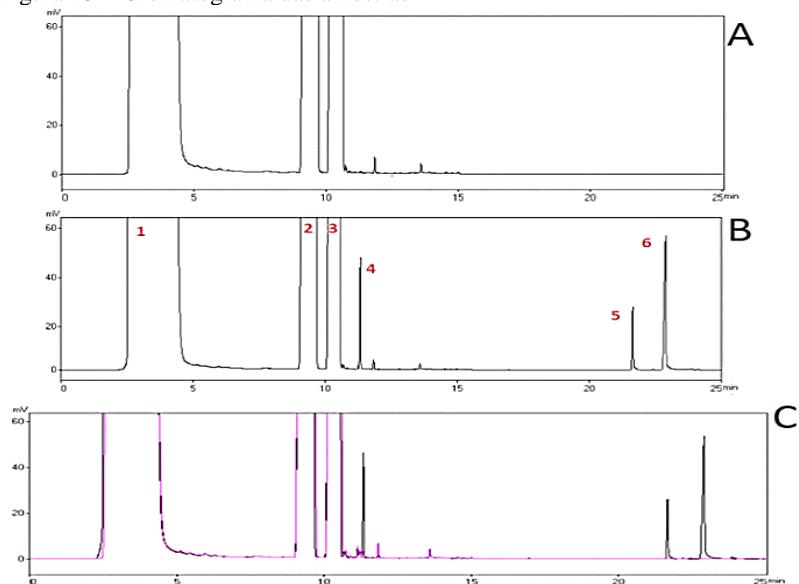
4.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

Para garantir que um método analítico origine informações confiáveis sobre a amostra, ele deve ser validado, isto consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito (RIBANI *et al.*, 2004). Para tal, são apresentados a seguir, os resultados de seletividade, linearidade, exatidão, precisão e limite de detecção e quantificação para as análises cromatográficas do CBZ e do DBT.

4.1.1 Seletividade

Na Figura 13 são apresentados os cromatogramas obtidos através da injeção da matriz isenta dos compostos que se quer analisar (A), a matriz fortificada com os compostos de interesse (CBZ e DBT) além do padrão interno (B) e a comparação de ambos os cromatogramas (C).

Figura 13 – Cromatograma das amostras



A - matriz isenta das substâncias de interesse; B - matriz adicionada com padrão interno, DBT e CBZ; C - comparação.

1: Solvente; 2: DHN cis; 3: DHN trans; 4: THN; 5: DBT; 6: CBZ

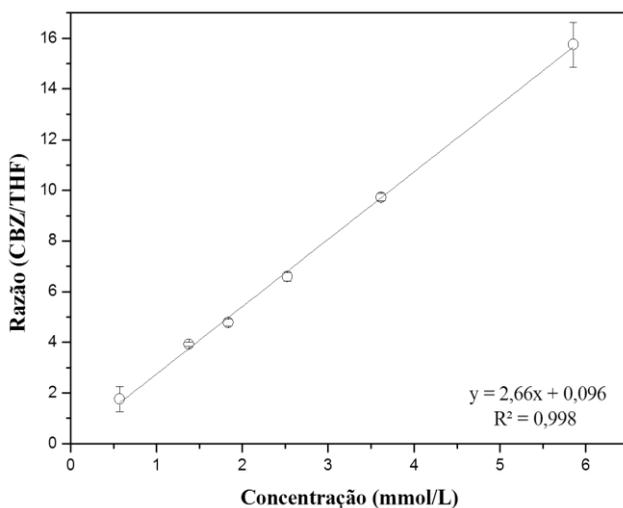
Fonte: Do Autor.

Comparando-se os cromatogramas da matriz em branco com o da matriz fortificada com padrão interno, CBZ e DBT não observou-se interferente eluindo no tempo de retenção dos compostos de trabalho, mostrando que o método possui uma boa seletividade para análises dos compostos CBZ e DBT.

4.1.2 Linearidade

A linearidade do método foi avaliada através da construção de curvas analíticas para o CBZ e para o DBT, que estão representadas nas Figuras 15 e 16 respectivamente.

Figura 14 - Curva analítica obtida para o composto carbazol

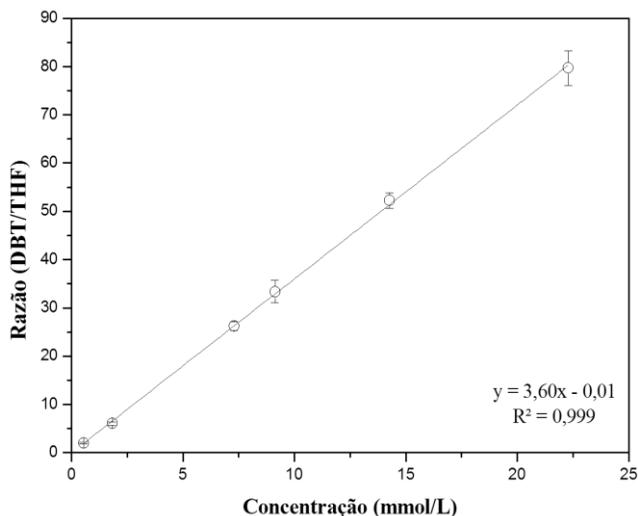


Fonte: Do Autor.

Para o CBZ, os coeficientes de intersecção e inclinação encontrados são respectivamente: 0,096 e 2,66. Em análises cromatográficas, a ordenada na origem normalmente é diferente de zero, devido essencialmente a ruídos experimentais (MILLER; MILLER, 2010). Com relação ao ruído experimental, para que este esteja dentro de limites aceitáveis, sabe-se que a ordenada na origem deve conter o zero. Isto foi encontrado, com valores de: $-0,045 < 0 < 0,24$.

A curva analítica também possui um bom coeficiente de determinação, com R^2 de 0,998. Segundo Lanças (2004), coeficientes de determinação acima de 0,98 são considerados satisfatórios para métodos cromatográficos de análise.

Figura 15 - Curva analítica obtida para o composto dibenzotiofeno



Fonte: Do Autor.

Para o DBT, os coeficientes de intersecção e inclinação encontrados são respectivamente: -0,01 e 3,60. Novamente, nota-se que a ordenada na origem é diferente de zero, devido basicamente a ruídos experimentais (MILLER; MILLER, 2010). Novamente, para o ruído experimental, a ordenada na origem também conteve o zero, com valores de: $-0,41 < 0 < 0,39$.

A curva analítica também possui um bom coeficiente de determinação, com R^2 de 0,999. Segundo Lanças (2004), coeficientes de determinação acima de 0,98 são considerados satisfatórios para métodos cromatográficos de análise.

4.1.3 Exatidão

A exatidão do método foi obtida através dos ensaios de recuperação de três níveis de concentração. As recuperações médias obtidas para o CBZ e para o DBT estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de exatidão encontrados para os compostos CBZ e DBT

Composto	C (mmol/L)	Recuperação Média (%)
DBT	0,55	100 ± 7
	7,3	100 ± 4
	14	98 ± 3
CBZ	1,4	96 ± 3
	2,5	103 ± 3
	5,8	99 ± 6

Fonte: Do Autor.

Por meio da Tabela 8 observou-se que os valores de recuperação obtidos para os compostos em estudo enquadraram-se na faixa aceitável para análises cromatográficas. Segundo Ribani *et al.* (2004), intervalos aceitáveis de recuperação para análises de resíduos estão geralmente entre 70 e 120 %, com precisão de até ±20 %, porém dependendo da complexidade analítica da amostra, este valor pode ser de 50 a 120 %, com precisão de até ±15 %.

4.1.4 Precisão

A precisão foi determinada em condições de repetibilidade, onde se utilizou: o mesmo método, no mesmo laboratório, pelo mesmo operador, usando o mesmo equipamento e em curto intervalo de tempo.

Os coeficientes de variação obtidos para avaliar a precisão do método, para ambos os compostos estudados, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Coeficientes de variação obtidos para avaliar a precisão do método

DBT		CBZ	
C (mmol/L)	Coeficiente de variação (%)	C (mmol/L)	Coeficiente de variação (%)
0,55	2,7	0,57	7,3
1,8	5,6	1,4	2,3
7,3	3,5	1,8	2,8
9,1	6,9	2,5	2,5
14	3,0	3,6	1,5
22	4,4	5,8	5,6

Fonte: Do Autor.

Conforme a Tabela 9, pode-se perceber que todos os compostos em estudo apresentaram uma precisão adequada, apresentando coeficiente de variação com valores abaixo de 7,5 %.

4.1.5 Limite de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação do método para cada composto analisado são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Limites de detecção e quantificação

Composto	LD (mmol/L)	LQ (mmol/L)
CBZ	0,04	0,1
DBT	0,08	0,2

Fonte: Do Autor.

Os limites de detecção e quantificação observados na Tabela 10 apresentaram-se adequados, pois se encontram dentro da faixa de concentração requerida para análise desses compostos. Considerando-se as concentrações de trabalho de cada composto, para atingir o LQ do CBZ seria necessária uma remoção superior a 96 % e para o caso do DBT a remoção deveria ser superior a 98 %.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.2.1 Tamanho de partícula

Por meio da separação granulométrica, para ambos os carvões utilizados no experimento (CAB e CAC) a granulometria, usada no estudo estava compreendida na faixa de Mesh Tyler 20 a 32, que corresponde à abertura compreendida entre 0,850 a 0,500 mm.

Estudos apresentados por Guelli U. Souza *et al.* (2014) mostram que esta granulometria é adequada para remoção de contaminantes de óleos lubrificantes naftênicos.

4.2.2 Área superficial

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidas para as amostras de carvão ativado (CAB e CAC) são apresentadas na Figura 16, na qual estão apresentadas as curvas que representam a quantidade de gás adsorvido durante o aumento da pressão relativa, e as curvas que mostram a quantidade de gás desorvido durante o processo inverso.

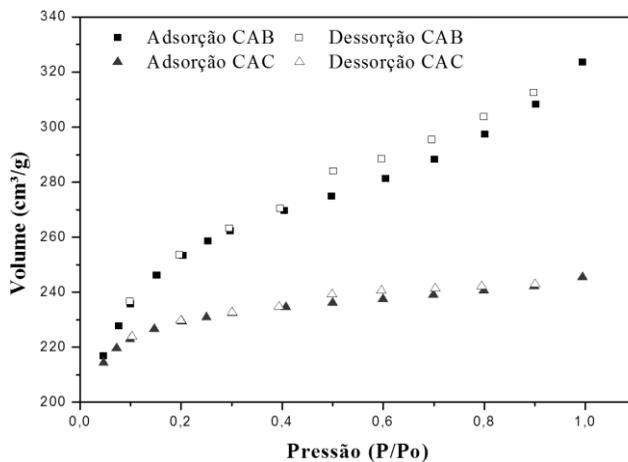
As curvas apresentadas possuem algumas diferenças entre si quanto a sua inclinação, principalmente em valores mais elevados de P/P_0 . A amostra de carvão CAC mostra uma tendência de se encaminhar para a estabilização na adsorção quando próximas da pressão relativa igual a 1. E a amostra de carvão CAB demonstra que não há limites para adsorção em altas pressões relativas, isto pode estar relacionado à presença de microporos.

Ambas as curvas apresentaram caminhos distintos para a adsorção e desorção, fato que caracteriza a histerese. Segundo Yang (2003), a presença de histerese pode indicar a ocorrência de mesoporosidade, o que é confirmado pela distribuição de tamanhos de poros pelo método BJH, apresentado a seguir.

A Figura 17 apresenta o gráfico que representa a distribuição do tamanho dos poros segundo o método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). Observa-se que a maior concentração dos poros está entre 20 e 90 Å, para ambos os casos. Isto está em acordo com os valores de diâmetro médio de poros encontrados. O diâmetro médio dos poros do carvão é de 23,90 e 20,54 Å, para o carvão CAB e CAC respectivamente. De acordo com a classificação da IUPAC (1994) ambas as amostras de adsorventes estudadas são caracterizadas como

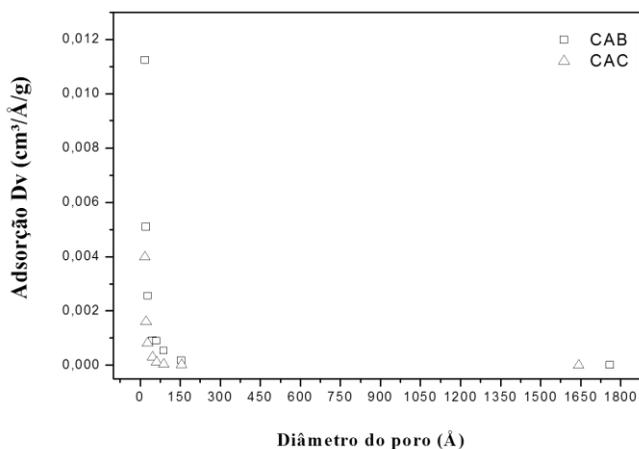
mesoporosas, pois estão compreendidas da faixa de 2 a 50 nm (20-500 Å).

Figura 16 - Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77K



Fonte: Do Autor.

Figura 17 - Distribuição dos tamanhos dos poros dos adsorventes pelo método BJH



Fonte: Do Autor.

As propriedades físicas do carvão, obtidas mediante a adsorção gasosa de N_2 a 77K na superfície do carvão com posterior correlação dos dados experimentais ao modelo proposto por BET, estão resumidas na Tabela 11.

Tabela 11- Característica dos adsorventes

Propriedades do adsorvente	CAB	CAC
Área superficial (m^2/g)	839,7	741,3
Diâmetro médio dos poros (Å)	23,9	20,5
Volume total dos poros (cm^3/g)	0,5	0,4
Volume de microporos (cm^3/g)	0,2	0,06

Fonte: Do Autor.

Analisando-se a Tabela 11 percebe-se que a área superficial do adsorvente CAB é superior a área superficial encontrada pra o adsorvente CAC. Uma área superficial maior, além de um significativo volume de microporos, tendem a facilitar o processo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

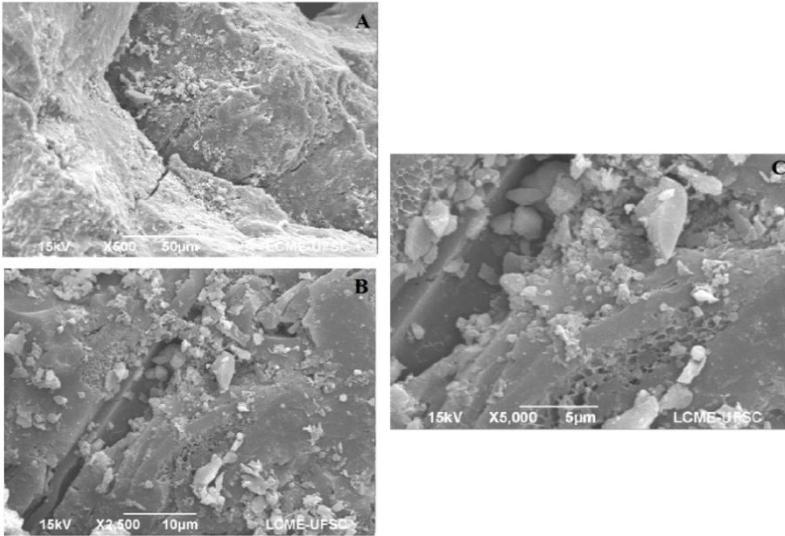
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Nas Figuras 18 e 19 encontram-se as imagens do carvão CAB e do carvão CAC, respectivamente. A

Figura 18 apresenta imagens do carvão CAB, obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), nas ampliações de 500, 2500 e 5000 vezes. Observa-se através das imagens que o carvão CAB possui uma superfície irregular, com poros de tamanhos variados.

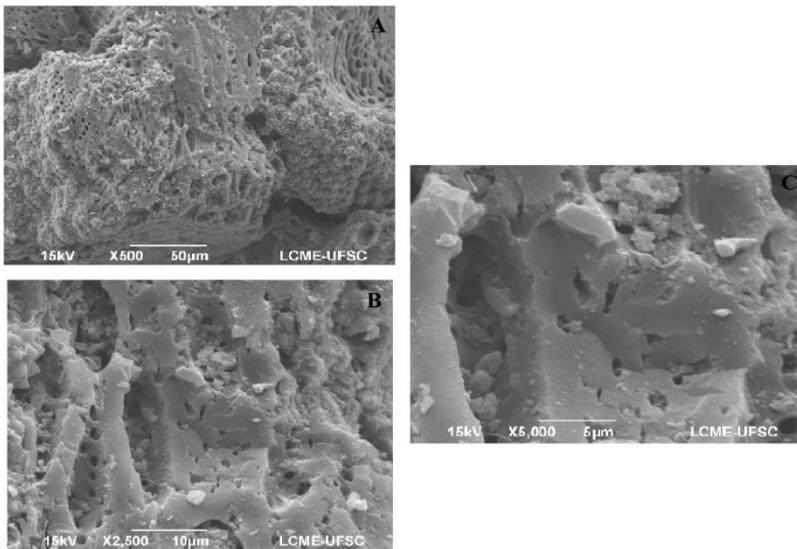
A Figura 19 apresenta imagens do carvão CAC, obtidas nas ampliações de 500, 2500 e 5000 vezes. Observa-se através das imagens que o carvão CAC também apresenta uma superfície irregular e também se observa poros de tamanhos variados.

Figura 18 - Imagens do Carvão CAB obtidas por MEV



Ampliações de 500 (A), 2500 (B) e 5000 (C) vezes;
Fonte: Do Autor.

Figura 19 - Imagens do Carvão CAC obtidas por MEV



Ampliações de 500 (A), 2500 (B) e 5000 (C) vezes;
Fonte: Do Autor.

4.2.4 Teor de Umidade, Material Volátil, Cinzas e Carbono Fixo

Os teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Teores de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo dos adsorventes

	Umidade (%)	Volátil (%)	Cinza (%)	Carbono Fixo (%)
CAB	3,1 ± 0,1	1,7 ± 0,1	93,46 ± 0,04	4,91 ± 0,04
CAC	6,6 ± 0,1	1,8 ± 0,1	94,0 ± 0,3	4,2 ± 0,3

Fonte: Do Autor.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 12, percebe-se que o percentual de material volátil, cinza e carbono fixo são semelhantes entre ambos os carvões analisados. Com relação à umidade, o Carvão CAB apresentou um percentual de umidade menor que o carvão CAC. A quantidade de umidade, entre outros fatores, pode diminuir a capacidade de adsorções do adsorvente.

Estudos realizados por Moreira (2010) mostraram que uma diminuição significativa na capacidade de adsorção de enxofre ocorreu devido à umidade e que a remoção ou ausência da mesma apresentou-se significativa para maximizar a eficácia da dessulfurização adsortiva.

4.3 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA E DAS ISOTERMAS

4.3.1 Cinética de adsorção

4.3.1.1 Cinética de adsorção em batelada para o Carbazol

A Figura 20 apresenta a cinética de adsorção em batelada obtida para os carvões CAB e CAC, nas temperaturas de 25 e 55 °C, onde o tempo para atingir o equilíbrio foi de 24 horas.

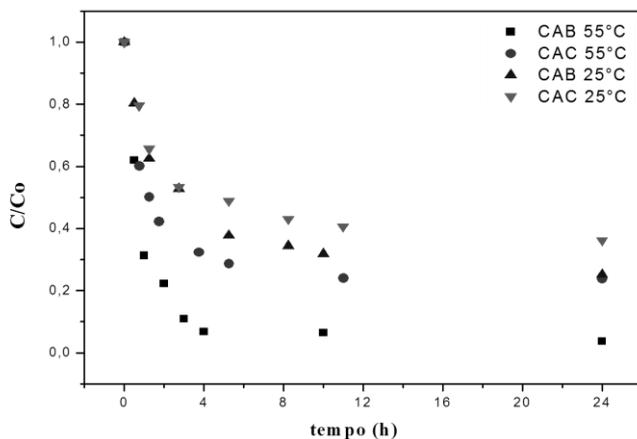
Para o carvão CAB, na temperatura de 55 °C, a taxa de adsorção inicial é bastante acentuada durante as primeiras 4 h, após esse período a taxa de adsorção permanece semelhante até completar 24 h. Em geral, os processos de adsorção são exotérmicos, no entanto, pode ser observado que com o aumento da temperatura ocorreu uma maior adsorção do carbazol.

Moreira (2010), em seu estudo com destilados naftênicos pesados (destilados que originam lubrificantes naftênicos), constatou que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção dos compostos em estudo.

Comportamento semelhante foi encontrado nos estudos realizados por Souza *et al.* (2014), que descrevem que uma maior remoção de nitrogenados, presentes em amostras de diesel, ocorreu nas temperaturas mais elevadas. Isto indicaria que o adsorbato não está conseguindo acessar o sítio de adsorção nas temperaturas menores. Além disso, outro aspecto importante a ser considerado é a viscosidade do meio líquido, onde o aumento da temperatura reduz a viscosidade, facilitando a mobilidade do adsorbato.

Ao se observar a razão (C/C_0) no equilíbrio, percebe-se que o melhor resultado foi obtido para o carvão betuminoso (CAB) na temperatura de 55 °C. A razão encontrada neste caso foi de aproximadamente 0,05 e indica uma remoção do contaminante nitrogenado (CBZ) de aproximadamente 95 %.

Figura 20 - Cinética de adsorção do CBZ



Fonte: Do Autor.

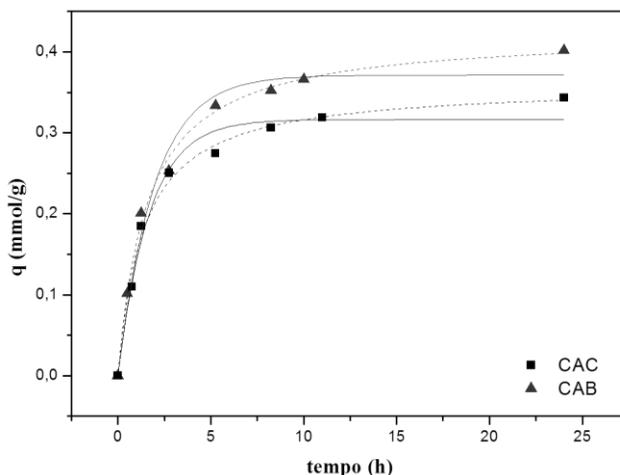
Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais obtidos. Para a temperatura de 25 °C, os mesmos podem ser observados na Figura 21 e os parâmetros são apresentados na Tabela 13. Percebe-se que o modelo de pseudo-segunda ordem possui uma correlação R^2 maior para ambos os

adsorventes estudados e consegue ajustar 99,1 % dos resultados para o carvão CAC e 99,5 % dos dados para o carvão CAB.

Nos estudos realizados por Wen *et al.* (2010), para a adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados em carvão ativado de origem vegetal, os resultados experimentais seguiram uma cinética de pseudo-segunda ordem em ambos os casos. Além disso, estes estudos mostraram que para todos os compostos de enxofre e nitrogênio estudados, a difusão externa não é um passo controlador no processo de adsorção, enquanto que a difusão intra-partícula domina o processo de adsorção.

Sabe-se que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente. No presente estudo, para o modelo de pseudo-segunda ordem e na temperatura de 25 °C, percebe-se que a capacidade de adsorção é maior para o carvão CAB, de acordo com os valores do parâmetro q_e (Tabela 13).

Figura 21 - Cinética de adsorção do CBZ com ajuste aos modelos cinéticos na temperatura de 25 °C



Ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem (—) e ao modelo de pseudo-segunda ordem (----). Condições iniciais: 600 ppm (3,59 mmol/L) de CBZ, concentração de adsorvente de 0,2 g/0,03 L e agitação de 150 rpm.

Fonte: Do Autor.

Tabela 13 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção CBZ na temperatura de 25 °C

Modelo Pseudo-Primeira Ordem				
	C₀ (mmol/L)	q_e (mmol/g)	k₁ (h⁻¹)	R²
CAB	3,59	0,37 ± 0,01	0,51 ± 0,07	0,975
CAC	3,59	0,32 ± 0,01	0,59 ± 0,07	0,977
Modelo Pseudo-Segunda Ordem				
	C₀ (mmol/L)	q_e (mmol/g)	k₂ (g/mmol.h)	R²
CAB	3,59	0,424 ± 0,008	1,5 ± 0,1	0,995
CAC	3,59	0,359 ± 0,009	2,0 ± 0,2	0,991

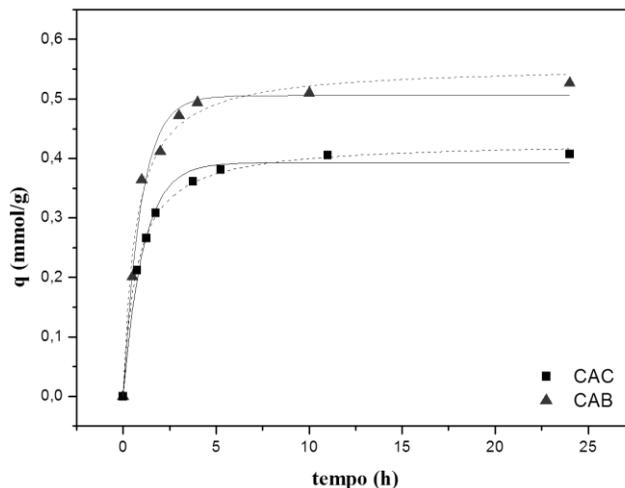
Fonte: Do Autor.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem também foram ajustados aos dados experimentais para a temperatura de 55 °C e podem ser observados na Figura 22 e os parâmetros são apresentados na respectiva Tabela 14.

Na temperatura de 55 °C percebe-se que a correlação R² é maior que 0,98 para ambos os carvões e para os dois modelos testados. Sendo assim, através do teste-F no nível de confiança de 95 %, constatou-se que $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ para ambos os carvões. Desta forma, não haverá diferença significativa entre os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, com relação à correlação R². Além disso, novamente, percebe-se que a capacidade de adsorção é maior para o carvão CAB, de acordo com os valores do parâmetro q_e. A capacidade de adsorção mais elevada para o carvão CAB pode ser associada a sua maior área superficial, além do fato deste carvão possuir um percentual de umidade menor, conforme obtido nos ensaios de caracterização.

Comparando-se os resultados obtidos na temperatura de 25 °C com os obtidos a 55 °C, percebe-se que à medida que a temperatura aumenta o acesso aos sítios ativos pode ter sido favorecido. Por conseguinte, a capacidade de adsorção aumenta, como se pode verificar através dos valores do parâmetro q_e obtidos do ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem nas Tabelas 13 e 14.

Figura 22- Cinética de adsorção do CBZ com ajuste aos modelos cinéticos na temperatura de 55 °C



Ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem (—) e ao modelo de pseudo-segunda ordem (---). Condições iniciais: 600 ppm (3,59 mmol/L) de CBZ, concentração de adsorvente de 0,2 g/0,03L e agitação de 150 rpm.

Fonte: Do Autor.

Tabela 14 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção CBZ na temperatura de 55 °C

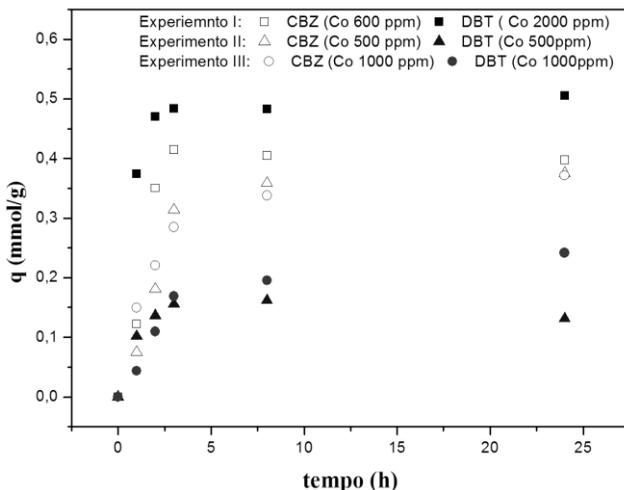
	Modelo Pseudo-Primeira Ordem			
	C_0 (mmol/L)	q_e (mmol/g)	k (h^{-1})	R^2
CAB	3,59	$0,50 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,10$	0,985
CAC	3,59	$0,392 \pm 0,007$	$0,92 \pm 0,06$	0,989
	Modelo Pseudo-Segunda Ordem			
	C_0 (mmol/L)	q_e (mmol/g)	k (g/mmol.h)	R^2
CAB	3,59	$0,55 \pm 0,02$	$2,7 \pm 0,5$	0,984
CAC	3,59	$0,429 \pm 0,004$	$3,2 \pm 0,2$	0,998

Fonte: Do Autor.

4.3.1.2 Cinética de adsorção em batelada multicomponente

A Figura 23 apresenta as cinéticas de adsorção em batelada, multicomponente, com carbazol e dibenzotiofeno como adsorbatos, obtidas para o carvão CAB, na temperatura de 55 °C. Neste estudo foram analisadas diferentes concentrações iniciais de ambos os adsorbatos, pois sabe-se que entre estes compostos pode ocorrer uma inibição competitiva, uma vez que os compostos nitrogenados tendem a competir com os sulfurados pelos mesmos sítios ativos (GARCÍA-GUTIÉRREZ et al., 2014; LAREDO et al., 2013).

Figura 23 - Cinética de adsorção para as diferentes concentrações iniciais da solução multicomponentes



Condições iniciais de cada experimento:

I: 600 ppm ou 3,59 mmol/L de CBZ (□) e 2000 ppm ou 10,85 mmol/L de DBT (■);
 II: 1000 ppm ou 5,98 mmol/L de CBZ (△) e 1000 ppm DBT ou 5,43 mmol/L (▲);
 III: 500 ppm ou 2,99 mmol/L de CBZ (○) e 500 ppm DBT ou 2,71 mmol/L (●);
 Concentração adsorvente CAB 0,2 g/0,03L. Temperatura 55 °C e agitação 150 rpm.
 Fonte: Do Autor.

Uma característica importante avaliada em materiais adsorventes é a capacidade de adsorção. Esse poder adsorptivo é expresso através da quantidade de substância adsorvida por massa de adsorvente (q). Analisando a Figura 23, percebe-se que para a situação que simula as

concentrações encontradas em óleos lubrificantes reais, chamado agora de experimento I, (C_0 : 600 ppm CBZ, representando os compostos nitrogenados e 2000 ppm de DBT, simulando os compostos sulfurados), o equilíbrio é atingido em 24 horas. O mesmo ocorreu para as outras duas situações analisadas, C_0 : 500 ppm de CBZ e 500 ppm de DBT, chamado de experimento II e C_0 : 1000 ppm de CBZ e 1000 ppm de DBT, chamado de experimento III.

Além disso, percebe-se que para o composto sulfurado (DBT), com o aumento da concentração inicial de DBT a capacidade de adsorção (q_e) também se eleva. Já para o caso do composto nitrogenado (CBZ) os resultados foram semelhantes para as três situações estudadas, ficando próxima de 0,4 mmol/g.

Ao comparar-se este último resultado, ao encontrado para o estudo monocomponente (item 3.2.1.1), no experimento que possuía a mesma concentração inicial de CBZ (600 ppm), o mesmo tipo de adsorvente (CAB) e a mesma temperatura (55 °C). Nota-se uma diminuição na capacidade de adsorção. Isto se deve provavelmente à inibição competitiva que ocorre entre os compostos nitrogenados e sulfurados.

Nota-se também, uma afinidade maior para a adsorção do composto nitrogenado (CBZ). Isso pode ser observado ao comparar-se a adsorção do DBT e do CBZ nas mesmas concentrações iniciais (Experimentos II e III), percebe-se que capacidade de adsorção para o CBZ é maior.

No estudo realizado por Guelli U. Souza *et al.* (2014), para adsorção de DBT (solução monocomponente) de lubrificante naftênico sintético em carvão ativado, em condições semelhantes de operação, a capacidade de adsorção encontrada foi de 0,58 mmol/g.

4.3.2 Isotermas de adsorção

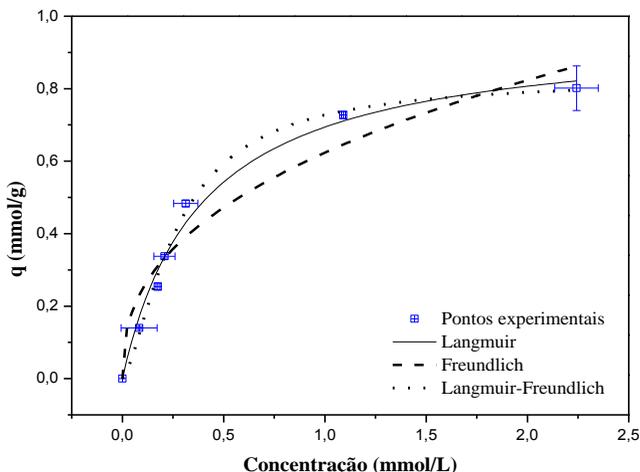
4.3.2.1 Isoterma de adsorção em batelada monocomponente

Na isoterma de adsorção para o sistema monocomponente, estudou-se o comportamento do composto nitrogenado (CBZ) na temperatura de 55 °C, devido aos melhores resultados encontrados nesta temperatura durante os experimentos cinéticos.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e ao modelo conjugado de Langmuir-Freundlich, foram ajustados aos resultados experimentais da isoterma de equilíbrio do CBZ presente no óleo lubrificante sintético para os experimentos realizados com os adsorventes CAB e CAC, conforme se observa nas Figura 24 e 25 respectivamente. Os parâmetros

da isoterma de equilíbrio do CBZ, para os três modelos testados, em ambos os adsorventes (CAB e CAC), são apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Figura 24 – Isoterma de adsorção de CBZ em carvão ativado CAB



Temperatura: 55 °C e agitação: 150 rpm.

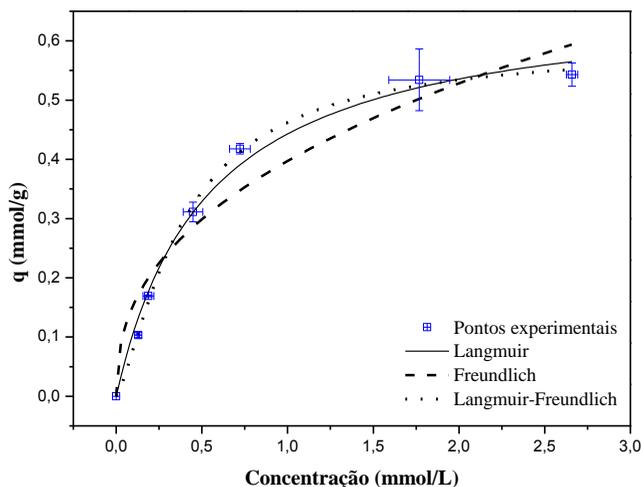
Fonte: Do Autor.

Tabela 15 - Parâmetros da isoterma de equilíbrio do CBZ em carvão ativado CAB

Modelos	Parâmetros		R ²
Langmuir	q _m (mmol/g)	0,96 ± 0,05	0,985
	K _L (L/mmol)	2,6 ± 0,4	
Freundlich	K _F (mmol ^(1-1/n) L ^(1/n) /g)	0,62 ± 0,04	0,932
	n	2,5 ± 0,4	
Langmuir-Freundlich	q _m (mmol/g)	0,83 ± 0,03	0,994
	K _{LF} (L ^{1/n} /mmol ^{1/n})	7,1 ± 2,4	
	N	0,67 ± 0,08	

Fonte: Do Autor.

Figura 25 – Isoterma de adsorção de CBZ em carvão ativado CAC



Temperatura: 55 °C e agitação: 150 rpm.

Fonte: Do Autor.

Tabela 16 - Parâmetros da isoterma de equilíbrio do CBZ em carvão ativado CAC

Modelos	Parâmetros		R ²
Langmuir	q _m (mmol/g)	0,68 ± 0,03	0,989
	K _L (L/mmol)	1,9 ± 0,3	
Freundlich	k _F (mmol ^(1-1/n) L ^{1/n} /g)	0,39 ± 0,02	0,935
	N	2,4 ± 0,4	
Langmuir-Freundlich	q _m (mmol/g)	0,59 ± 0,02	0,997
	K _{LF} (L ^{1/n} /mmol ^{1/n})	3,5 ± 0,6	
	N	0,74 ± 0,05	

Fonte: Do Autor.

Observando-se as isotermas, representadas nas Figura 24 e 25, e de acordo com a classificação apresentada por McCabe, Smith e Harriott (1993), pode-se dizer que o formato das isotermas de adsorção do composto nitrogenado CBZ, para os dois adsorventes estudados, indica um comportamento favorável para as condições de operação.

Para a isoterma obtida com o adsorvente CAB (Tabela 15), percebe-se uma correlação R^2 acima de 0,98 para os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich; já o modelo de Freundlich não ajustou-se adequadamente aos resultados experimentais. Comportamento semelhante foi encontrado para o estudo realizado com adsorvente CAC, este comportamento também é perceptível ao se observar as Figuras 24 e 25.

Comparando-se os valores da correlação R^2 para os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich, em ambas as situações (Tabela 15 e 16) percebe-se que para os dois modelos e em ambos os casos, o valor da correlação R^2 é elevado e próximo de 1. Com valores de 0,985 e 0,994 para os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich respectivamente, no estudo com adsorvente CAB e valores de 0,989 e 0,997 para os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich respectivamente, no estudo com adsorvente CAC.

Desta forma, para comparar a qualidade de ajuste dos dois modelos, fez-se uso do teste-F no nível de confiança de 95 %. Constatou-se que não existe diferença significativa entre os modelos avaliados, com relação à correlação R^2 em ambos os experimentos.

Comparando-se a capacidade máxima de adsorção obtida pelo ajuste com o modelo de Langmuir, de 0,96 mmol/g para a isoterma obtida com uso do adsorvente CAB e 0,68 mmol/g para o adsorvente CAC, percebe-se que o carvão ativado betuminoso (CAB) possui uma capacidade de adsorção superior ao carvão ativado de casca de coco (CAC). Novamente, ressalta-se que conforme obtido nos ensaios de caracterização, a capacidade de adsorção mais elevada para o carvão CAB possivelmente está associada a sua maior área superficial, maior volume de microporos, além de possuir um percentual de umidade menor.

Nos estudos realizados por Souza *et al.* (2014), onde utiliza-se sílica comercial como adsorvente. Os dados de equilíbrio de compostos nitrogenados, presentes em amostras de diesel comerciais, foram ajustados ao modelo de Langmuir. Os autores encontraram valores de 1,2 mmol/g no experimento conduzido na temperatura de 100 °C, 0,76 mmol/g no experimento realizado na temperatura de 80 °C e 0,17 mmol/g para a temperatura de 40 °C.

No trabalho desenvolvido por Wen *et al.* (2010), a isoterma de equilíbrio da adsorção de carbazol em carvão ativado de amostras de combustível modelo (dodecano), os dados experimentais também foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir, com um valor de 1,158 mmol/g, para o experimento conduzido a 55 °C.

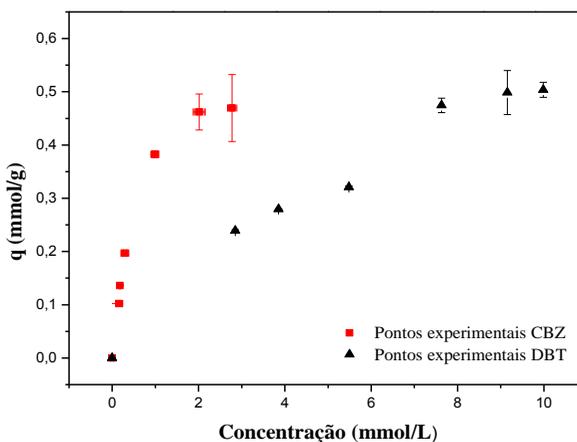
Como não foram encontrados estudos a cerca da remoção de compostos nitrogenados de óleos lubrificantes naftênicos, comparou-se os resultados obtidos aos encontrados por Souza *et al.* (2014) e Wen *et al.* (2010) e percebeu-se que o adsorvente CAB teve resultados promissores para a remoção de CBZ do óleo lubrificante sintético, já que os mesmos estão próximos aos encontrados por outros autores.

4.3.2.2 Isoterma de adsorção em batelada multicomponente

Na isoterma de adsorção para o sistema multicomponente, estudou-se o comportamento do composto nitrogenado (CBZ) e do composto sulfurado (DBT) na temperatura de 55 °C com o adsorvente CAB, devido aos melhores resultados encontrados nesta temperatura e com este adsorvente durante os experimentos anteriores.

Os resultados experimentais das isotermas de equilíbrio multicomponente podem ser observados na Figura 26. Observando-se as isotermas e de acordo com a classificação apresentada por McCabe, Smith e Harriott (1993), pode-se dizer que o seu formato indica um comportamento favorável para as condições de operação.

Figura 26 - Isoterma de adsorção para o CBZ e o DBT em carvão ativado CAB



Temperatura: 55 °C e agitação: 150 rpm.

Fonte: Do Autor.

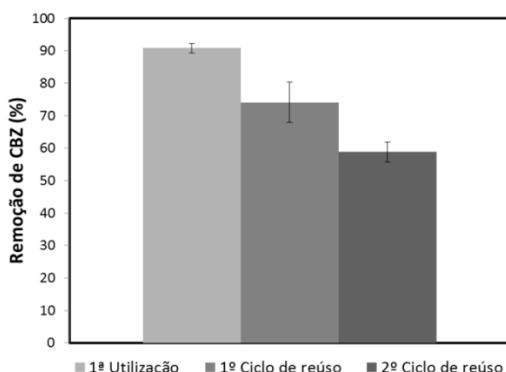
A partir dos perfis obtidos e comparando-se com os resultados monocomponentes, pode-se verificar que a capacidade de adsorção do composto nitrogenado (CBZ) foi reduzida, devido à presença do composto sulfurado.

4.4 REGENERAÇÃO E REÚSO DO ADSORVENTE

Para que a aplicação do processo de adsorção seja viável na remoção de contaminantes nitrogenados e sulfurados, é importante a regeneração do carvão saturado. Os resultados para regeneração e reúso do carvão ativado CAB, após a adsorção da solução monocomponente (óleo lubrificante naftênico sintético com 600 ppm de CBZ), são apresentados na Figura 27.

Também foram realizados estudos de regeneração e reúso do carvão ativado CAB, após a adsorção da solução multicomponente (CBZ e DBT). Neste caso, para a situação que simula as condições reais (óleo lubrificante naftênico sintético com concentrações iniciais de 600 ppm de CBZ e 2000 ppm de DBT), os resultados são apresentados nas Figuras 28 e 29. Para o caso com concentrações iniciais iguais de contaminantes (óleo lubrificante naftênico sintético com 1000 ppm de CBZ e 1000 ppm de DBT), os resultados são apresentados nas Figuras 30 e 31.

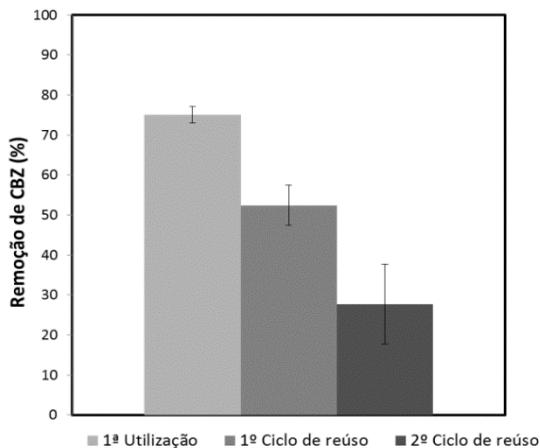
Figura 27 - Avaliação do reúso do carvão ativado CAB para a solução monocomponente



Condição inicial: solução de DHN com 600 ppm de CBZ

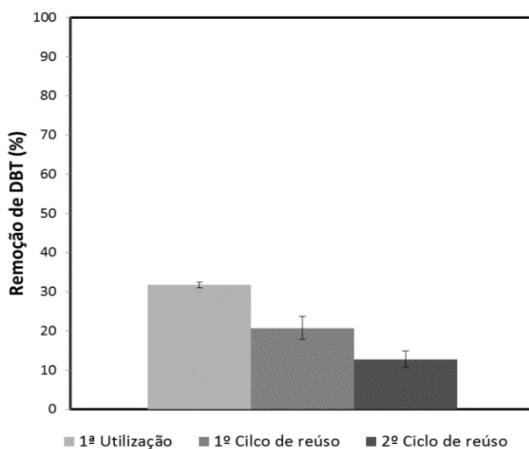
Fonte: Do Autor.

Figura 28 - Avaliação do reúso do carvão ativado CAB para o composto nitrogenados na solução multicomponente com concentração de 600 ppm de CBZ e 2000 ppm de DBT



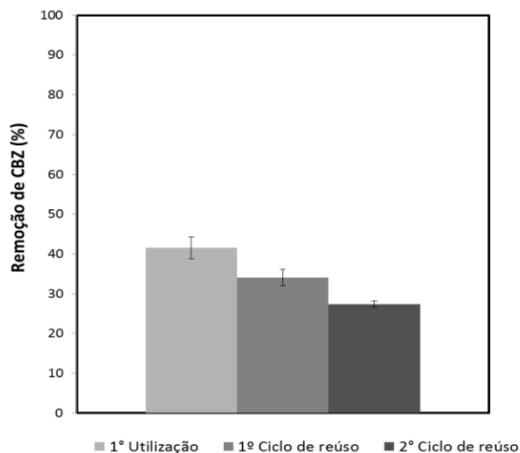
Fonte: Do Autor.

Figura 29 - Avaliação do reúso do carvão ativado CAB para o composto sulfurado na solução multicomponente com concentração de 600 ppm de CBZ e 2000 ppm de DBT



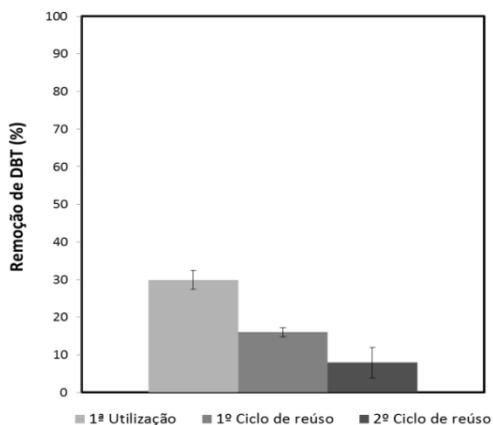
Fonte: Do Autor.

Figura 30 - Avaliação do reúso do carvão ativado CAB para o composto nitrogenados na solução multicomponente com concentração de 1000 ppm de CBZ e 1000 ppm de DBT



Fonte: Do Autor.

Figura 31 - Avaliação do reúso do carvão ativado CAB para o composto sulfurado na solução multicomponente com concentração de 1000 ppm de CBZ e 1000 ppm de DBT



Fonte: Do Autor.

No estudo monocomponente, conforme ilustra a Figura 27, o percentual de remoção do contaminante nitrogenado foi de aproximadamente 90 % na primeira utilização do carvão ativado e, após a regeneração, conseguiu-se uma remoção de aproximadamente 75 % no primeiro ciclo e de 60 % no segundo ciclo de reuso. Isto demonstra uma eficiência de regeneração de cerca de 80 % da capacidade original no primeiro ciclo e de 65 % no segundo.

Para o estudo multicomponente apresentado nas Figuras 28 e 29, com relação ao composto nitrogenado obteve-se uma eficiência de regeneração de aproximadamente 70 % na primeira regeneração e 50 % na segunda. Já para o composto sulfurado, encontrou-se uma eficiência de regeneração próxima a 65 % na primeira regeneração e 60 % na segunda.

Para o estudo multicomponente, com iguais concentrações iniciais de contaminante, conforme ilustram as Figuras 30 e 31, para o composto nitrogenado, foi obtida uma eficiência de regeneração de aproximadamente 83 % na primeira regeneração e 80 % na segunda. Já para o composto sulfurado, a eficiência de regeneração encontrada foi de aproximadamente 53 % na primeira regeneração e 50 % na segunda.

De acordo com Han, Lin e Zheng (2014), a redução da capacidade de adsorção pode estar associada aos resíduos de coque que podem formar-se durante o processo térmico de regeneração do carvão ativado, além da perda de grupos funcionais que pode ocorrer.

Nos estudos realizados por Mendonça (2011), os melhores resultados para regeneração do carvão ativado foram alcançados com os experimentos que utilizavam temperatura de 300 °C, onde o autor encontrou uma capacidade de regeneração de 89,7 % para o primeiro ciclo de reuso do carvão ativado, utilizado para remoção de dibenzotiofeno.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir do desenvolvimento deste trabalho, conseguiu-se propor uma metodologia válida para as análises de carbazol e dibenzotiofeno utilizando cromatografia gasosa e o método do padrão interno, pois os resultados nos ensaios de seletividade, linearidade, exatidão, precisão e limite de detecção e quantificação foram apropriados, demonstrando que o método analítico é adequado para o seu propósito.

Com a realização dos experimentos de caracterização dos adsorventes, constatou-se que ambos os adsorventes estudados – CAB e CAC – são mesoporos. A área superficial do adsorvente CAB foi de $839,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, enquanto para o adsorvente CAC o valor encontrado foi de $741,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Além disso, o adsorvente CAB também possui um volume de microporos maior que o CAC.

Por meio da microscopia eletrônica de varredura, conseguiu-se uma adequada visualização da superfície de ambos os adsorventes estudados, que possuem uma superfície irregular, com poros de tamanhos variados. Com os testes de material volátil, cinzas e carbono fixo, encontraram-se resultados semelhantes para ambos os carvões. Já com relação à umidade, o adsorvente CAB apresentou um percentual de umidade menor que o adsorvente CAC.

Os ensaios cinéticos de equilíbrio para adsorção do composto nitrogenado (CBZ) demonstraram que os melhores resultados foram obtidos para o carvão ativado CAB. Além disso, constatou-se que à medida que a temperatura aumentou o acesso aos sítios ativos pode ter sido favorecido, pois a capacidade de adsorção na temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ foi superior aos resultados encontrados na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Na temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ tanto o modelo de pseudo-primeira ordem quanto o modelo de pseudo-segunda ordem ajustaram-se adequadamente aos dados experimentais.

Por meio dos ensaios cinéticos de equilíbrio multicomponentes foi possível verificar uma afinidade maior do adsorvente CAB, para a adsorção do composto nitrogenado (CBZ), ao comparar-se a capacidade de adsorção do DBT e do CBZ nas mesmas concentrações iniciais. Com relação à adsorção do composto nitrogenado, comparando-se os resultados multicomponentes com os resultados obtidos com a solução monocomponente, percebe-se uma diminuição na capacidade de adsorção, que se deve provavelmente à inibição competitiva que ocorreu entre os compostos carbazol e dibenzotiofeno.

As isotermas de adsorção apresentaram-se favoráveis para a adsorção do carbazol e os modelos isotérmicos de Langmuir e

Langmuir-Freundlich ajustaram-se adequadamente aos resultados experimentais monocomponente. A capacidade máxima de adsorção obtida pelo ajuste com o modelo de Langmuir foi de 0,96 mmol/g para o adsorvente CAB e 0,68 mmol/g para o adsorvente CAC, constatando-se que o carvão ativado betuminoso possui uma capacidade de adsorção superior ao carvão ativado de casca de coco. De acordo com os ensaios de caracterização, a capacidade de adsorção mais elevada para o carvão CAB provavelmente está associada a sua maior área superficial, maior volume de microporos e menor percentual de umidade.

Com relação à regeneração térmica do adsorvente, no estudo monocomponente (CBZ), conseguiu-se uma eficiência de regeneração de cerca de 80 % da capacidade original no primeiro ciclo e de 65 % no segundo ciclo de reuso. Para o estudo multicomponente, em todos os casos estudados, a eficiência de regeneração mínima foi superior a 50 %, mesmo após dois ciclos de reuso.

Considerando-se os resultados obtidos neste trabalho e visando complementar e dar continuidade a este estudo, são apresentadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- ampliar os estudos para outros compostos nitrogenados, em especial os básicos, como a piridina e a quinolina;
- avaliar técnicas de modificação superficial do carvão para elevar a capacidade de adsorção do adsorvente CAB;
- aprofundar os estudos de regeneração do adsorvente;
- realizar ensaios de adsorção dos compostos nitrogenados em sistema de leito fixo.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR 6923. **Carvão vegetal** - Amostragem e preparação da amostra. 1981.

ABNT NBR 8292. **Preparação de amostra de carvão mineral para análise e ensaios** – Procedimento. 1983.

ABNT NBR 8293. **Carvão mineral** - Determinação de umidade - Método de ensaio. 1983.

ABNT NBR 8290. **Carvão mineral** - Determinação do teor de materiais voláteis - Método de ensaio. 1983.

ABNT NBR 8289 (1983) Versão Corrigida (1987) **Carvão mineral - Determinação do teor de cinzas** - Método de ensaio. 1987.

ABNT NBR 8299. **Carvão Mineral** - Determinação do carbono fixo - Método de ensaio. 1983.

ANVISA. 2003. **Resolução RE N° 899, de 29 de maio de 2003** Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos.

ARCIBAR-OROZCO, J. A.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Model diesel denitrogenation by modified activated carbon with iron nanoparticles: Sulfur compounds effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 230(0), 2013. p. 439-446.

BAMUFLEH, H. S. Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 365(2), 2009. p. 153-158.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**: Taylor & Francis Group. 2005. 472p.

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. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, 1951. p. 373-380.

BENEDIK, M. J.; GIBBS, P. R.; RIDDLE, R. R.; WILLSON, R. C. Microbial denitrogenation of fossil fuels. **Trends in Biotechnology**, v. 16(9), 1998. p. 390-395.

BODUSZYNSKI, M. M. Composition of heavy petroleums. 1. Molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400.degree.F (760.degree.C). **Energy & Fuels**, v. 1(1), 1987. p. 2-11.

BORIN, A.; POPPI, R. J. Multivariate quality control of lubricating oils using Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, 2004. p. 570-576.

BRADLEY, H. B. **Petroleum Engineering Handbook**. Richardson: Society of Petroleum Engineers. 1992. 1823p.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; TELLER, E. On a theory of Van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62(7), 1940. p. 1723-1732.

CONCEIÇÃO, L.; ALMEIDA, C.; NASCIMENTO FILHO, I.; DALLAGO, R. Fracionamento em fase Sólida de Compostos Nitrogenados do Petróleo Marlim. **Espaço Química**, v. 1, 2004. p. 13-15.

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(0), 2014. p. 278-285.

GARCÍA-GUTIÉRREZ, J. L.; LAREDO, G. C.; FUENTES, G. A.; GARCÍA-GUTIÉRREZ, P.; JIMÉNEZ-CRUZ, F. Effect of nitrogen compounds in the hydrodesulfurization of straight-run gas oil using a CoMoP/g-Al₂O₃ catalyst. **Fuel**, v. 138(0), 2014. p. 98-103.

GUELLI U. SOUZA, S. M. A.; FONTANA, J. F.; DANTAS, T. N. C.; SOUZA, A. A. U. 2014. Experimental design methodology applied to adsorption of dibenzothiophene into naphthenic lubricant oil, **CHISA 2014 - 21th International Congress of Chemical and Process Engineering**, Vol. 1: 1-10. Praga.

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(0), 2014. p. 194-203.

HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. **Química Tecnológica**. São Paulo: Cengage. 2009. 340p.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34(5), 1999. p. 451-465.

INMETRO, 2007. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, Documento Orientativo: **DOQ-CGCRE-008**.

ISHIHARA, A.; WANG, D.; DUMEIGNIL, F.; AMANO, H.; QIAN, E. W.; KABE, T. Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. **Applied Catalysis A: General**, v. 279(1-2), 2005. p. 279-287.

IUPAC. 1994. <http://www.iupac.org/publications/pac/66/8/1739/>, **Recommendations for the characterization of porous solids**.

KATRITZKY, A. R. **Handbook of Heterocyclic chemistry** (1^a ed.): Pergamon Press. 1985. 542p.

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(1-2), 2006. p. 74-83.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos, São Paulo: Acta. 1993. 254p.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: RiMa. 2004. 62p.

LAREDO, G. C.; MONTESINOS, A.; DE LOS REYES, J. A. Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. **Applied Catalysis A: General**, v. 265(2), 2004. p. 171-183.

LAREDO, G. C.; VEGA-MERINO, P. M.; TREJO-ZÁRRAGA, F.; CASTILLO, J. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 106(0), 2013. p. 21-32.

LEE, S.-W.; RYU, J. W.; MIN, W. SK hydrodesulfurization (HDS) pretreatment technology for ultralow sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 7, 2003. p. 271 - 279.

LIU, K.; NG, F. T. T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst. **Catalysis Today**, v. 149(1-2), 2010. p. 28-34.

MANG, T.; DRESEL, W. **Lubricants and Lubrication** (2^a ed.). Weinheim, Germany: WILEY-VCH. 2007. 850p.

MARINO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência. 2005. 232p.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering** (5^a ed.): McGraw-Hill. 1993. 1130p.

MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M. **Basic Gas Chromatography** (2^a ed.). Hoboken, New Jersey: JOHN WILEY & SONS. 2009. 239p.

MENDONÇA, D. G. M. **Dessulfurização adsortiva de óleos lubrificantes sintéticos**. Florianópolis: Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC. 2011. 114p.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry** (6 ed.): Pearson Education Limited. 2010. 278p.

MOREIRA, A. M. **Dessulfurização adsortiva de destilados naftênicos pesados de petróleo**. Florianópolis: Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSC. 2010. 118p.

NIST. 2014. <http://www.nist.gov/index.html>, **National Institute of Standards and Technology**.

PATIL, S. V.; SOROKHAIBAM, L. G.; BHANDARI, V. M.; KILLEDAR, D. J.; RANADE, V. V. Investigating role of sulphur specific carbon adsorbents in deep desulphurization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2(3), 2014. p. 1495-1505.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, 2004. p. 771-780.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications** (2^a ed.): Elsevier. 2014. 626p.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**: John Wiley & Sons. 1984. 433p.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia. 2011. 358p.

SEQUEIRA, A. J. **Lubricant Base Oil and Wax Processing**. New York Marcel Dekker. 1994. 288p.

SOUZA, W. C.; BAIA, L. V.; FIGUEIREDO, M. A. G.; COSTA, A. L. H.; CHIARO, S. S. X.; SOUZA, R. J. F. 2014. Estudo das condições de equilíbrio de adsorção de nitrogenados em diesel pesado, utilizando sílica comercial, **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis.

SPEIGHT, J. G. **The Desulfurization of Heavy Oils and Residua**. New York: Marcel Dekker. 2000. 459p.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons. 2002. 454p.

SPEIGHT, J. G. **Synthetic Fuels Handbook - Properties, Process and Performance**. United States of America: McGraw-Hill. 2008. 421p.

TELLES, P. C. S. **Materiais para Equipamentos de Processo** (6^a ed.). Rio de Janeiro: INTERCIÊNCIA. 2003. 275p.

THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VERRONI FILHO, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA FILHO, J. E.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S. B., R. V. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência. 2001. 271p.

VÍT, Z.; CINIBULK, J.; GULKOVÁ, D. Promotion of Mo/Al₂O₃ sulfide catalyst by noble metals in simultaneous hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of pyridine: a comparative study. **Applied Catalysis A: General**, v. 272(1–2), 2004. p. 99-107.

WEN, J.; HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y.; CHU, W. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 164(1), 2010. p. 29-36.

XIANG, C.-e.; CHAI, Y.-m.; LIU, Y.-q.; LIU, C.-g. Mutual influences of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of indole over NiMoS_y-Al₂O₃ catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 36(6), 2008. p. 684-690.

YANG, R. R. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. 2003. 410p.