

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENG. QUÍMICA E ENG. DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Dessulfurização adsortiva de óleos lubrificantes sintéticos

DIEGO GABRIEL MARQUES MENDONÇA

FLORIANÓLIS - SC
MARÇO DE 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENG. QUÍMICA E ENG. DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Dessulfurização adsortiva de óleos lubrificantes sintéticos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

DIEGO GABRIEL MARQUES MENDONÇA

FLORIANÓLIS - SC
MARÇO DE 2011

Gostaria de agradecer ao meu irmão Igor por todo o apoio e compreensão, à minha namorada Priscila pelo seu amor e carinho.

Aos meus pais e irmãos por estarem comigo durante todos esses anos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado a oportunidade de fazer parte da existência aqui na Terra.

Aos professores Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Antônio Augusto Ulson de Souza por todo o apoio e orientação.

Aos colegas de trabalho Andressa Regina Vasques, Adriana Dervanoski, Marcelo Perfeto e João Renato de Mendonça Strelau.

Ao ex-bolsista Rodrigo Nalin (*in memorian*) que em pouco tempo se tornou uma pessoa inesquecível na minha vida, pela sua humildade, simplicidade, esforço e dedicação.

Ao bolsista Bruno Baumgarten, pelo apoio e comprometimento na realização de ensaios de laboratório.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro para a realização do presente trabalho.

A Universidade Federal de Santa Catarina, por ceder o espaço físico para a realização do presente trabalho.

A todos os integrantes do grupo de pesquisa LABSIN – LABMASSA que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do presente trabalho.

Ser ator ou atriz principal no teatro da vida não significa não falhar ou não chorar, mas ter habilidade para refazer caminhos, coragem para reconhecer erros, humildade para enxergar nossas limitações e força para deixar de ser aprisionado pelos pensamentos pessimistas e emoções doentias.

Augusto Cury

RESUMO

A dessulfurização é uma etapa importante no processamento de petróleo e o seu aprimoramento é fundamental para melhorar a qualidade dos derivados de petróleo, reduzir o impacto ambiental causado pelo produto final e diminuir os custos de produção. No presente trabalho, estudou-se a remoção de compostos organossulfurados de óleos lubrificantes de origem naftênica. Esses óleos são provenientes das correntes de destilação à vácuo, chamadas de gasóleo pesado. A sua comercialização, após o processamento nas refinarias, se dá na forma de óleos básicos, tornando-se apenas um óleo lubrificante após a colocação de aditivos pelo distribuidor final. Neste trabalho, avaliou-se tecnicamente a possibilidade de utilizar o processo de adsorção em coluna como alternativa ou complemento aos processos de hidrotreatamento utilizados para a dessulfurização de óleos lubrificantes naftênicos. Inicialmente, levantou-se os parâmetros termodinâmicos e cinéticos através da isoterma de equilíbrio e da cinética de adsorção em batelada. A capacidade máxima de adsorção de dibenzotiofeno, presente em óleos lubrificantes, pelo carvão, foi de 249,87mg/g. A análise de dibenzotiofeno, presente em óleos lubrificantes sintéticos, utilizando como elemento de medida a cromatografia gasosa e o método do padrão interno, se mostrou bastante eficaz. O modelo de cinética de pseudo 2.^a ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, sugerindo uma estrutura microporoso para o carvão que se ratificou com o diâmetro médio dos poros de 8 angstroms, resultante da análise da distribuição dos poros do carvão. As cinéticas de adsorção em processos contínuos foram realizadas em coluna de adsorção em escala laboratorial. Avaliou-se nesse experimento a influência da vazão e concentração de alimentação da coluna na eficiência de remoção de enxofre presente em óleos lubrificantes. Para facilitar o escalonamento da coluna desenvolveu-se um simulador utilizando um modelo matemático fenomenológico e o método de volumes finitos para a solução das equações do modelo. Os resultados obtidos pela rotina computacional corroboraram com os dados experimentais. O carvão utilizado foi regenerado à temperatura de 300°C, sendo que 89,68% da sua capacidade de adsorção foi restituída na primeira regeneração.

ABSTRACT

Desulfurization is an important stage in the processing of petroleum and its improvement is fundamental in order to improve the quality of petroleum derivatives, to reduce the environmental impact of the final product and to decrease the production costs. In this study the removal of organosulfur compounds from lubricating oils derived from naphthene is investigated. These oils are obtained from vacuum distillation streams known as heavy gas oil. They are commercialized, after processing in refineries, in the form of basic oils, becoming lubricating oils only after the addition of additives by the final distributor. In this study the column adsorption process was technically evaluated as a method to replace or complement the hydrotreatment processes used for the desulfurization of naphthenic lubricating oils. Firstly, the thermodynamic and kinetic parameters were determined through equilibrium isotherms and batch adsorption kinetics studies. The maximum capacity for the adsorption of dibenzothiophene (present in lubricating oils) onto carbon was 249,87 mg/g. The determination of dibenzothiophene present in synthetic lubricating oils using gas chromatography and the internal standard method was found to be efficient. A pseudo-second-order kinetic model gave the best fit to the experimental data, suggesting that the carbon has a microporous structure, which was verified by the average pore diameter of 8 angstroms according to the results for the pore size distribution of the carbon. The adsorption kinetics in continuous processes was determined in a laboratory scale adsorption column. In this experiment the influence of the column feed flow and concentration on the efficiency of sulfur removal from lubricating oils was evaluated. To facilitate the scaling of the column, a simulator was developed using a phenomenological mathematical model and the finite volumes method to solve the model equations. The results obtained from the computational routine were consistent with the experimental data. The carbon used was regenerated at a temperature of 300°C, with 89,68% of its adsorption capacity being recovered in the first regeneration.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	29
2. Objetivos	31
2.1 Objetivo Geral.....	31
2.2 Objetivos Específicos.....	31
3. Revisão Bibliográfica	33
3.1 Origem dos óleos lubrificantes	33
3.2 Classificação dos óleos lubrificantes	34
3.3 Processo de produção dos óleos lubrificantes.....	35
3.4 Compostos sulfurados.....	37
3.5 Corrosão de materiais na indústria.....	39
3.6 Adsorção	41
3.6.1 Carvão Ativado.....	41
3.6.2 Isotermas de equilíbrio	43
3.6.2.1 Isoterma de Langmuir.....	44
3.6.2.2 Isoterma de Langmuir – Freundlich	45
3.6.3 Cinética de adsorção	45
3.6.3.1 Cinética de pseudo 1. ^a ordem	46
3.6.3.2 Cinética de pseudo 2. ^a ordem	46
3.7 Formulação de modelos para a cinética de adsorção em coluna.....	47
3.7.1 Modelo LDFC.....	47
3.7.2 Coeficiente de transferência de massa externa	47
3.7.3 Modelo da difusão homogênea	49
3.8 Curva de ruptura	50
3.9 Regeneração.....	51
3.10 Cromatografia Gasosa.....	52
3.10.1 Método do padrão interno.....	52

4. Metodologia experimental.....	53
4.1 Adsorbato.....	53
4.2 Solvente	53
4.3 Adsorvente.....	54
4.4 Caracterização do carvão ativado	55
4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS).....	55
4.4.2 Área superficial e volume de microporos.....	55
4.5 Análise cromatográfica.....	55
4.6 Estudo cinético de adsorção em batelada	57
4.7 Estudo termodinâmico da adsorção	57
4.8 Ensaios cinéticos de adsorção em contínuo.....	58
4.9 Regeneração utilizando dessorção e ciclos de reúso.....	59
5. Simulação da coluna de adsorção em leito fixo	63
5.1 Modelagem Matemática	64
5.1.1 Equação cinética da fase fluida	64
5.1.2 Difusão externa.....	65
5.1.3 Adsorção intrínseca na superfície da partícula.....	66
5.1.4 Difusão interna no sólido adsorvente	66
5.1.5 Condições iniciais e de contorno	67
5.1.6 Parâmetros de Transporte	68
5.2 Metodologia numérica.....	69
5.2.1 Discretização da equação da conservação da espécie química.....	69
5.2.2 Discretização da equação da difusão no sólido	72
5.2.3 Discretização das condições de contorno	73
5.2.4 Rotina computacional para a solução da dinâmica de adsorção em contínuo.....	77
6. Resultados e discussões.....	79
6.1 Caracterização do adsorvente	79
6.2 Resultados numéricos	83

6.3 Resultados experimentais.....	94
6.3.1 Cinética de adsorção em batelada.....	94
6.3.2 Isotherma de equilíbrio	96
6.3.3 Adsorção em coluna de leito fixo	97
6.3.4 Regeneração e reúso do carvão ativado	104
6.3.5 Cinética de dessorção	107
6.3.6 Curva de Calibração	107
7. Conclusões e sugestões	109
Referências.....	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Unidade de destilação a três estágios com a fração geradora de óleos lubrificantes circundada de vermelho. (Fonte: ABADIE, 2002).	34
Figura 2: Fluxograma simplificado da unidade de hidrotreatamento de óleos lubrificantes (Fonte: ABADIE, 2002).	36
Figura 3: Taxa de corrosão de vários materiais em contato com hidrocarbonetos contendo 1,5% de produtos sulfurosos. (Fonte: TELLES, 2003).	40
Figura 4: Estrutura microcristalina do grafite (a,b) e estrutura turbostratic (c). Ilustração conceitual do carvão ativado granular (d). (Adaptado de: SUZUKI, 1990).	42
Figura 5: Óxidos de superfície na superfície do carvão: Ia) Grupo carboxila, removido a 200°C, Ib) Grupo carboxila, removido a 325°C, II) Grupo carboxila que existe como grupo lactol, III) Grupo hidroxil fenólico, IV) Grupo carbonila (Adaptado de: SUZUKI, 1990).	43
Figura 6: Classificação das isotermas segundo Brunauer. (Fonte: RUTHVEN, 1984).	44
Figura 7: (a) Perfis de concentração ao longo da coluna para diferentes tempos; (b) Curva de ruptura na saída da coluna. (Adaptado de: GEANKOPLIS, 2003)	50
Figura 8: Ilustração conceitual dos métodos de dessorção. (Adaptado de: SUZUKI, 1990)	52
Figura 9: Cromatograma referente à análise feita no CG nas condições de operação descritas anteriormente	56
Figura 10: Shaker utilizado nos ensaios adsorptivos em batelada.	57
Figura 11: Bancada experimental para a adsorção em leito empacotado de carvão.	59
Figura 12: Ultrassom com aquecimento utilizado na regeneração do carvão.	61
Figura 13: Malha para discretização das equações da fase fluida e fase sólida.	69
Figura 14. Condições de contorno com pontos fictícios	73
Figura 15: Fluxograma da rotina computacional implementada.	77

Figura 16: Micrografia da superfície do carvão utilizado como adsorvente.	80
Figura 17: Análise qualitativa da superfície do carvão obtida com o MEV-EDS.....	81
Figura 18: Isotherma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77K no carvão ativado virgem e saturado com DBT.....	82
Figura 19: Distribuição do tamanho dos poros para o carvão virgem.	82
Figura 20: Curvas de ruptura para diferentes malhas computacionais na coluna, mantendo malha da partícula com 35 volumes de controle.	85
Figura 21: Curvas de ruptura para diferentes malhas computacionais na partícula, mantendo a malha da coluna com 40 volumes de controle.	85
Figura 22: Curvas de ruptura para diferentes incrementos no tempo, com uma malha de 30x25	86
Figura 23: Perfil de concentração na partícula obtido no último volume de controle da coluna no tempo de 1 hora.....	87
Figura 24: Perfis de concentração ao longo da coluna, variando apenas o critério de erro na coluna, obtidos no tempo de 1 hora para uma malha de 40x35.	88
Figura 25: Perfis de concentração ao longo da partícula no último volume de controle da coluna, usando uma malha de 40x35, no tempo de 1 hora, para diferentes critérios de convergência no sólido.....	88
Figura 26: Perfis de concentração ao longo da coluna para diferentes tempos.	89
Figura 27: Perfis de concentração ao longo da partícula para diferentes tempos no primeiro volume de controle da coluna.....	89
Figura 28: Análise de sensibilidade da saturação de contaminante para diferentes alturas do leito de adsorção.	90
Figura 29: Análise de sensibilidade na saturação da coluna de adsorção, variando apenas o diâmetro das partículas.....	91
Figura 30: Análise de sensibilidade da saturação de contaminante pela coluna de adsorção, variando apenas a vazão de alimentação.....	92

Figura 31: Análise de sensibilidade da saturação da coluna de adsorção, variando apenas a concentração de alimentação do adsorbato.	93
Figura 32: Análise de sensibilidade da saturação da coluna de adsorção, variando apenas a porosidade do leito.....	93
Figura 33: Cinética de adsorção em batelada do DBT no carvão ativado.	94
Figura 34: Ajuste da cinética de pseudo 1. ^a ordem para o DBT na temperatura de 250 °C.	95
Figura 35: Ajuste da cinética de pseudo 2. ^a ordem para o DBT na temperatura de 250 °C.	95
Figura 36: Isoterma de adsorção do DBT no carvão ativo presente em decalina.....	96
Figura 37: Curvas de ruptura experimental versus simulada para $C_{A0}= 2003,8$ ppm e $Q=5,67$ ml/min.	99
Figura 38: Curva de ruptura experimental versus simulada para $C_{A0}= 498,44$ ppm e $Q=6,13$ ml/min.	101
Figura 39: Curva de ruptura experimental versus simulada para $C_{A0}= 2001,83$ ppm e $Q=3,04$ ml/min.	103
Figura 40: Avaliação do reúso do carvão ativado utilizando temperatura a 125°C como meio para a remoção do DBT, experimento 1.....	105
Figura 41: Avaliação do reúso do carvão ativado utilizando tolueno, ultrassom e temperatura como meio para a remoção do DBT, experimento 2.....	105
Figura 42: Avaliação do reúso do carvão ativado utilizando tolueno e ultrassom como meio para remoção do DBT, experimento 3.	106
Figura 43: Avaliação do reúso do carvão ativado utilizando temperatura de 300°C como meio para remoção do DBT, experimento 4.....	106
Figura 44: Cinética de dessorção do DBT tendo como fase líquida o tolueno.....	107
Figura 45: Curva de calibração referente à Tabela 16.....	108

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais compostos sulfurados encontrados no petróleo	38
Tabela 2: Compostos sulfurados encontrados em frações pesadas de destilados	39
Tabela 3: Propriedades físicas e químicas do dibenzotiofeno	53
Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do decahidronaftaleno.	54
Tabela 5: Propriedades do adsorvente	54
Tabela 6: Ensaio de regeneração do carvão ativado saturado com DBT	60
Tabela 7: Composição quantitativa da superfície do carvão.	81
Tabela 8: Característica do carvão.	83
Tabela 9: Planejamento da influência do refino de malha, passo de tempo e critério de convergência na solução numérica proposta.	84
Tabela 10: Parâmetros cinéticos dos modelos empíricos ajustados aos dados experimentais da Figura 33.....	96
Tabela 11: Parâmetros das isotermas de equilíbrio do DBT em carvão ativado	97
Tabela 12: Parâmetros operacionais e de projeto da coluna de adsorção referentes à Figura 37.....	98
Tabela 13: Parâmetros operacionais e de projeto da coluna de adsorção referentes à Figura 38.....	100
Tabela 14: Parâmetros operacionais e de projeto da coluna de adsorção referentes à Figura 39.....	102
Tabela 15: Parâmetros alimentados ao algoritmo computacional para a coluna de adsorção.....	104
Tabela 16: Dados de razão de concentração versus razão de área para a construção da curva de calibração do DBT presente em decalina.	108

SIMBOLOGIA

A_S = Área superficial externa da partícula [L^2]

b = Constante de equilíbrio de adsorção [$L^3.M^{-1}$]

c_A = Concentração da espécie A na fase fluida na interface entre as fases [$M.L^{-3}$]

C_A = Concentração da espécie química A na fase fluida [$M.L^{-3}$]

C_{A0} = Concentração inicial da espécie química A na fase fluida [$M.L^{-3}$]

C_A^* = Concentração de equilíbrio da espécie A na fase fluida [$M.L^{-3}$]

C_e = Concentração de equilíbrio da espécie A na fase fluida [$M.L^{-3}$]

d_p = Diâmetro da partícula [L]

D = Diâmetro [L]

D_{ax} = Dispersão axial na direção z [$L^2.T^{-1}$]

D_m = Difusividade molecular [$L^2.T^{-1}$]

D_S = Difusividade efetiva no sólido [$L^2.T^{-1}$]

D_S^* = Difusividade na superfície do adsorvente [$L^2.T^{-1}$]

j_D = Fator de Colburn [Adimensional]

K_1 = Velocidade específica da reação de 1.^a ordem [T^{-1}]

K_2 = Velocidade específica da reação de 2.^a ordem [$M.M.T^{-1}$]

k_c = Coeficiente global de transferência de massa [$L.T^{-1}$]

K_L = Coeficiente de transferência de massa externo [$L.T^{-1}$]

L = Comprimento do leito [L]

m_A = Massa da espécie química A [M]

N_{Ai} = Fluxo mássico total da espécie A na direção i [$M.L^{-2}.T^{-1}$]

n = Constante de Langmuir – Freundlich [Adimensional]

Re = Número de Reynolds [Adimensional]

Sc = Número de Schmidt [Adimensional]

Sh = Número de Sherwood [Adimensional]

q_A = Concentração do soluto A no adsorvente [$M.M^{-1}$]

q_A^* = Concentração de equilíbrio do soluto no adsorvente [$M.M^{-1}$]
 \bar{q}_A = Concentração média do soluto A no adsorvente [$M.M^{-1}$]
 q_e = Concentração de equilíbrio do soluto no adsorvente [$M.M^{-1}$]
 q_s = Número total de sítios por unidade de massa [M^{-1}]
 q_t = Quantidade de soluto adsorvido no tempo t [$M.M^{-1}$]
 P_e = Número de Peclet [Adimensional]
 Q = Vazão volumétrica na entrada da coluna [$L^3.T^{-1}$]
 r = Distância radial ao centro da partícula [L]
 R = Raio da partícula [L]
 R_A^{\dots} = Taxa de consumo da espécie química A por unidade de volume [$M.L^{-3}.T^{-1}$]
 v = Velocidade superficial da fase fluida [$L.T^{-1}$]
 V_p = Volume da partícula [L^3]
 V_z = Volume de fluido no espaço intersticial [L^3]
 V_{VC} = Volume de controle da coluna [L^3]
 v_z = Velocidade intersticial em z [$L.T^{-1}$]
 z = Altura ao longo da coluna [L]

Letras Gregas

α = Coeficiente da função de interpolação [Adimensional]
 β = Coeficiente da função de interpolação [Adimensional]
 ε = Porosidade [Adimensional]
 θ = Distância angular na partícula [Adimensional]
 μ = Viscosidade [$M.L^{-1}.T^{-1}$]
 ρ = Massa específica da fase fluida [$M.L^{-3}$]
 ρ_p = Massa específica real da partícula [$M.L^{-3}$]
 τ = Tortuosidade do sólido [Adimensional]

1. INTRODUÇÃO

A produção de alguns derivados de petróleo com baixo teor de enxofre tem sido uma preocupação mundial. Além do problema ambiental causado pela presença de enxofre, tanto pela combustão direta ou pelo descarte final do derivado de petróleo, existe a acentuada corrosão dos equipamentos (TELLES, 2003). Com o objetivo de atender às necessidades da sociedade, as refinarias têm se preocupado com as especificações e qualidade do produtos, buscando aperfeiçoar as tecnologias existentes e desenvolver novas tecnologias (BABICH e MOULIJN, 2003).

No Brasil, em plantas industriais, o processo de hidrotreatamento com hidrogênio tem sido amplamente aplicado para a remoção de compostos sulfurados, tanto para combustíveis de transporte, quanto para combustíveis de não transporte, incluindo óleos lubrificantes (ABADIE, 2002). No caso destes óleos as condições de operação se tornam mais severas devido à presença de compostos organossulfurados de baixa reatividade. Isso, além de encarecer o custo de processamento das cargas de hidrocarbonetos pesados devido ao maior consumo de energia, também ocasiona uma maior corrosão dos equipamentos de processo.

O hidrotreatamento é um processo de refino com hidrogênio cuja finalidade é estabilizar um determinado corte de petróleo ou eliminar compostos indesejáveis dos mesmos. A estabilização de frações de petróleo é conseguida por meio da hidrogenação de compostos reativos presentes. O hidrotreatamento pode ser empregado a todos os cortes de petróleo, tais como gases, naftas, querosene, diesel, gasóleos para craqueamento, lubrificantes, parafinas, resíduos atmosféricos e de vácuo (ABADIE, 2002).

No presente trabalho, estudou-se a remoção de compostos organossulfurados de óleos lubrificantes de origem naftênica. Esses óleos são provenientes das correntes de destilação à vácuo, chamadas de gasóleo pesado. A sua comercialização, após o processamento nas refinarias, se dá na forma de óleos básicos, tornando-se apenas um óleo lubrificante após a colocação de aditivos pelo distribuidor final.

Com o objetivo de avaliar tecnicamente uma forma alternativa ao hidrotreatamento de óleos lubrificantes, estudou-se amplamente o processo adsortivo. Este, muitas vezes, pode ser conduzido em

condições ambientais de pressão e temperatura, dependendo principalmente das características do adsorvente. A dessulfurização por adsorção é baseada na habilidade de um sólido adsorver seletivamente um composto organossulfurado presente em uma corrente de refinaria, sendo a eficiência de dessulfurização determinada principalmente pelas propriedades do adsorvente: a capacidade de adsorção, seletividade para compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade (BABICH e MOULIJN, 2003). Utilizou-se como adsorvente o carvão ativado porque este possui uma elevada área superficial e boa afinidade a compostos organossulfurados. Com objetivo de determinar a sua capacidade de adsorção, realizaram-se ensaios termodinâmicos, em condições ambientais, para levantar as isotermas de adsorção. Ajustou-se, aos dados experimentais, os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich. Também realizou-se a cinética de adsorção em batelada para determinar a taxa de adsorção do composto organossulfurado no adsorvente e o tempo necessário para atingir o equilíbrio na adsorção. A fim de se quantificar a velocidade específica de adsorção, ajustou-se os dados experimentais aos modelos de pseudo 1.^a ordem e pseudo 2.^a ordem. Esse ajuste também possibilitou a determinação indireta da microporosidade do adsorvente.

Também se estudou a cinética de adsorção em processos contínuos em escala laboratorial. Determinou-se experimentalmente a influência da vazão e concentração de alimentação na curva de ruptura da coluna de adsorção. Com base nisso, determinou-se a influência desses dois parâmetros na eficiência de remoção de enxofre presente em óleos lubrificantes. Com o intuito de desenvolver um simulador de colunas de adsorção para facilitar o dimensionamento e o *scale up* de colunas de adsorção, modelou-se a coluna de adsorção, aplicou-se o método dos volumes finitos para a discretização das equações do modelo e implementou-se um rotina computacional em Fortran para solucionar as equações discretizadas. Para testar a estabilidade e convergência do simulador, comparou-se os resultados do simulador com os dados da literatura e também com os resultados obtidos no presente trabalho.

Por fim, verificou-se a capacidade de regeneração do carvão ativado saturado com composto organossulfurado. Utilizou-se como agente de dessorção: temperatura, solvente e Ultrassom.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Avaliar a viabilidade técnica da utilização das colunas de adsorção como um processo alternativo ao hidrotreatamento.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Propor uma metodologia para medição da concentração do dibenzotiofeno presente em óleos lubrificantes naftênicos sintéticos.
- b) Avaliar o comportamento cinético e termodinâmico do processo de remoção de enxofre de óleos lubrificantes, utilizando o carvão ativado como adsorvente.
- c) Obter, experimentalmente, as curvas de ruptura da remoção de enxofre presente em óleos naftênicos sintéticos, usando uma coluna de leito fixo para diferentes vazões e concentrações de entrada.
- d) Realizar a modelagem matemática da coluna de adsorção e desenvolver um programa computacional baseado no método dos volumes finitos para resolução das equações matemáticas do modelo.
- e) Realizar um estudo de sensibilidade da saturação de enxofre para os seguintes parâmetros: diâmetro de partículas, vazão de entrada, altura do leito, concentração de entrada.
- f) Estudar a regeneração do carvão ativado após o seu uso na remoção de enxofre de óleos lubrificantes sintéticos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo será apresentada uma revisão sobre as principais características dos óleos lubrificantes, descrição do processo de hidrotreatamento dos óleos lubrificantes, alguns conceitos termodinâmicos e cinéticos do processo de adsorção, o comportamento teórico das colunas de adsorção, alternativas para a regeneração de adsorvente e o método analítico para medição de compostos organossulfurados.

3.1 Origem dos óleos lubrificantes

A destilação é o processo básico de separação das frações de petróleo, que consiste na vaporização e posterior condensação dos componentes do óleo cru (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. É o processo principal, a partir do qual os demais são alimentados, sendo o único que possui o petróleo bruto como corrente de alimentação. A unidade de destilação pode conter uma, duas ou três seções de operação, segundo as configurações a seguir:

- Unidade de uma seção com torre de destilação única;
- Unidade de duas seções com torres de destilação atmosférica e destilação a vácuo;
- Unidades de destilação a três seções com torres de pré-flash, destilação atmosférica e destilação a vácuo.

A unidade completa de três seções é o tipo mais comum e amplamente utilizado quando grandes capacidades de refino e a instalação de unidades de craqueamento são necessárias.

O resíduo obtido na seção de destilação atmosférica é um corte de alto peso molecular e é usado como corrente de alimentação da seção de destilação a vácuo, em que se trabalha a pressões sub-atmosféricas com o objetivo de gerar óleos lubrificantes ou gasóleo para as unidades de craqueamento catalítico. Dessa forma, promove-se o aproveitamento de um subproduto, que de outra forma, teria um baixo valor comercial. O fluxograma esquemático na Figura 1 exemplifica uma unidade de destilação a três seções (ABADIE, 2002).

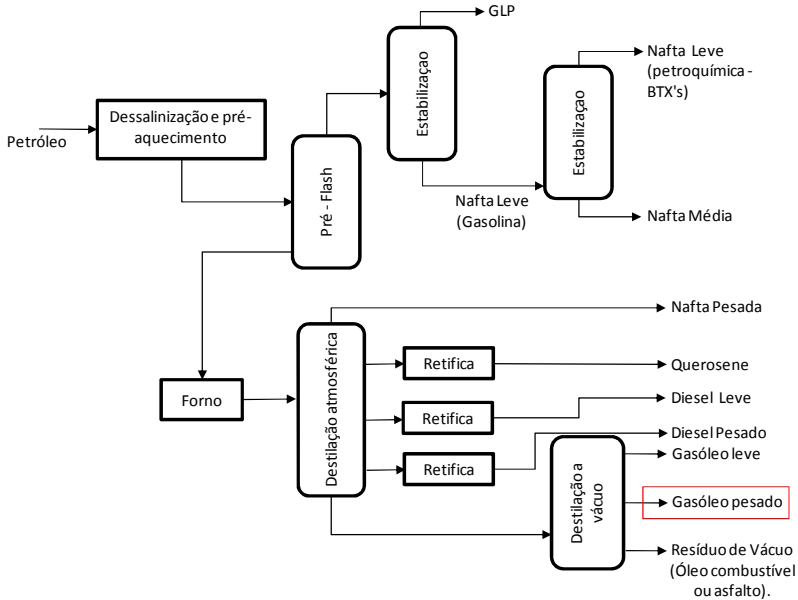


Figura 1: Unidade de destilação a três estágios com a fração geradora de óleos lubrificantes circundada de vermelho. (Fonte: ABADIE, 2002).

3.2 Classificação dos óleos lubrificantes

Os óleos lubrificantes são frações compreendidas na faixa do gasóleo de vácuo, obtidos sob determinadas condições de refino (ABADIE, 2002).

Devido à necessidade de produção de diversos tipos de óleos lubrificantes e a impossibilidade das refinarias de fabricar cada um deste tipos, as refinarias produzem apenas os óleos básicos de diferentes viscosidades. Estes óleos são fornecidos às empresas fabricantes de lubrificantes acabados, que os combinam e adicionam aditivos de modo a adequá-los ao uso especificado (ABADIE, 2002).

Uma característica desejada nos óleos lubrificantes é o baixo ponto de fluidez, pois alguns óleos necessitam manter-se no estado líquido a baixas temperaturas de operação. 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 a sua utilização na formulação de óleos de

lavagem, para compressores frigoríficos e para lubrificação a baixas temperaturas.

Os óleos parafínicos de alta qualidade possuem um alto índice de viscosidade, embora tenham um alto ponto de fluidez e um baixo poder de solvência em relação aos naftênicos. São indicados para a formulação de lubrificantes para motores a combustão, para sistemas hidráulicos, para engrenagens e outros óleos para trabalhos em condições severas (ABADIE, 2002).

3.3 Processo de produção dos óleos lubrificantes

Os óleos básicos, para que tenham suas propriedades compatíveis com as de um óleo lubrificante acabado, devem ser submetidos a várias etapas de refino. Estes processos são destilação atmosférica e a vácuo, Figura 1, desasfaltação, desaromatização, desparafinação e hidrotreatamento.

O óleo básico, previamente desaromatizado e desparafinado, necessita de um tratamento para adequá-lo ao consumo. A presença de compostos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, bem como compostos com duplas ligações, causa uma rápida deterioração do óleo, com consequente alteração de suas propriedades. Além disto, compostos de enxofre tornam o óleo corrosivo. É necessária, então, uma remoção desses compostos o que é feito por intermédio do hidrotreatamento (ABADIE, 2002).

O óleo básico, após penetrar na unidade de hidrotreatamento, é aquecido em permutadores, trocando calor com produtos quentes que deixam o processo. Em seguida, um forno cede ao óleo a energia necessária às reações, sob a forma de aumento de temperatura. À saída do forno, o óleo recebe uma corrente de hidrogênio aquecida e juntos penetram no reator. Esse é composto de um leito fixo de catalisador, depositado em várias camadas, permitindo a promoção das reações.

O efluente do gás, após ser refrigerado, sofre um “flash” a alta pressão, e o excesso de hidrogênio é eliminado. O produto líquido é retirado e submetido a um segundo “flash”, desta vez a baixa pressão, durante o qual o gás combustível e impurezas (NH_3 e H_2S) são vaporizados. Numa etapa posterior, o óleo é retificado com vapor d'água, eliminando-se os últimos traços de compostos voláteis. Como última etapa, o óleo sofre uma secagem a vácuo, de modo que traços de água não sejam arrastados pelo óleo.

O gás combustível produzido na unidade contém uma quantidade substancial de H_2S , e pode, por isso ser aproveitado para a produção de enxofre elementar.

As principais variáveis operacionais no hidrotratamento são a temperatura e a pressão. As temperaturas usuais de trabalho situam-se entre $280^{\circ}C$ e $420^{\circ}C$; já a pressão varia entre 10 e 250 kgf/cm^2 (ABADIE, 2002). A Figura 2 mostra o fluxograma simplificado de hidrotratamento dos óleos lubrificantes.

Outro fator que influencia o processo de hidrotratamento são os compostos de nitrogênio, que mesmo a baixas concentrações, interferem na saturação de enxofre no processo de hidrotratamento. Segundo CHOI *et al.* (2004), a remoção de nitrogênio antes da unidade de tratamento acelera as reações de dessulfurização na corrente de óleo básico, principalmente para processos que ocorrem em condições severas.

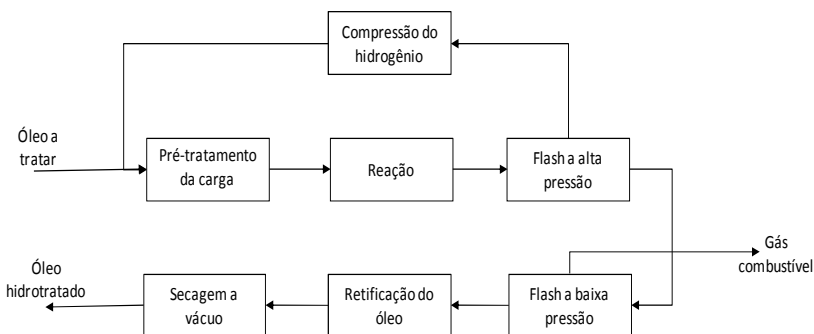


Figura 2: Fluxograma simplificado da unidade de hidrotratamento de óleos lubrificantes (Fonte: ABADIE, 2002).

Os processos mais difundidos na produção de óleos lubrificantes são a rota solvente que remove os compostos com heteroátomos através de tratamento com solvente, a rota hidrorrefino, removendo os mesmos por reação catalítica com hidrogênio, e o tratamento com adsorventes, consistindo na retirada dos compostos contaminantes a partir de sólidos adsorventes (ABADIE, 2002). O presente trabalho se detém à rota hidrorrefino, por causa de os óleos lubrificantes naftênicos, tomados como base para estudos, serem produzidos a partir desse processo, e ao tratamento do óleo básico com adsorventes que é o foco de estudo do presente trabalho.




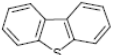
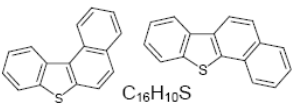
Os processos apresentados nessa seção, para produção de óleos lubrificantes, têm como objetivo gerar óleos básicos com as seguintes características (MOREIRA, 2010):

- Faixas determinadas de viscosidade e ponto de fulgor, de forma que seja possível atender às demandas mais variadas de aplicações;
- Baixo ponto de fluidez, de modo a permitir o escoamento para as partes a serem lubrificadas, principalmente nas condições de partida de equipamentos;
- Ausência de impurezas responsáveis pela corrosividade, odor, cor, baixa estabilidade e toxicidade;
- Composição e desempenho uniforme.

3.4 Compostos sulfurados

Os compostos sulfurados estão entre os mais importantes encontrados no petróleo e, apesar de serem encontrados diversos tipos destes compostos, as condições de formação, maturação, ou outras alterações *in situ* a que o reservatório tenha sido submetido, determinam o aparecimento de determinados compostos preferenciais. Entretanto compostos sulfurados de um tipo ou de outro estão presentes em todos os petróleos. A Tabela 1 ilustra os principais compostos sulfurados encontrados no petróleo. Em geral, o aumento da densidade do petróleo (e a consequente redução do °API) está relacionado com o aumento do teor de compostos sulfurados (SPEIGHT, 2001).

Tabela 1: Principais compostos sulfurados encontrados no petróleo

Tipo de composto	Nomenclatura/Classe	Efeito
H – S – H	Sulfeto de hidrogênio	Odor desagradável; reduzem a octanagem e a estabilidade e causam corrosão
R – S – H	Mercaptans ou tioalcoois	
R – S – R	Sulfetos ou tioésteres	Reduzem a octanagem
R – S – S – R	Dissulfetos	Reduzem a octanagem e a estabilidade
R – S – S – S – S – R	Polissulfetos	Reduzem a octanagem e a estabilidade e causam corrosão.
$C_6H_5 - S - H$	Tiofenóis	Reduzem a estabilidade.
	$C_6H_{10}S$	Sulfetos cíclicos
	C_4H_4S	Tiofeno
	C_8H_6S	Benzotiofeno ou Tionafteno
	$C_{12}H_8S$	Dibenzotiofeno
	$C_{16}H_{10}S$	Naftobenzotiofeno

Fonte: SPEIGHT (2001).

Apesar de a proporção de enxofre aumentar com o ponto de ebulição durante a destilação, as frações médias devem conter mais enxofre que as frações com pontos de ebulição maiores, devido à decomposição de alguns compostos com pesos moleculares mais altos (SPEIGHT, 2001).

Como os óleos lubrificantes provêm de frações mais pesadas, os compostos sulfurados presentes neles possuem uma maior complexidade e são difíceis de decompor-se na temperatura de destilação. Segundo SONG (2003), os compostos sulfurados encontrados nas correntes de óleos que se destinam à produção de lubrificantes seguem a classificação da Tabela 2.

Tabela 2: Compostos sulfurados encontrados em frações pesadas de destilados.

Compostos de enxofre	Frações de óleo
Compostos sulfurados com três anéis policíclicos ou mais, incluindo dibenzotiofeno e benzonaftotiofeno	Gasóleos pesados, gasóleo de vácuo e resíduo de destilação

Fonte: SONG (2003).

Conforme os compostos de enxofre se tornam mais complexos, Tabela 2, as suas reatividades diminuem; por isso se torna mais difícil a sua remoção através do hidrotreatamento (MOREIRA, 2010).

3.5 Corrosão de materiais na indústria

Define-se corrosão como sendo um conjunto de fenômenos de deterioração progressiva dos materiais, principalmente metálicos, em consequência de reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio ambiente. No caso dos equipamentos de processo, o agente que geralmente causa problemas de corrosão mais graves e mais frequentes no material é o próprio fluido contido no equipamento (TELLES, 2003).

A corrosão é um problema muito sério em todas as indústrias, sendo responsável por enormes prejuízos decorrentes da necessidade constante de substituir equipamentos destruídos e também de superdimensionar numerosas peças para evitar a possibilidade de falhas em serviço. Aproximadamente 25% de todo o aço no mundo destina-se, exclusivamente, a repor material destruído pela corrosão (TELLES, 2003).

Além das perdas diretas, a corrosão é também responsável por numerosas perdas indiretas, tais como paradas não programadas de equipamentos e de sistemas – com os respectivos lucros cessantes –, perdas de produto por vazamento e outras causas, perda de eficiência de equipamentos devido a incrustações que causam aumento de atrito e redução da transferência de calor, contaminação de produtos por resíduos da corrosão. O custo global dessas perdas indiretas é muito

difícil de estimar, mas é certamente igual ou maior do que das perdas diretas.

Para muitos serviços, inclusive alguns meios de alta corrosão, o aço-carbono é aceitável dentro de certas restrições e precauções. Os hidrocarbonetos têm, quase sempre, alguma quantidade de compostos sulfurados como impurezas. Esses compostos promovem no aço-carbono, em temperaturas acima de 260°C, uma severa corrosão que aumenta rapidamente com a temperatura, tendo um máximo entre 350°C e 420°C. Dependendo do tipo de equipamento, da natureza e da quantidade dos compostos de enxofre, bem como da taxa de corrosão admitida, o aço-carbono pode ser empregado até temperatura de 280°C a 380°C.

A Figura 3 mostra as curvas da taxa de corrosão do aço carbono e de outros aços, para petróleo, com 1,5% de produtos sulfurosos e, também, os fatores de correção para outras percentagens desses compostos (TELLES, 2003).

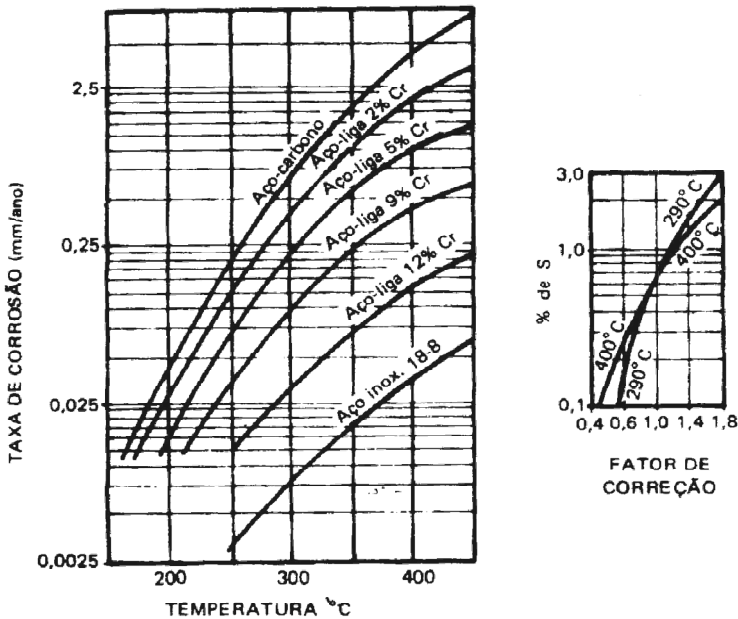


Figura 3: Taxa de corrosão de vários materiais em contato com hidrocarbonetos contendo 1,5% de produtos sulfurosos. (Fonte: TELLES, 2003).

Considerando, então, o alto custo de energia e de operação da unidade de hidrotreatamento, como também as maiores exigências de qualidade dos produtos acabados, o processo adsorptivo pode se tornar uma alternativa viável para a redução de custo e ganho de qualidade na produção de óleos lubrificantes.

Segundo KIM *et al.* (2006), uma aplicação em potencial para as refinarias de petróleo é o uso de uma unidade de adsorção, para a ultra dessulfurização de compostos organossulfurados, após o processo de hidrodessulfurização. Essa nova configuração poderia remover todos os compostos de enxofre presentes nas correntes líquidas de óleos.

3.6 Adsorção

O processo de adsorção explora a habilidade de certos materiais sólidos em concentrar certa substância em sua superfície a partir de uma fase fluida. Dessa maneira, os componentes presentes na solução líquida podem ser separados dela. Separações típicas de líquidos incluem a remoção de umidade dissolvida em gasolina, descoloração de produtos do petróleo e soluções aquosas de açúcar. A escala de operação varia entre alguns gramas em laboratório até milhares de quilogramas em plantas industriais (TREYBAL, 1980).

A adsorção física é causada principalmente pelas forças de van der Waals e forças eletrostáticas entre as moléculas de adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente. Portanto os adsorventes são primeiramente caracterizados pelas propriedades da superfície como: área superficial e polaridade.

Uma grande área superficial é preferível para que o adsorvente tenha grande capacidade adsorptiva, mas a criação de área superficial interna grande, em um volume limitado, inevitavelmente, aumentará significativamente o número de poros pequenos entre as superfícies de adsorção. O tamanho dos microporos determina a acessibilidade da molécula de adsorbato à superfície de adsorção, logo a distribuição de tamanho dos poros é outra propriedade para a caracterização adsorptiva do adsorvente (SUZUKI, 1990).

3.6.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é normalmente produzido pela decomposição térmica de material carbonoso, seguido de ativação com vapor ou dióxido de carbono à alta temperatura (700 – 1100 °C). A ativação

consiste na remoção de produtos carbonizados remanescentes, formados durante a pirólise, de modo que ocorre a abertura dos poros (RUTHVEN, 1984).

Os microporos, onde grande parte da adsorção ocorre, estão na forma de espaços bidimensionais entre duas paredes de grafite, planos micro cristalinos de átomos de carbono. A distância entre dois planos de grafite vizinhos é de 0,376 nm, mas no caso de carvão ativado com estrutura cristalina mais desordenada, como no caso da estrutura turbostratic, esse valor tem que ser bem maior; caso contrário a molécula de adsorbato não teria acesso à superfície de adsorção (Figura 4).

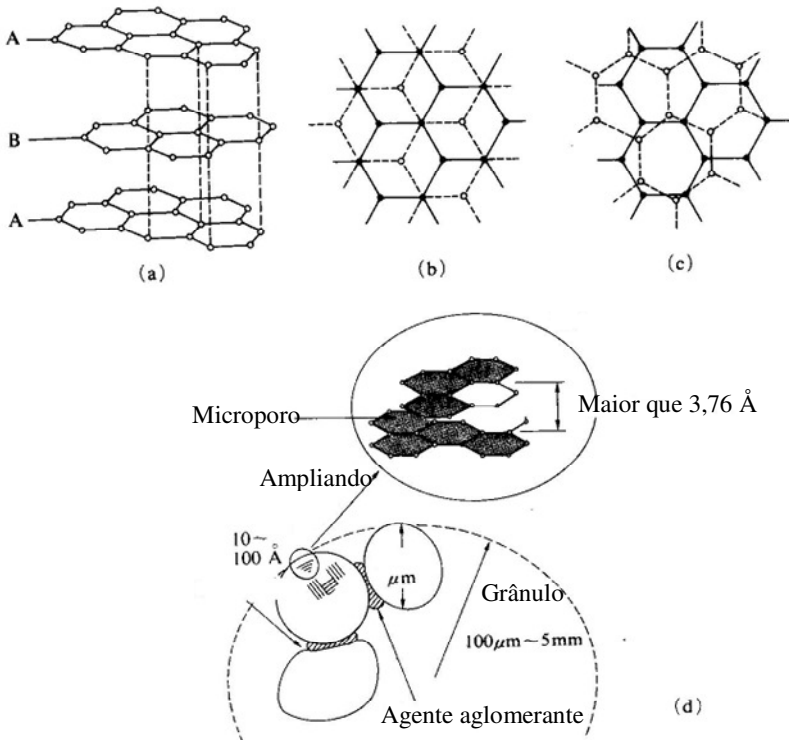


Figura 4: Estrutura microcristalina do grafite (a,b) e estrutura turbostratic (c). Ilustração conceitual do carvão ativado granular (d). (Adaptado de: SUZUKI, 1990).

A maior parte dos carvões ativados contém algum complexo de oxigênio, proveniente da matéria prima ou da adsorção química do ar durante o estágio de ativação ou durante a estocagem do carvão após a ativação (PERUZZO *et al.*, 2008). Os óxidos de superfície adicionam uma natureza polar ao carvão ativado, por exemplo: hidrofilicidade, acidez e potencial zeta negativo (SUZUKI, 1990). Os complexos de oxigênio na superfície existem principalmente em 4 formas diferentes de óxidos ácidos de superfície: I) grupos carboxílicos fortes, II) grupos carboxílicos fracos, III) grupos fenólicos e IV) grupo carbonila. A Figura 5 ilustra os principais óxidos encontrados na superfície do carvão.

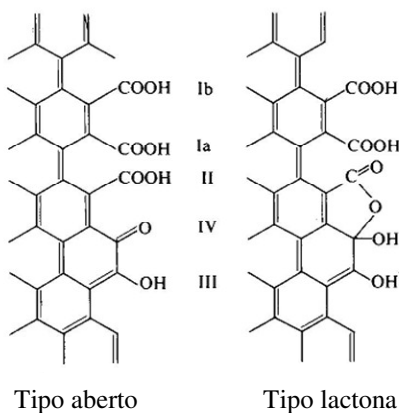


Figura 5: Óxidos de superfície na superfície do carvão: Ia) Grupo carboxila, removido a 200°C, Ib) Grupo carboxila, removido a 325°C, II) Grupo carboxila que existe como grupo lactol, III) Grupo hidroxil fenólico, IV) Grupo carbonila (Adaptado de: SUZUKI, 1990).

3.6.2 Isotermas de equilíbrio

Quase todos os processos de separação adsorptiva dependem mais da adsorção física que da quimissorção.

A adsorção física pode ser dividida em 5 classes, conforme mostra a Figura 6. As isotermas de adsorventes microporosos, que possuem tamanho de poro não muito maior que o diâmetro molecular das moléculas de adsorbato, são normalmente do tipo I. Esse tipo de comportamento é devido ao adsorvente possuir um limite de saturação que corresponde ao completo preenchimento dos microporos. Se a

atração intermolecular é grande, a isoterma do tipo V será observada. A isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas sobre a superfície plana ou na parede do poro muito maior que o diâmetro molecular do adsorbato. As isotermas II e III somente são observadas em adsorventes com larga faixa de tamanho de poros (RUTHVEN, 1984).

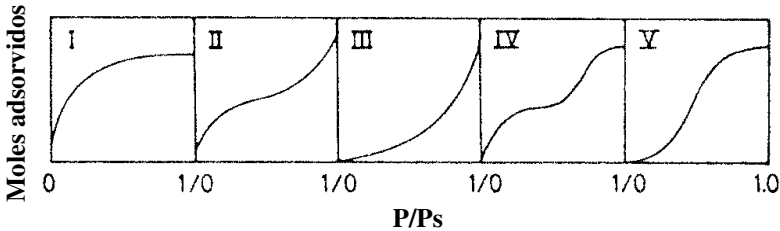


Figura 6: Classificação das isotermas segundo Brunauer.
(Fonte: RUTHVEN, 1984).

3.6.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo teórico mais simples para adsorção em monocamada é dado por Langmuir (RUTHVEN, 1984). Esse modelo considera as seguintes hipóteses em sua idealização:

- As moléculas do adsorbato adsorvem em um número fixo de sítios com localização bem definida;
- Cada sítio pode adsorver somente uma molécula de adsorbato;
- Todos os sítios são energeticamente iguais.
- Não há interação, entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

O modelo de Langmuir é representado pela equação 1:

$$q_e = \frac{q_s b C_e}{1 + b C_e} \quad 1$$

onde:

- C_e = Concentração da fase fluida em equilíbrio com a fase sólida;
- q_e = Concentração do soluto no adsorvente;

q_s = Número total de sítios por unidade de massa ou volume de adsorvente;

b = Constante de equilíbrio de adsorção;

Um procedimento simples para efetuar o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir envolve a plotagem da razão C_e/q_e versus $1/C_e$. O rearranjo da equação 1 fornece:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_s} + \frac{C_e}{q_s} \quad 2$$

Como a isoterma de Langmuir possui um comportamento qualitativo igual à isoterma I, deverá ocorrer um bom ajuste para várias isotermas experimentais dentro de uma grande faixa de concentração, escolhidos de forma apropriada os valores de b e q_s . Entretanto, a não ser que a isoterma experimental compreenda toda a faixa de concentração, desde a região da lei de Henry até o limite de saturação, as constantes obtidas do ajuste dos dados experimentais ao modelo poderão ter pouco significado físico (RUTHVEN, 1984).

3.6.2.2 Isoterma de Langmuir – Freundlich

Visto que o modelo de Langmuir não prediz corretamente o comportamento do equilíbrio em misturas, modificou-se a sua equação pela introdução de uma expressão da lei de potência no formato da isoterma de Freundlich.

Para componentes puros, a isoterma de Langmuir – Freundlich é descrita conforme a equação 3:

$$q_e = \frac{q_s b C_e^n}{1 + b C_e^n} \quad 3$$

Apesar da sua inconsistência termodinâmica, essa isoterma é amplamente usada no projeto de equipamentos.

3.6.3 Cinética de adsorção

A análise de equilíbrio é fundamental para ponderar a afinidade ou capacidade de um adsorvente. Entretanto, os dados termodinâmicos

podem somente prever o estado final de um adsorvente a partir do estado inicial. Portanto é importante determinar 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 (HO *et al.*, 1999).

3.6.3.1 Cinética de pseudo 1.^a ordem

Os dados experimentais da velocidade de adsorção de um composto a partir da fase fluida até a fase sólida podem ser representados pela equação 4, sendo esta proposta por Lagergren, baseado na capacidade do adsorvente.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad 4$$

onde:

- q_e = Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio;
- q_t = Quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente em qualquer tempo t ;
- K_1 = Velocidade específica ou taxa constante de adsorção de pseudo 1.^a ordem;

3.6.3.2 Cinética de pseudo 2.^a ordem

A expressão cinética de pseudo 1.^a ordem, em alguns casos, representa os dados experimentais apenas nos primeiros tempos iniciais. Por isso a equação de pseudo 2.^a ordem pode ser utilizada, visto que os dados experimentais são melhor correlacionados dentro de um longo período de tempo (HO *et al.*, 1999). Quando o modelo cinético de pseudo 2.^a ordem é utilizado, assume-se que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente e a lei de velocidade é descrita conforme a equação 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad 5$$

onde:

- K_2 = Velocidade específica ou taxa constante de adsorção de pseudo 2.^a ordem;
- q_e = Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio;

A partir da integração e linearização das equações 4 e 5, determina-se os parâmetros referentes a cada modelo cinético.

3.7 Formulação de modelos para a cinética de adsorção em coluna

Para um sistema líquido-sólido, em leito empacotado, a cinética de adsorção pode ser idealizada pelo modelo das resistências em série, sendo descrita pelas seguintes etapas sequenciais:

- 1) Transferência de massa externa do adsorbato presente na fase fluida à superfície do sólido;
- 2) Transporte intrapartícula do adsorbato no adsorvente;
- 3) Adsorção na superfície interna do adsorvente;

Cada etapa representa a resistência ao transporte de massa, podendo haver uma ou mais etapas limitantes (RUTHVEN, 1984).

3.7.1 Modelo LDFC

Para representar a taxa de transferência de massa da fase fluida para o adsorvente, é usada a aproximação da força motriz linear (LDFC), dada por:

$$\frac{d\bar{q}_A}{dt} = k_c(C_A - C_A^*) \quad 6$$

onde C_A^* é a concentração de equilíbrio com \bar{q}_A . Esse modelo baseia-se na idéia de que a taxa de transferência de massa está relacionada ao coeficiente global de transferência de massa, k_c , que se baseia no gradiente de concentração na fase fluida como sendo a força motriz (SUZUKI, 1990).

3.7.2 Coeficiente de transferência de massa externa

Os coeficientes de transferência de massa externos podem ser utilizados como parâmetros cinéticos da equação da taxa de

transferência de massa externa nos leitos empacotados. Esses coeficientes de transferência de massa obtidos a partir de dados experimentais são correlacionados através do uso de números adimensionais. Esses números adimensionais são descritos conforme segue:

Número de Reynolds:

$$\text{Re} = \frac{\rho v D}{\mu} \quad 7$$

Número de Schmidt:

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad 8$$

Número de Sherwood:

$$\text{Sh} = \frac{k_c D}{D_{AB}} \quad 9$$

Frequentemente, o coeficiente de transferência de massa correlaciona-se com o fator de Colburn j_D , que está relacionado a k_c e Sc conforme é apresentado na equação 10:

$$j_D = \frac{k_c}{v} (\text{Sc})^{2/3} \quad 10$$

Uma grande área de transferência de massa pode estar contida num pequeno volume de leito empacotado. A porosidade desse leito, em geral, varia entre 0,3 e 0,5. Visto que caminhos preferenciais, empacotamento desuniforme penalizam a acuracidade dos dados experimentais, esses podem diferir entre diferentes pesquisadores. Para a transferência de massa em líquidos, leito empacotado, Re variando entre 0,0016 – 55 e Sc variando entre 165 – 70000, a correlação que deve ser usada é dada pela equação 11, conforme CREMASCO (1998):

$$j_D = \frac{1.09}{\varepsilon} (\text{Re})^{-2/3} \quad 11$$

3.7.3 Modelo da difusão homogênea

Para a difusão intrapartícula controlada pela resistência nos microporos, considera-se o caso mais simples: o de uma única partícula de adsorvente exposta a uma variação de concentração na superfície externa. Como muitos adsorventes podem ser aproximados por uma esfera, o transporte intrapartículas é descrito em coordenadas esféricas conforme a equação 12:

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{D_S}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad 12$$

onde D_S é a difusividade efetiva no sólido.

O mesmo equacionamento, usado para um sistema em batelada, aplica-se para a modelagem das partículas numa coluna (RUTHVEN, 1984).

A difusão de partículas adsorvidas na superfície deve contribuir para o transporte dos adsorbatos no interior da partícula. Esse efeito é bastante dependente da mobilidade do adsorbato, que é determinada pela magnitude relativa entre o calor de adsorção e a energia de ativação de migração. O coeficiente de difusão na superfície pode ser escrito conforme a equação 13:

$$D_s = D_s^* / \tau^2 \quad 13$$

onde D_s^* é a difusividade na superfície do adsorvente e τ é a tortuosidade do sólido (SUZUKI, 1990).

3.8 Curva de ruptura

Em termos operacionais, uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver contaminante, de tal forma que à saída do efluente cumpra-se com os níveis permitidos de concentração. Esse tempo de trabalho pode ser expresso mediante a curva de ruptura conforme mostra a Figura 7.

Grande parte da adsorção, em qualquer instante de tempo, ocorre em uma região de adsorção limitada, chamada de zona de transferência de massa conforme mostra a Figura 7. À medida que a solução escoar, essa zona de transferência de massa, com formato de S, se move ao longo da coluna. Em um tempo definido t_3 , Figura 7, quando quase todo o leito está saturado do soluto, a concentração de saída é, ainda assim, aproximadamente zero, conforme ilustra a Figura 7. A concentração na saída se mantém em zero até que a zona de transferência de massa começa a atingir a saída da torre no tempo t_4 . Então a concentração começa a aumentar e no tempo t_5 a concentração de saída atinge a concentração c_b , chamada de “break point”. Após o “break point” ser atingido, a concentração c sobe rapidamente até atingir o ponto c_d , onde o leito é dito saturado (GEANKOPLIS, 2003).

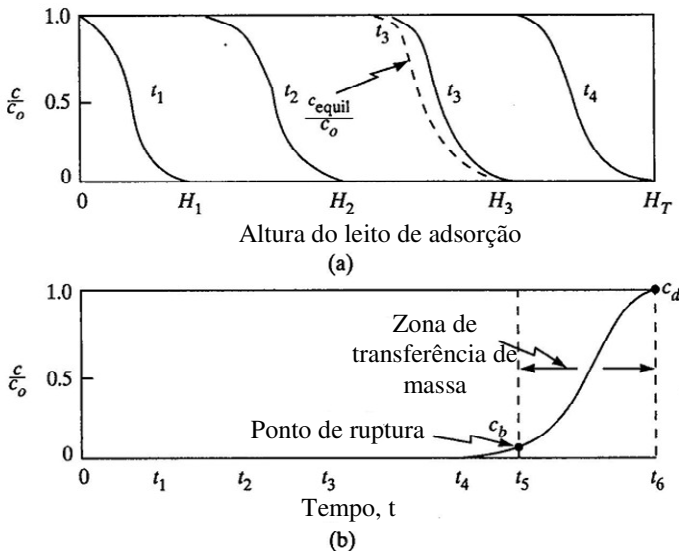


Figura 7: (a) Perfis de concentração ao longo da coluna para diferentes tempos; (b) Curva de ruptura na saída da coluna. (Adaptado de: GEANKOPLIS, 2003).

O projeto de uma coluna de adsorção para a purificação de um líquido ou gás envolve a escolha de um adsorvente e do tamanho das partículas, da velocidade da fase fluida apropriada para determinar a área do leito e a altura do leito para um determinado tempo de ciclo ou o cálculo da curva de ruptura para uma altura de leito escolhida (McCABE *et al.*, 1993).

3.9 Regeneração

Como a adsorção é um processo transiente, ou seja, a capacidade do adsorvente diminui conforme o processo de adsorção avança, é necessária a regeneração ou reativação do mesmo para possibilitar o seu reúso. O objetivo principal da regeneração é a recuperação da capacidade de adsorção do adsorvente saturado e, como segundo plano, a recuperação de compostos de alto valor, presentes na fase sólida (SUZUKI, 1990).

Existem vários processos alternativos para regeneração de carvão saturado:

- 1) Dessorção por uma corrente de inerte;
- 2) Dessorção à alta temperatura onde a isoterma de adsorção é consideravelmente vantajosa para dessorção;
- 3) Remoção por solvente através da extração do adsorbato;
- 4) Remoção por decomposição térmica ou decomposição bioquímica;
- 5) Remoção por solvente utilizando também ultrassom e temperatura;

O Método 2 pode ser aplicado para adsorção em fase líquida, se a relação de equilíbrio termodinâmico permitir. O método 5 também é aplicado para a adsorção em fase líquida e é especialmente efetivo quando a recuperação do adsorvente é desejável (LIANG *et al.*, 2009). A Figura 8 ilustra a diferença entre os métodos 2 e 5.

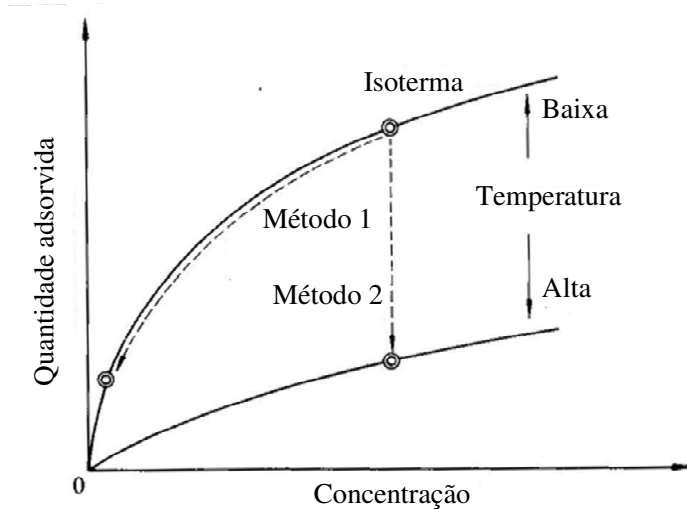


Figura 8: Ilustração conceitual dos métodos de dessorção.
(Adaptado de: SUZUKI, 1990).

3.10 Cromatografia Gasosa

Existem diversas etapas que podem ser efetuadas para assegurar a exatidão em procedimentos analíticos. A maioria delas depende da minimização ou correção de erros que podem ocorrer na etapa de medida. Deve-se observar, entretanto, que a exatidão e a precisão globais de uma análise podem estar limitadas não pela etapa de medida, mas por fatores como amostragem, preparo da amostra e calibração (SKOOG, 2006).

3.10.1 Método do padrão interno

A maior precisão na cromatografia gasosa é obtida empregando-se padrões internos porque as incertezas introduzidas pela injeção da amostra, vazão e variações nas condições da coluna são minimizadas. Nesse procedimento, uma quantidade cuidadosamente medida de um padrão interno é introduzida em cada padrão de calibração e na amostra e a razão entre área do pico do analito (ou sua altura do pico) e a área do pico do padrão interno (ou sua altura) é utilizada como parâmetro analítico. Naturalmente, o padrão interno deve estar ausente na amostra a ser analisada.

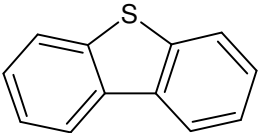
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Apresenta-se a seguir todas as metodologias empregadas para a realização dos experimentos termodinâmicos, o levantamento de parâmetros cinéticos em batelada e em contínuo, como também o procedimento de regeneração do adsorvente utilizado. Encontra-se também neste capítulo a metodologia para caracterização do adsorvente e a medição de composto organossulfurado.

4.1 Adsorbato

Utilizou-se como adsorbato o composto dibenzotiofeno (DBT), conforme apresentado na Tabela 3. Esse representa os compostos de enxofre comumente encontrados nas correntes de óleos básicos naftênicos, fração de interesse no presente trabalho. Conforme mostra a Tabela 2, o dibenzotiofeno é encontrado nas correntes de gasóleo pesado, usadas para produzir os óleos lubrificantes.

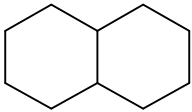
Tabela 3: Propriedades físicas e químicas do dibenzotiofeno

Estrutura molecular	Propriedades físicas e químicas
 Dibenzotiofeno	Massa molar: 184,26 (g/mol) Ponto de ebulição: 332-333 (°C) Massa específica: 1,292 (g/cm ³) Solubilidade em água: nenhuma

4.2 Solvente

Para representar os óleos lubrificantes naftênicos, usou-se o decahidronaftaleno (DHN), por possuir propriedades físicas e químicas semelhantes a dos óleos naftênicos e também por estar presente no óleo real. Segundo KUMAGAI *et al.* (2010), a tensão superficial e a viscosidade do solvente influenciam a taxa de adsorção do DBT no carvão ativado. Esse composto, Tabela 4, é denominado de óleo lubrificante naftênico sintético.

Tabela 4: Propriedades físicas e químicas do decahidronaftaleno.

Estrutura molecular	Propriedades físicas e químicas
 <p>Decahidronaftaleno</p>	<p>Massa molar: 138,25 (g/mol) Ponto de ebulição: 185-195 (°C) Densidade relativa (água=1): 0,87 - 0,90 (g/cm³) Solubilidade em água: nenhuma Pressão de vapor, KPa a 20°C: 0,127 Densidade Relativa de vapor (ar=1): 4,8 Ponto de fulgor: 57 (°C) Temperatura de autoignição: 255 (°C) Viscosidade a 25°C: 1,825 (cp)</p>

4.3 Adsorvente

O sólido utilizado como adsorvente foi o carvão ativado, fornecido pela Empresa Carbomafra, de origem vegetal e ativado fisicamente à elevada temperatura. As suas propriedades físicas estão apresentadas na Tabela 5. Segundo BAMUFLEH (2009), o mecanismo de adsorção do DBT no carvão ativado se baseia na hipótese de que uma forte interação ocorre entre o enxofre elementar, presente no DBT, e os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. Outra ligação possível é a interação dos elétrons $\pi - \pi$ entre a superfície do grafite e os anéis do DBT (ANIA e BANDOSZ, 2005).

Tabela 5: Propriedades do adsorvente

Propriedade	Valor	Metodologia
Área superficial	757,42 m ² /g	BET
Massa específica real	1,477 g/cm ³	Picnometria
Densidade aparente	0,520 g/cm ³	Fabricante
Granulometria	14/30 mesh	Análise granulométrica
Diâmetro médio da partícula	0,0922 cm	Estimado

4.4 Caracterização do carvão ativado

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS)

Avaliou-se a morfologia do carvão mediante a utilização do microscópio eletrônico de varredura, modelo JSM-6390LV, marca JEOL, localizado no laboratório de Microscopia Eletrônica (LCME) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Esse equipamento possui acoplado um sistema de espectrometria por dispersão de energia (EDS), que permite determinar a composição da amostra de carvão de forma qualitativa e semi qualitativa.

4.4.2 Área superficial e volume de microporos

Para a análise instrumental de área superficial e volume de microporos, utilizou-se o equipamento Quantachrome Autosorb-1C, que se baseia na determinação da quantidade de nitrogênio gasoso necessário para formar uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. Esse composto deve estar sempre na temperatura de 77K. Após adquirida a isoterma, empregou-se o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller, BET (RUTHVEN, 1984), para se determinar a área superficial do adsorvente. Além disso, o Autosorb trabalha com programas que permitiram calcular o volume de poros e o tamanho médio dos poros.

4.5 Análise cromatográfica

O método de análise química utilizado para a identificação do dibenzotiofeno presente no óleo lubrificante sintético foi a cromatografia gasosa. O equipamento utilizado foi o Cromatógrafo a Gás, marca Shimadzu, modelo GC-17A com detector com ionização de chama (DIC ou FID). Foi empregada uma coluna apolar de composição 5% fenil-metil polisiloxane da marca J & W Scientific. As condições de operação que garantiram uma ótima separação dos compostos de interesse foram:

Coluna: DB-5, 30m x 0,25mm, filme 0,25µm;

Forno: 50°C para 250°C a 8 °C/min;

Detector: FID, 300°C;

Injetor: 2 μ l, split 1:5, 250°C;

Gás de arraste: Nitrogênio;

Gás combustível: Hidrogênio;

Gás comburente: Oxigênio;

Para diminuir o erro nas medidas do equipamento, usou-se o método do padrão interno, conforme visto na revisão bibliográfica, sendo o tetraidronaftaleno o padrão interno escolhido. Também se optou em fazer a análise em triplicata 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 dibenzotiofeno, tetraidronaftaleno e decahidronaftaleno trans e cis foram respectivamente: 21,33min, 10,92min, 9,76min e 8,86min, sendo o cromatograma referente a essa análise mostrado na Figura 9.

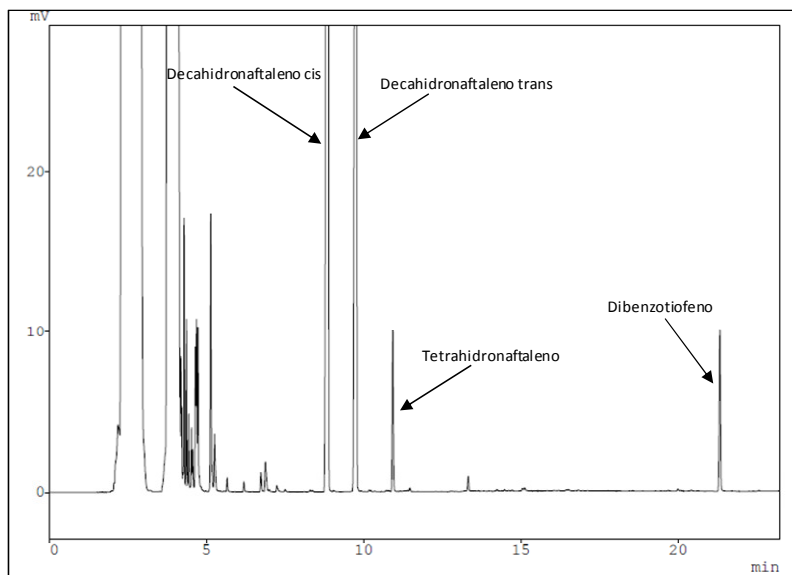


Figura 9: Cromatograma referente à análise feita no CG nas condições de operação descritas anteriormente.

A curva de calibração foi determinada para a concentração de dibenzotiofeno entre 30 mg/l e 2000 mg/l.

4.6 Estudo cinético de adsorção em batelada

Com o objetivo de determinar o tempo necessário para que a adsorção do dibenzotiofeno no carvão atingisse o equilíbrio, aplicou-se o procedimento do reator em batelada agitado, através do uso de um erlenmeyer agitado por um shaker, Figura 10. Esse sistema garante uma boa isothermicidade e um bom contato entre a fase sólida e a fase fluida.

Preparou-se, inicialmente, num frasco, uma solução de 200ml, de DHN, contendo 2008mg/l de DBT. Então, adicionou-se 20g de carvão, previamente ativado a 125°C, na solução e a levou ao shaker. O erlenmeyer permaneceu, à temperatura de 25°C, sob agitação, 5,5 dias no shaker, quando se constatou que o sistema atingira o estado de equilíbrio.

Para medir a concentração de DBT na fase fluida ao longo do tempo, retirou-se alíquotas de 2ml e as analisou no CG, conforme procedimento descrito na seção anterior.

Determinada a curva cinética experimental, ajustaram-se os modelos de 1.^a e 2.^a ordens aos dados experimentais e realizou-se a isoterma para o mesmo sistema, baseando-se no tempo de equilíbrio obtido a partir da cinética.

4.7 Estudo termodinâmico da adsorção

Para determinar a capacidade do adsorvente, carvão, e o estado de equilíbrio termodinâmico entre o DBT presente na fase fluida e na fase adsorvente, lançou-se mão do conceito de isotermas de equilíbrio.



Figura 10: Shaker utilizado nos ensaios adsorptivos em batelada.

O experimento necessário para a obtenção da isoterma de equilíbrio consistiu na preparação de 6 frascos de amostra, cada um com uma solução de DHN, com concentração de DBT variando entre 4000mg/l e 2000mg/l. Feito isso, adicionou-se 20g de carvão, previamente ativado a 125°C, a cada erlenmeyer e os levou ao shaker, Figura 10. Os erlenmeyers permaneceram sete dias, conforme o tempo mínimo estabelecido pela cinética, a 25°C, sob agitação, no shaker.

Finalizada essa etapa, coletaram-se 2ml do sobrenadante de cada frasco e os analisaram no CG. Então os dados experimentais adquiridos foram ajustados aos modelos teóricos de Langmuir e Langmuir-Freundlich, a partir dos quais se determinou a capacidade adsorptiva do carvão ativado utilizado.

4.8 Ensaios cinéticos de adsorção em contínuo

As colunas de adsorção em leito fixo são de fácil construção, entretanto se deve minimizar a formação de caminhos preferenciais, “by-passes” da solução pelos sólidos adsorventes e a formação de bolhas nos poros da coluna.

Para realizar os ensaios cinéticos em contínuo, usou-se uma coluna de vidro de 38cm de altura e diâmetro de 1,43cm, acoplada a uma bomba peristáltica, marca Gilson, modelo Miniplus 3. O adsorvente utilizado neste ensaio foi o carvão descrito na Tabela 5.

Inicialmente, deixou-se o carvão, previamente ativado a 125°C, num frasco contendo 100ml de DHN puro durante 12 horas, sob agitação, para a remoção de gases do interior do carvão. Em seguida, o carvão e o DHN puro foram alimentados na coluna simultaneamente, sendo que se alimentou o carvão por cima e o DHN por baixo, até que se atingisse a altura de leito de carvão necessária para realizar o experimento. Então, iniciou-se o bombeamento, de maneira ascendente, da solução de DHN com DBT dissolvido através da coluna de adsorção, Figura 11. Coletaram-se, a cada dois minutos, alíquotas de 2ml na saída da coluna, para realizar as suas análises no CG. Entretanto, analisou-se somente parte das amostras, levando-se em conta o tempo de análise e a quantidade necessária para se obter a curva de ruptura. Os dados experimentais coletados, na saída da coluna, permitiram o levantamento das curvas de ruptura do sistema para todas as corridas cinéticas realizadas.

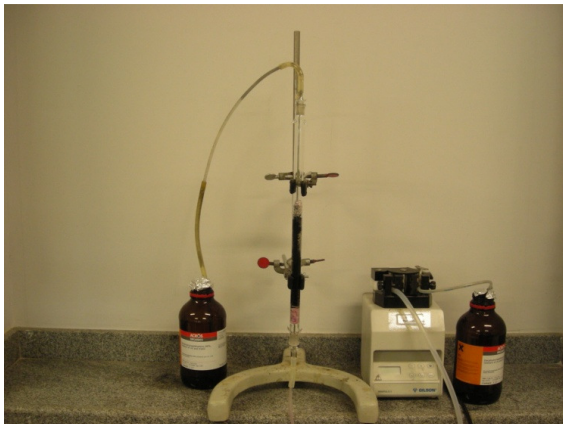


Figura 11: Bancada experimental para a adsorção em leito empacotado de carvão.

Conforme mostra a Figura 7, uma coluna de leito fixo deve operar até que o seu ponto de ruptura seja atingido. Entretanto, o presente trabalho teve como objetivo, no levantamento das curvas de ruptura, determinar qual a capacidade máxima do leito de carvão em remover o composto sulfurado, antes de regenerar a coluna. Por isso, neste trabalho, as curvas cinéticas em coluna ultrapassam os 50% de contaminante presente na corrente de alimentação.

As curvas de ruptura experimentais serão posteriormente confrontadas com os dados da simulação do modelo matemático proposto para a coluna de adsorção.

4.9 Regeneração utilizando dessorção e ciclos de reúso

A fim de se analisar o potencial de regeneração do carvão saturado com dibenzotiofeno, empregou-se a dessorção à alta temperatura, como também a remoção por solvente utilizando ultrassom e temperatura.

Esses dois métodos pressupõem alguns fatores como agentes de dessorção: temperatura, solvente e ultrassom. A fim de avaliar a influência desses três fatores na dessorção do DBT presente no carvão, realizaram-se experimentos de tentativa e erro, que se encontram resumidos na Tabela 6.

Tabela 6: Ensaios de regeneração do carvão ativado saturado com DBT.

Experimento	Agentes de desorção	Concentração solução mãe (mg/L)
1	Temperatura de 125°C	10346,56
2	Tolueno, Ultrassom e Temperatura de 125°C	
3	Tolueno e Ultrassom	
4	Temperatura de 300°C	

Para realizar o experimento 1, saturaram-se 20g de carvão a 25°C, utilizando a respectiva solução mãe da Tabela 6. Após isso, analisou-se a solução sobrenadante, separou-se o carvão da fase sólida e regenerou-se o carvão, em uma estufa a 125°C por 24 horas. Em seguida, o carvão foi saturado novamente com a solução mãe, a 25°C, e o sobrenadante analisado novamente. As análises do sobrenadante permitiram avaliar a capacidade de regeneração do carvão, utilizando como fator de regeneração a temperatura de 125°C.

Para realizar o experimento 2 utilizaram-se três fatores simultâneos: solvente, ultrassom e temperatura. Após 20g de carvão serem saturados com a solução mãe, a 25°C, filtrou-se e colocou-se o carvão em um frasco contendo 200ml de tolueno. Em seguida, o frasco foi submergido parcialmente em um banho de ultrassom, Figura 12, na temperatura de 60°C e mantido por 30 minutos. Finalizada esta etapa, o carvão foi novamente ativado à temperatura de 125°C durante 24 horas e saturado com a mesma solução mãe inicial. Analisou-se, então, o sobrenadante e obteve-se a capacidade de regeneração.

O experimento 3 foi realizado da mesma forma que o experimento 2, entretanto não ocorreu a exposição à temperatura de 125°C. Assim que se finalizou a regeneração em tolueno e ultrassom a temperatura de 60°C, coletou-se uma amostra do sobrenadante e obteve-se a capacidade de regeneração.

Realizou-se o experimento 4 da mesma forma que o experimento 1, entretanto utilizou-se uma mufla a 300°C para realizar a regeneração, a qual durou uma hora e meia. As análises do sobrenadante permitiram novamente avaliar o ciclo de reuso do carvão, porém em uma temperatura maior.



Figura 12: Ultrassom com aquecimento utilizado na regeneração do carvão.

Com o objetivo de avaliar o tempo necessário, para que a regeneração do carvão saturado com DBT atingisse o equilíbrio, usou-se o conceito da cinética de dessorção. Realizou-se o mesmo procedimento do experimento 2, entretanto alíquotas de 2ml de tolueno foram retiradas do frasco a cada 3 minutos durante 2 horas.

5. SIMULAÇÃO DA COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Os processos em contínuo são comumente mais vantajosos que os processos em batelada devido à maior facilidade nas condições de operação e controle do processo, como também ao menor custo de produção. Com base nisso, se faz necessário o estudo cinético das colunas de adsorção, a partir de conceitos que descrevem a transferência de massa através das diversas etapas da adsorção em coluna, conforme descrito abaixo (RUTHVEN, 1984):

- 1) Transferência de massa na fase fluida da coluna por difusão e convecção;
- 2) Transferência de massa de adsorbato da fase fluida para a fase sólida através do filme externo à partícula;
- 3) Adsorção na superfície da partícula;
- 4) Difusão mássica no interior do sólido adsorvente;

Para equacionar essas 4 etapas e desenvolver um modelo matemático que descreva a dinâmica do sistema, assume-se algumas hipóteses para a solução do problema. Entretanto, é necessário certificar-se de que as hipóteses assumidas não penalizem a acurácia da solução, mas facilitem a solução do problema. Isso será realizado mais adiante através da comprovação do modelo com os dados experimentais. Seguem abaixo as hipóteses:

- I. Partículas esféricas;
- II. Simetria com relação à θ na coluna;
- III. Simetria em θ e ϕ na partícula;
- IV. Porosidade do leito constante;
- V. Coeficiente de difusão constante na partícula;
- VI. Adsorção e dessorção instantâneas;
- VII. Dispersão na direção radial negligenciada;
- VIII. Processo isotérmico;
- IX. Velocidade intersticial constante na direção axial;
- X. Dispersão axial constante;

Finalizada a descrição das etapas da cinética de adsorção em coluna e realizada a idealização da coluna através das hipóteses assumidas, será feita a modelagem matemática.

5.1 Modelagem Matemática

5.1.1 Equação cinética da fase fluida

A modelagem matemática da etapa de transferência de massa na fase fluida será deduzida a partir do balanço diferencial de massa geral em coordenadas cilíndricas (CREMASCO, 1998).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (r N_{Ar})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{AZ}}{\partial z} \right) = R_A''' \quad 14$$

onde:

C_A = Concentração mássica de soluto na fase fluida;

N_{Ai} = Fluxo mássico total da espécie A na direção i na fase fluida;

O fluxo mássico total da espécie A na fase fluida do leito, na direção z (N_{AZ}), é dado por uma parte convectiva e outra difusiva/dispersiva, de modo que:

$$N_{AZ} = -D_{ax} \frac{\partial C_A}{\partial z} + C_A v_z \quad 15$$

onde:

D_{ax} = Dispersão axial na direção z (m^2/s);

v_z = Velocidade intersticial em z (m/s);

Substituindo então a equação 15 na 14 e assumindo as hipóteses II, VII e X obtém-se:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} + R_A''' \quad 16$$

O termo fonte ou termo de troca de massa entre as fases $R_A^{\text{'''}}$ pode ser descrito conforme a expressão a seguir:

$$R_A^{\text{'''}} = -\rho_p \frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad 17$$

onde:

$\frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t}$, representa a taxa de transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida;

\bar{q}_A = Concentração média da espécie química A no interior do sólido;

ε = Porosidade do leito;

5.1.2 Difusão externa

Para determinar a taxa de transferência de massa da espécie A da fase fluida para a fase sólida pode-se utilizar como aproximação o modelo da força motriz linear, que é dado por uma constante multiplicada por uma diferença de concentração, conforme ilustrado na equação 18:

$$V_p \rho_p \frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} = K_L A_S [C_A - c_{AP(r=r_p)}] \quad 18$$

onde:

V_p = Volume da partícula;

K_L = Coeficiente de transferência de massa externo (m/s);

A_S = Área superficial externa da partícula;

Substituindo a área superficial e o volume da partícula na equação 18, tem-se:

$$\rho_p \frac{\partial \bar{q}_A}{\partial t} = \frac{3K_L}{R} [C_A - c_{AP(r=r_p)}] \quad 19$$

Aplicando-se, então, a equação 19 na equação 17, obtém-se o termo fonte ou de troca entre as fases da equação da fase fluida:

$$R_A^{\text{'''}} = -\frac{(1-\varepsilon)3K_L}{\varepsilon R} [C_A - c_{AP(r=r_p)}] \quad 20$$

Substituindo-se a equação 20 na equação 16, obtém-se a equação que rege a transferência de massa da espécie A ao longo de z na coluna, conforme descrito na equação 21:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_A}{\partial Z^2} - v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)3K_L}{\varepsilon R} [C_A - c_{A(r=r_p)}] \quad 21$$

5.1.3 Adsorção intrínseca na superfície da partícula

Segundo SILVA (2000), a isoterma de equilíbrio da espécie A na fase sólida, em equilíbrio com a concentração dessa mesma espécie na fase fluida, é representada por uma função do tipo: $q_A^* = f(c_A, c_m, c_n)$, onde c_m, c_n representam as concentrações de outras espécies químicas envolvidas no processo.

5.1.4 Difusão interna no sólido adsorvente

No desenvolvimento do modelo matemático para a difusão no sólido, considera-se o adsorvente microporoso e, também a difusão no sólido homogênea. Para deduzir a equação que modela a dinâmica no interior do sólido, principiou-se do balanço de massa diferencial geral para uma espécie química em coordenadas esféricas, conforme descrito na equação 22:

$$\rho_P \frac{\partial q_A}{\partial t} + \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_{Ar})}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(N_{A\theta} \sin \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial N_{A\phi}}{\partial \phi} \right) = R_A^{\text{'''}} \quad 22$$

onde:

q_A = Massa da espécie química A no interior da partícula por unidade de massa de adsorvente;

O fluxo mássico total da espécie química A na direção radial no interior do adsorvente é dado apenas por uma parcela difusiva, já que o termo convectivo pode ser negligenciado, de modo que:

$$N_{Ar} = -D_s \rho_P \frac{\partial q_A}{\partial r} \quad 23$$

onde:

D_s = Coeficiente de difusão no sólido (cm²/s);

Substituindo a equação 23 na Equação 22 e assumindo as hipóteses III e V, obtém-se:

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad 24$$

5.1.5 Condições iniciais e de contorno

As equações diferenciais são submetidas às seguintes condições iniciais:

$$t = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C_A = 0 \quad (\text{Fase Fluida}) \quad 25$$

$$t = 0, \quad 0 \leq r \leq R, \quad q_A = 0 \quad (\text{Fase Sólida}) \quad 26$$

Para viabilizar a solução das equações diferenciais parciais 21 e 24 são necessárias duas condições de contorno para cada equação. As duas condições a seguir devem ser aplicadas para a solução da equação da fase fluida:

$$t > 0, \quad z = L, \quad \frac{dC_A}{dz} = 0 \quad 27$$

$$t > 0, \quad z = 0, \quad D_{ax} \frac{dC_A}{dz} \Big|_{z=0^+} = -v_z (C_{A0} - C_{A(z=0^+)}) \quad 28$$

onde essas duas condições de contorno são conhecidas como condição de contorno de Dankwerts, que considera o fluxo mássico convectivo na entrada da coluna igual a soma do fluxo mássico difusivo e convectivo logo após a entrada da coluna.

Para a solução da equação da difusão no interior da partícula devem-se aplicar as condições de contorno conhecidas como condições de Biot descritas a seguir:

$$t > 0, r = 0, \frac{dq_A}{dr} = 0 \quad 29$$

$$t > 0, r = R, K_L(C_A - c_{A(r=R)}) = \rho_P D_S \frac{dq_A}{dr} \quad 30$$

Onde:

R = Raio da partícula;

ρ_P = Massa específica real da partícula;

5.1.6 Parâmetros de Transporte

O coeficiente de dispersão, D_{ax} , encontrado na equação da fase fluida 21 pode ser estimado através da correlação proposta por Wakao e Funazkri (1978) em função do número de Reynolds e Schmidt.

$$D_{ax} = \frac{D_m}{\varepsilon} (20 + 0.5 Re Sc \varepsilon) \quad 31$$

O coeficiente de transferência de massa externa pode ser calculado utilizando a correlação proposta por Dwivedi e Upadhyay (1977):

$$K_L = \frac{v_z}{Sc^{2/3}} \left(\frac{0,765}{(Re\varepsilon)^{0,82}} + \frac{0,365}{(Re\varepsilon)^{0,386}} \right) \quad 32$$

onde v_z é a velocidade intersticial.

5.2 Metodologia numérica

Como visto no início deste capítulo, o modelo matemático consiste em duas equações de conservação da espécie química e uma isoterma. Para solucionar esse sistema as duas equações diferenciais devem ser acopladas pelo uso da isoterma de equilíbrio, tal que a solução satisfaça as condições de contorno.

Assim que o sistema de equações, que se deve resolver, está definido, aplica-se a metodologia de volumes finitos (MALISKA, 2004). Esse método consiste na discretização das equações diferenciais e do domínio. Em outras palavras, as equações diferenciais são obtidas em termos de equações algébricas, sendo estas localizadas em um conjunto de pontos discretos no espaço e no tempo, compondo o que se chama de malha computacional.

Neste trabalho optou-se pelo arranjo co-localizado das variáveis na malha computacional e utilizou-se a função de interpolação WUDS para aproximar os fluxos nas interfaces dos volumes de controle.

5.2.1 Discretização da equação da conservação da espécie química

A fim de se obter a equação algébrica da equação 21, cada termo dessa deve ser integrado sobre o volume de controle em P no tempo e no espaço, conforme esquematizado na Figura 13.

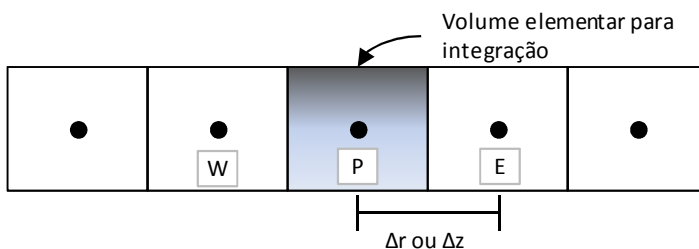


Figura 13: Malha para discretização das equações da fase fluida e fase sólida.

Realizando a integração da equação 21 termo a termo, tem-se:

$$\begin{aligned}
\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial C_A}{\partial t} dt dz &= \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e D_{ax} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} dz dt - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} dz dt \\
- \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3K_L}{R} \right) C_A dz dt &+ \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3K_L}{R} \right) C_{A(r=R)} dz dt \quad 33
\end{aligned}$$

Resolvendo as integrais, obtém-se:

$$\begin{aligned}
(C_A|_P^{t+\Delta t} - C_A|_P^t) \Delta &= \\
= D_{ax} \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_e^{t+\theta \Delta t} - \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_w^{t+\theta \Delta t} \right) \Delta t - v_z (C_A|_e^{t+\theta \Delta t} - C_A|_w^{t+\theta \Delta t}) \Delta t - \\
- \left[\left(\frac{3K_L}{R} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) C_A|_P^{t+\theta \Delta t} \right] \Delta z \Delta t &+ \left[\left(\frac{3K_L}{R} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) C_{A(r=R)}|_P^{t+\theta \Delta t} \right] \Delta z \Delta t \quad 34
\end{aligned}$$

Os valores das variáveis e derivadas na face devem ser obtidos com o uso das funções de interpolação espacial WUDS (MALISKA, 2004). Nesse esquema os valores das variáveis na face e das derivadas devem ser obtidos da seguinte forma:

$$C_A|_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) C_A|_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) C_A|_E \quad 35$$

$$C_A|_w = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) C_A|_W + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) C_A|_P \quad 36$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_e = \beta_e \frac{(C_A|_E - C_A|_P)}{\Delta z} \quad 37$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_w = \beta_w \frac{(C_A|_P - C_A|_W)}{\Delta z} \quad 38$$

onde os coeficientes α e β são descritos como:

$$\alpha = \frac{Pe^2}{10 + 2Pe^2} \quad 39$$

$$\beta_w = \frac{1 + 0,005Pe^2}{1 + 0,05Pe^2} \quad 40$$

sendo o número adimensional de Peclet dado por:

$$Pe = \frac{v_z \Delta Z}{D_{ax}} \quad 41$$

Substituindo então as equações 35 , 36, 37 e 38 na equação 34 e considerando a variável $\theta = 0$, para a formulação totalmente explícita, isto é, todos os valores são adquiridos no tempo anterior, obtém-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} (C_A|_P^{t+\Delta t} - C_A|_P^t) \Delta z &= D_{ax} \left[\beta_e \left(\frac{C_A|_E^t - C_A|_P^t}{\Delta z} \right) - \beta_w \left(\frac{C_A|_P^t - C_A|_W^t}{\Delta z} \right) \right] \Delta t \\ &\quad - v_z \left[\left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) C_A|_P^t + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) C_A|_E^t - \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) C_A|_W^t \right. \\ &\quad \left. - \left[\left(\frac{3K_L}{R} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) C_A|_P^t \right] \Delta z \Delta t + \left[\left(\frac{3K_L}{R} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) c_{A(r=R)} \right]_P^t \Delta z \Delta t \right] \quad 42 \end{aligned}$$

Dividindo-se ambos os lados da equação por $\Delta z \Delta t$ e rearranjando-a em termos dos coeficientes, obtém-se:

$$\begin{aligned} A_P C_A|_P^{t+\Delta t} &= A_e C_A|_E^t + A_w C_A|_W^t + (A_P - A_e - A_w - S_P) C_A|_P^t \\ &\quad + S_P c_{A(r=R)} \Big|_P^t \quad 43 \end{aligned}$$

onde os coeficientes são descritos conforme segue:

$$A_p = \frac{1}{\Delta t} \quad 44$$

$$A_e = \frac{D_{ax}\beta_e}{\Delta z^2} - \frac{v_z}{\Delta z} \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) \quad 45$$

$$A_w = \frac{D_{ax}\beta_w}{\Delta z^2} + \frac{v_z}{\Delta z} \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) \quad 46$$

$$S_p = \frac{3K_L}{R} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad 47$$

5.2.2 Discretização da equação da difusão no sólido

Para a discretização da equação 24, procede-se da mesma forma que para a fase fluida, conforme a seguir:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial q_A}{\partial t} 4\pi r^2 dr dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) 4\pi r^2 dr dt \quad 48$$

resolvendo as integrais, obtém-se:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_A|_P^{t+\Delta t} - \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_A|_P^t \\ & = D_s \left(r_e^2 \frac{\partial q_A}{\partial r} \Big|_e^{t+\theta} - r_w^2 \frac{\partial q_A}{\partial r} \Big|_w^{t+\theta} \right) \Delta t \end{aligned} \quad 9$$

Aplicando-se então a função de interpolação para as derivadas nas faces e considerando a variável $\theta = 0$, para a formulação totalmente explícita, tem-se:

$$\left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3}\right) q_A|_P^{t+\Delta t} = \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3}\right) q_A|_P^t +$$

$$+ D_S \left[r_e^2 \left(\frac{q_A|_E^t - q_A|_P^t}{\Delta r} \right) - r_w^2 \left(\frac{q_A|_P^t - q_A|_W^t}{\Delta r} \right) \right] \Delta t \quad 50$$

Rearranjando a equação 50 e reescrevendo-a em termos dos coeficientes, obtém-se:

$$A_P q_A|_P^{t+\Delta t} = A_e q_A|_E^t + A_w q_A|_W^t + (A_P - A_e - A_w) q_A|_P^t \quad 51$$

onde os coeficientes são descritos conforme segue:

$$A_P = \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3}\right) \quad 52$$

$$A_e = \frac{D_S r_e^2 \Delta t}{\Delta r} \quad 53$$

$$A_w = \frac{D_S r_w^2 \Delta t}{\Delta r} \quad 54$$

5.2.3 Discretização das condições de contorno

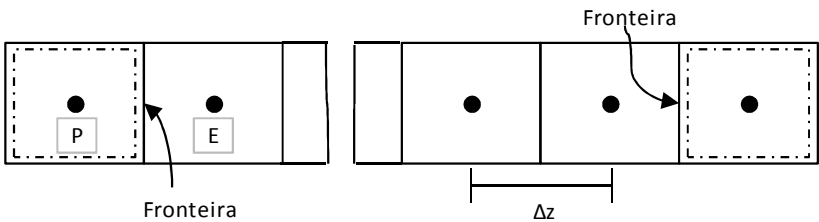


Figura 14. Condições de contorno com pontos fictícios

Para a discretização das condições de contorno da equação da fase fluida, utiliza-se o método dos volumes fictícios que consiste na adição de um volume de controle a cada fronteira do sistema, conforme mostra a Figura 14. A equação de Dankwertz discretizada, que é válida para o volume de controle adjacente à entrada da coluna, é obtida da interpolação da variável e de sua derivada na face do volume de controle. Aplicando-se, então, a função de interpolação WUDS à equação 28, tem-se:

$$v_z \left\{ C_{A0} - \left[\left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) C_{A|P} + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) C_{A|E} \right] \right\} = -D_{ax} \beta_e \left(\frac{C_{A|E} - C_{A|P}}{\Delta z} \right) \quad 55$$

Rearranjando a equação 55 e escrevendo-a em termos dos coeficientes, obtém-se:

$$A_p C_{A|P}^{t+\Delta t} = A_e C_{A|E}^t + S_p \quad 56$$

onde os coeficientes são dados por:

$$A_p = \frac{D_{ax} \beta_e}{\Delta z} + v_z \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) \quad 57$$

$$A_e = \frac{D_{ax} \beta_e}{\Delta z} - v_z \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) \quad 58$$

$$S_p = v_z C_{A0} \quad 59$$

Para a derivada nula na saída da coluna, a condição de contorno discretizada se torna:

$$C_E = C_P \quad 60$$

A fim de discretizar as condições de contorno, impostas para a equação da fase sólida, deve-se utilizar o balanço de fronteira para garantir que não haja problema de convergência da solução.

A discretização da condição de contorno, utilizando o balanço de fronteiras, se inicia da mesma forma que a discretização da equação do domínio de cálculo.

Realiza-se a integração de todos os termos da equação:

$$\begin{aligned} \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3}\right) q_A|_P^t - \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3}\right) q_A|_P^t \\ = Ds \left(r_e^2 \frac{\partial q_A}{\partial r} \Big|_e^t - r_w^2 \frac{\partial q_A}{\partial r} \Big|_w^t \right) \Delta t \end{aligned} \quad 61$$

Substitui-se, então, o termo da derivada da condição de contorno, equação 30, na equação acima e interpola-se a derivada na face para obter:

$$\begin{aligned} \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3}\right) q_A|_P^t = \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3}\right) q_A|_P^t + \frac{r_e^2 K_L \Delta t}{\rho_P} \left(C_A|_P^t - C_{A(r=R)}|_P^t \right) \\ - Ds \left[r_w^2 \left(\frac{q_A|_P^t - q_A|_W^t}{\Delta r} \right) \right] \Delta t \end{aligned} \quad 62$$

Reescrevendo a equação acima em termos dos coeficientes, obtém-se:

$$A_P q_A|_P^{t+\Delta t} = A_W q_A|_W^t + (A_P - A_W) q_A|_P^t + S_P \left(C_A|_P^t - C_{A(r=R)}|_P^t \right) \quad 63$$

onde os coeficientes são descritos conforme as expressões a seguir:

$$A_P = \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) \quad 64$$

$$A_w = \frac{D_S r_w^2 \Delta t}{\Delta r} \quad 65$$

$$S_p = \frac{K_L r_e^2 \Delta t}{\rho_p} \quad 66$$

Para determinar a equação discretizada referente ao volume de controle adjacente ao centro da esfera, realiza-se a integração de todos os termos da equação:

$$\begin{aligned} \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_A|_P^t - \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_A|_P^t \\ = D_S \left(r_e^2 \frac{\partial q_A}{\partial r} \Big|_e^t - r_w^2 \frac{\partial q_A}{\partial r} \Big|_w^t \right) \Delta t \end{aligned} \quad 67$$

Substitui-se, então, o termo da derivada da condição de contorno, equação 29, na equação acima e interpola-se a derivada na face para obter:

$$\left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_A|_P^t = \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_A|_P^t + D_S \left[r_e^2 \left(\frac{q_A|_E^t - q_A|_P^t}{\Delta r} \right) \right] \Delta t \quad 68$$

Reescrevendo a equação acima em termos dos coeficientes, obtém-se:

$$A_P q_A|_P^{t+\Delta t} = A_e q_A|_E^t + (A_P - A_e) q_A|_P^t \quad 69$$

onde os coeficientes são descritos conforme as expressões a seguir:

$$A_P = \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) \quad 70$$

$$A_e = \frac{D_S r_e^2 \Delta t}{\Delta r} \quad 71$$

As equações obtidas a partir da discretização serão resolvidas iterativamente, utilizando-se o método de Gauss-Seidel (MALISKA, 2004).

5.2.4 Rotina computacional para a solução da dinâmica de adsorção em contínuo

Com o objetivo de levantar os perfis de concentração e as curvas de ruptura, conforme Figura 7, para diferentes condições de operação, implementaram-se as equações algébricas 43, 51, 56 e 63 dentro de uma rotina computacional, Figura 15. As equações 43 e 51 formam um sistema linear que foi resolvido através do método de Gauss-Siedel, juntamente com as condições de contorno e a isoterma de equilíbrio.

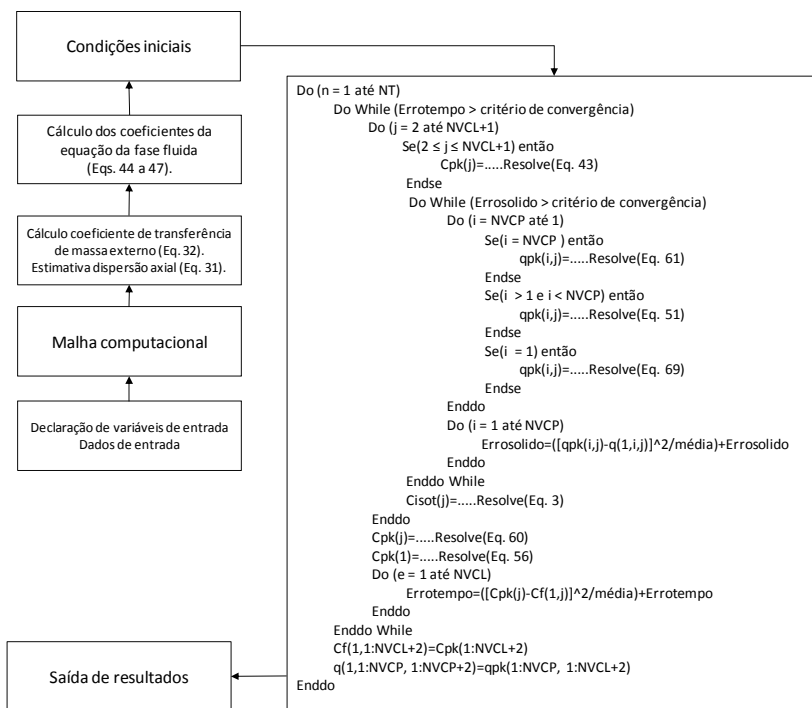


Figura 15: Fluxograma da rotina computacional implementada.

Segundo Maliska (2004), para que o método iterativo seja estável, é necessário garantir que todos os coeficientes das equações algébricas sejam positivos. Essa condição limita a faixa em que os parâmetros do problema podem ser variados. Para diminuir essa limitação, os coeficientes da equação, que poderiam ser negativos, foram passados para o outro lado da equação, garantindo, assim, a positividade de todos os coeficiente e por conseguinte aumentando a estabilidade da solução iterativa.

O programa computacional foi desenvolvido na linguagem Fortran e Mathematica, sendo aquela mais rápida na solução iterativa. Os resultados gerados foram plotados no Excel.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão mostrados neste capítulo os resultados obtidos referentes ao estudo da adsorção como processo alternativo à hidrodessulfurização de óleos lubrificantes. Para isso realizou-se: a isoterma e cinética de adsorção em batelada, a cinética de adsorção em coluna, a capacidade de regeneração do carvão e, finalmente, desenvolveu-se um simulador de coluna, o qual foi avaliado com os dados experimentais encontrados na literatura.

A partir dos parâmetros físicos obtidos em escala laboratorial, mais o simulador desenvolvido, se faz possível o dimensionamento da geometria da coluna, da quantidade necessária de carvão e do tempo de vida útil do adsorvente.

6.1 Caracterização do adsorvente

A Figura 16 mostra as micrografias obtidas no MEV para ampliações de 30, 150, 300, 1000, 5000 e 10000 vezes. Conforme ilustrado nas imagens, a superfície do carvão é bastante porosa, sendo que os diâmetros dos poros superficiais variam entre $1\mu\text{m}$ e $40\mu\text{m}$ aproximadamente.

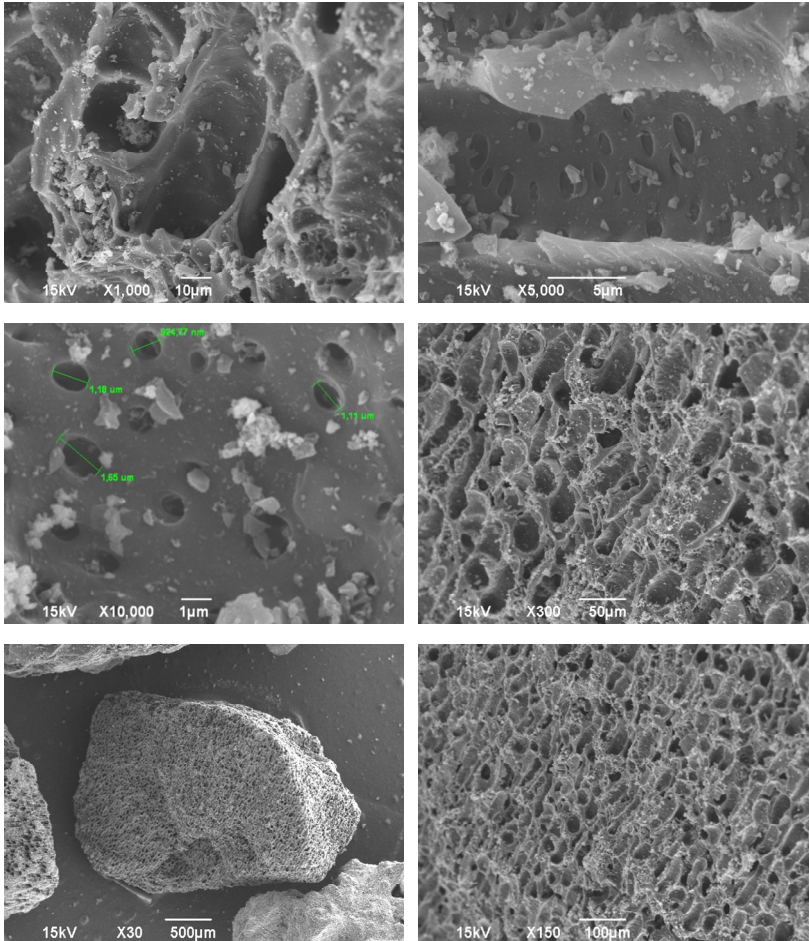


Figura 16: Micrografia da superfície do carvão utilizado como adsorvente.

O Equipamento utilizado, MEV-EDS, permitiu também a análise elementar da superfície do carvão. É possível ver na Figura 17 a composição qualitativa da superfície do carvão.

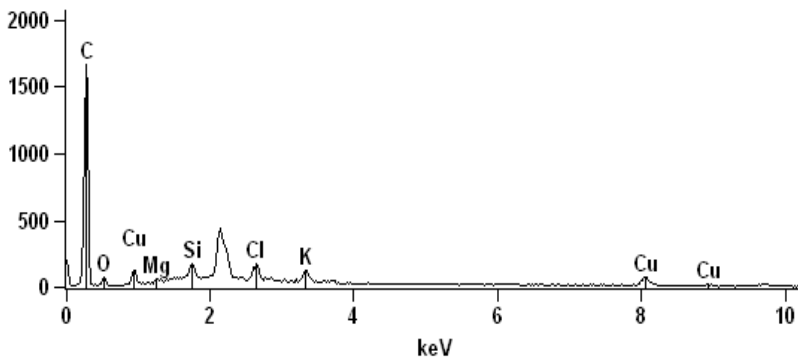


Figura 17: Análise qualitativa da superfície do carvão obtida com o MEV-EDS.

O MEV-EDS também analisou a composição quantitativa do carvão, sendo a sua composição em fração mássica e atômica apresentada na Tabela 7.

Tabela 7: Composição quantitativa da superfície do carvão.

Elemento	Fração mássica (%)	Fração atômica (%)
C	82,82	94,64
Cu	10,85	2,34
Cl	1,95	0,75
K	1,93	0,68
Si	1,29	0,63
O	1,02	0,87
Mg	0,14	0,08

Os resultados apresentados na Figura 18 foram obtidos mediante a utilização do equipamento Autosorb. Analisou-se uma amostra de carvão virgem, previamente seco, e uma amostra de carvão saturado com DBT. Conforme é possível ver nessa Figura 18, o carvão virgem apresentou uma isoterma de adsorção com um volume de poros maior que a isoterma de adsorção do carvão saturado com DBT. Isso sugere que a presença de DBT diminui o número de sítios ativos disponíveis para a adsorção de outras espécies químicas na superfície do carvão.

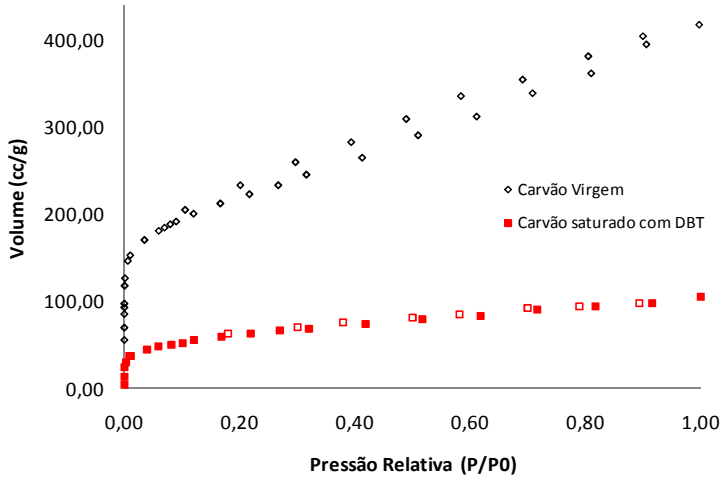


Figura 18: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77K no carvão ativado virgem e saturado com DBT.

Outras características determinadas mediante a adsorção gasosa de nitrogênio na superfície do carvão foram a área superficial, Tabela 8, e a distribuição do tamanho dos poros do adsorvente, conforme é possível ver na Figura 19.

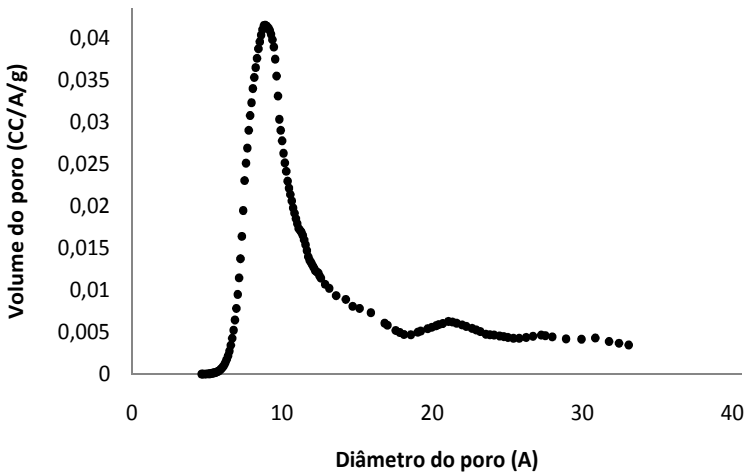


Figura 19: Distribuição do tamanho dos poros para o carvão virgem.

O diâmetro médio dos poros do carvão referente à Figura 19 é de 8,90 Angstrom, o que caracteriza o adsorvente como microporoso, concordando desta forma com o apresentado por SUZUKI (1990).

Tabela 8: Característica do carvão.

Propriedades do carvão	Carvão virgem	Carvão saturado
Área Superficial (m^2/g)	757,42	208,80
Diâmetro Médio dos poros (A)	8,905	10,66
Volume total dos poros (cc/g)	0,5960	0,1467
Volume de microporos (cc/g)	0,4786	0,1209

As propriedades físicas do carvão estão resumidas na Tabela 8 e todas foram 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.

6.2 Resultados numéricos

Com a ajuda da modelagem e simulação numérica, pode-se projetar uma coluna em escala piloto e industrial com maior segurança, pois o comportamento e as melhores condições de operação da coluna passam a ser previstas em função dos fenômenos presentes (DERVANOSKI DA LUZ, 2009).

Estabilidade e consistência da solução

Para que o programa computacional desenvolvido no presente trabalho possa ser usado, com acurária e confiabilidade, na predição dos perfis de concentração tanto na coluna como na partícula e também para a predição das curvas de ruptura, se faz necessária a análise de refino de malha e do passo de tempo.

Conforme mostra a Tabela 9, avaliou-se a influência do refino de malha e do passo de tempo: nas curvas de ruptura da coluna e da partícula e também nos perfis de concentração. Visto que a solução numérica das equações leva em conta o transiente real, avaliou-se também a influência do critério de convergência nos perfis de concentração. Inicialmente realizou-se o refino de malha na coluna, mantendo constante o número de volumes de controle na partícula em

35. Na Figura 20 é possível identificar a convergência qualitativa das curvas de ruptura, sendo que os parâmetros geométricos, operacionais e físicos do sistema basearam-se no trabalho de SOTELO *et al.* (2004) e está apresentado na Tabela 15. Adotou-se o critério de convergência de 0,01 e utilizou-se o último volume de controle para o levantamento da curvas de ruptura.

Tabela 9: Planejamento da influência do refino de malha, passo de tempo e critério de convergência na solução numérica proposta.

Resposta	Curva de ruptura da coluna		
	Malha da coluna	Malha da partícula	Passo de tempo(s)
Fatores	5x35, 10x35, 15x35, 20x35, 30x35 e 40x35	40x5, 40x15, 40x25, 30x35, 40x50 e 40x60	0,05 0,06 0,09
Resposta	Perfil de concentração na partícula		
	Malha da partícula	Critério de converg.	Tempo decorrido(h)
Fatores	40x15, 40x25, 40x35, 40x50 e 40x60	1.0 E-2 1.0 E-5 1.0 E-7	0,5 1 2 3 4
Resposta	Perfil de concentração na coluna		
	Critério de convergência	Tempo decorrido(h)	
Fatores	1.0 E-2 1.0 E-5 1.0 E-7	0,5 1 2 3 4	

Como se vê na Figura 20, à medida que se aumentou o número de volumes de controle da coluna, a curva simulada pelo presente trabalho aproximou-se da curva simulada por SOTELO *et al.* (2004), bem como dos dados experimentais, sendo que esse fato se torna mais evidente a baixas concentrações. Além disso, a alteração do refino de malha na coluna não altera a estabilidade da solução numérica.

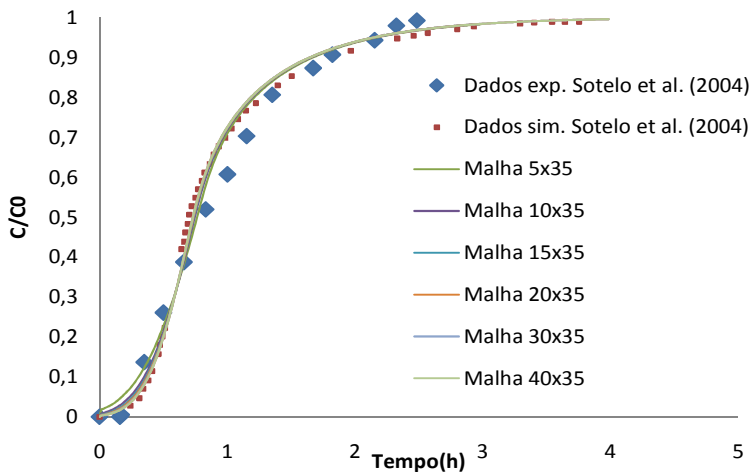


Figura 20: Curvas de ruptura para diferentes malhas computacionais na coluna, mantendo malha da partícula com 35 volumes de controle.

Utilizaram-se os mesmos parâmetros da Figura 20 para obter as curvas apresentadas na Figura 21, entretanto neste caso manteve-se o número de volumes de controle na coluna em 40 elementos e variou-se a malha computacional na partícula conforme mostra a legenda da Figura 21.

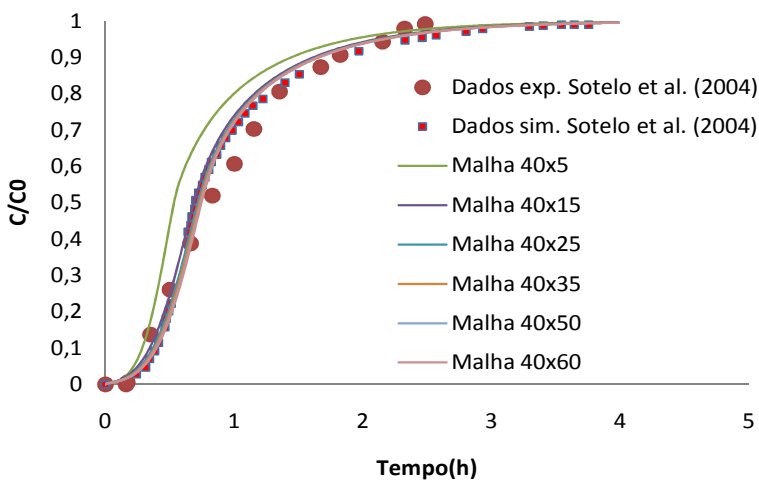


Figura 21: Curvas de ruptura para diferentes malhas computacionais na partícula, mantendo a malha da coluna com 40 volumes de controle.

Como se pode observar na Figura 21, as curvas de ruptura simuladas pelo presente trabalho, novamente, se aproximaram da curva obtida por SOTELO *et. al.* (2004). Conforme se aumentou o número de volumes de controle da partícula, as curvas simuladas pelo presente trabalho aproximaram-se mais da simulada pelo artigo e dos dados experimentais.

Com o objetivo de se avaliar a influência do refino no tempo sobre a solução do problema, variou-se o incremento no tempo, dt , conforme mostra a Figura 22. As condições utilizadas são as mesmas da Figura 20.

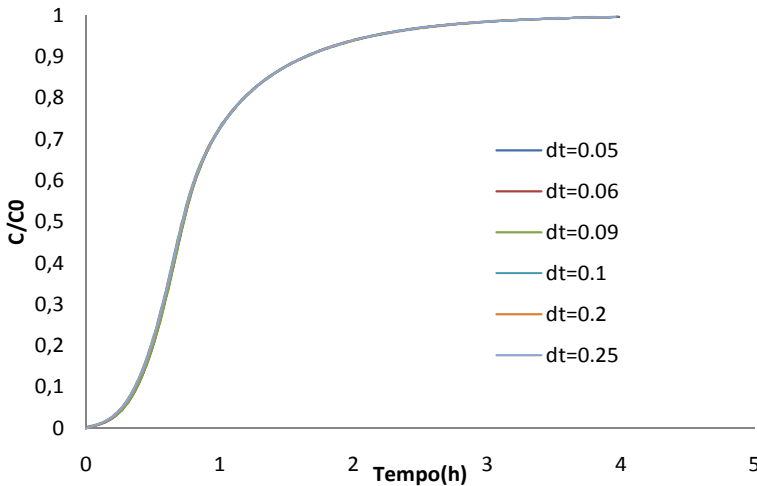


Figura 22: Curvas de ruptura para diferentes incrementos no tempo, com uma malha de 30x25

Como se pode observar na Figura 22, para passos de tempo menores que 0,25s as curvas de ruptura não são influenciadas significativamente pelo passo de tempo. Entretanto, para passos de tempo maiores que 0,3s, a solução numérica é instável. Dessa forma recomenda-se usar um passo de tempo menor que 0,06 para garantir a estabilidade da solução proposta numa ampla faixa de operação da coluna.

A fim de se avaliar a influência do refino da malha da partícula sobre os perfis de concentração na partícula, utilizaram-se as mesmas condições da Figura 20. Manteve-se constante o número de volumes de controle na coluna e variou-se o número de volumes de controle na

partícula. Na Figura 23 é possível visualizar esses perfis de concentração para diferentes malhas, sendo os resultados apresentados para as partículas pertencentes ao último volume de controle da coluna de adsorção.

Conforme se aumenta o número de volumes de controle da partícula (NVCP), a diferença entre os perfis de concentração tende a zero, o que demonstra que o método é estável, entretanto ainda não garante a consistência física da solução.

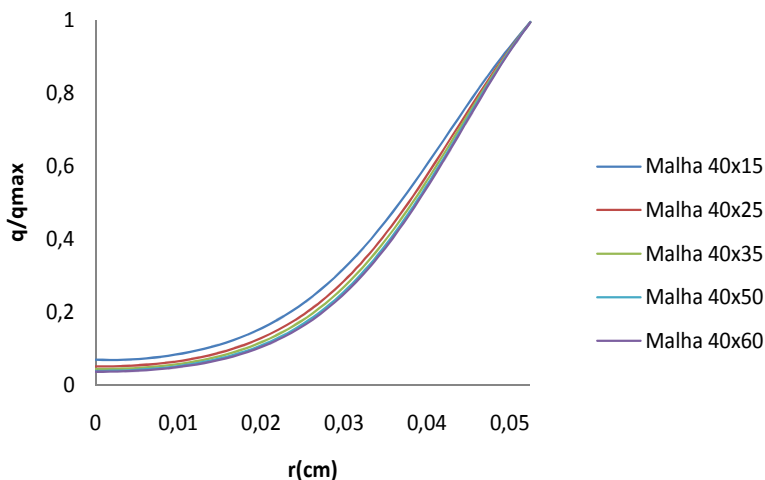


Figura 23: Perfil de concentração na partícula obtido no último volume de controle da coluna no tempo de 1 hora.

Para avaliar a influência do fator de convergência na solução, simularam-se diversos perfis de concentração na partícula e na coluna. As condições utilizadas foram as mesmas da Figura 20. Conforme é possível se observar nas Figura 24 e Figura 25, os fatores de convergência na partícula e na coluna não influenciaram os perfis de concentração nem na partícula nem na coluna.

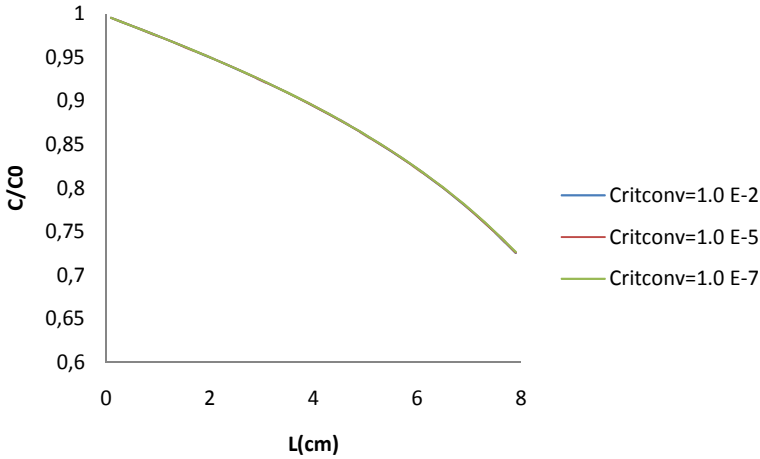


Figura 24: Perfis de concentração ao longo da coluna, variando apenas o critério de erro na coluna, obtidos no tempo de 1 hora para uma malha de 40x35.

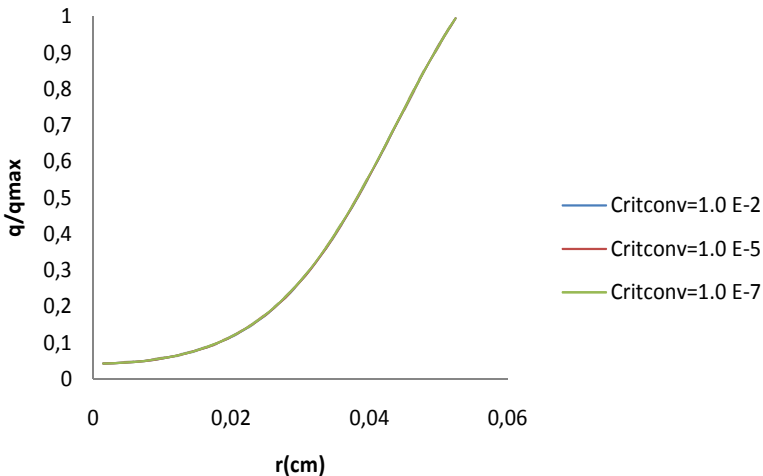


Figura 25: Perfis de concentração ao longo da partícula no último volume de controle da coluna, usando uma malha de 40x35, no tempo de 1 hora, para diferentes critérios de convergência no sólido.

Também foram traçados os perfis de concentração ao longo da coluna e da partícula para diferentes tempos. Utilizou-se a malha de

40x35 e como critério de convergência $1,0E-7$. O método numérico aplicado converge para cada tempo, por isso pode-se afirmar que cada perfil plotado representa a variação da concentração ao longo da posição no tempo especificado, conforme é possível se observar na Figura 26 e Figura 27.

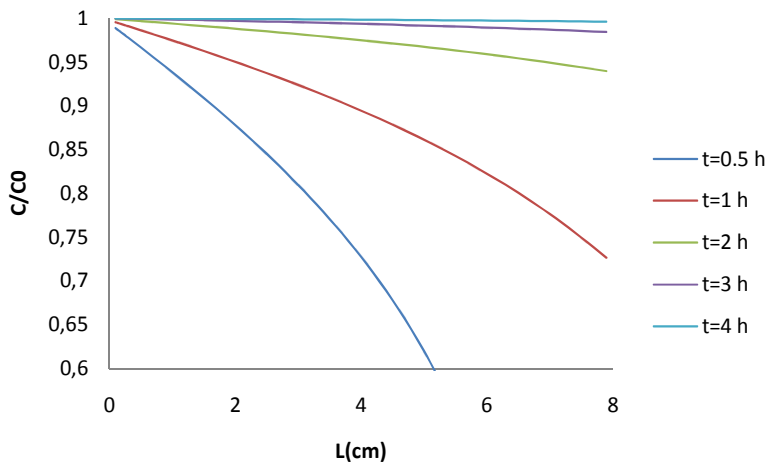


Figura 26: Perfis de concentração ao longo da coluna para diferentes tempos.

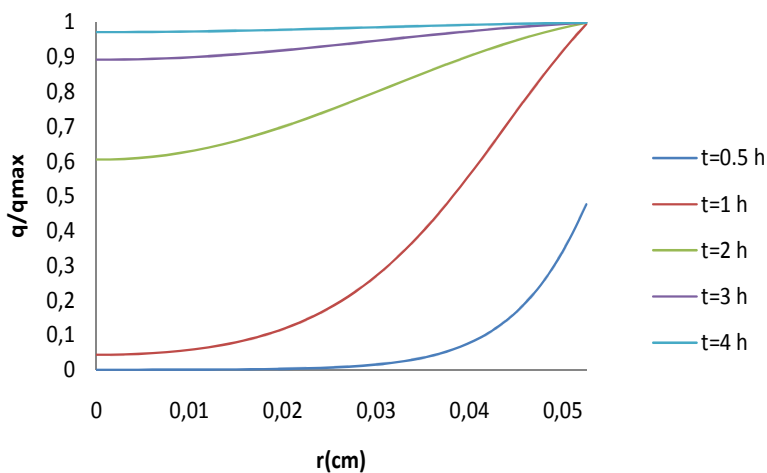


Figura 27: Perfis de concentração ao longo da partícula para diferentes tempos no primeiro volume de controle da coluna.

Estudo de sensibilidade paramétrica de saturação da coluna

Para verificar qualitativamente a influência dos parâmetros de operação na saturação da coluna de adsorção, variaram-se, em três níveis, a altura do leito, o diâmetro da partícula, a vazão de alimentação, a concentração do contaminante na entrada e em dois níveis a porosidade no leito. Todas as simulações, referentes às Figuras 28 a 32, foram realizadas considerando os dados do experimento 1, presentes na Tabela 12, a não ser pelos parâmetros de interesse que foram variados de acordo com as legendas presentes em cada Figura.

Os resultados mostrados na Figura 28 referem-se à solução numérica das equações 21 e 24, variando apenas a altura do leito de adsorção em 25, 50 e 100cm. É possível verificar na Figura 28 que, conforme se aumenta a altura do leito, aumenta o tempo de utilização da coluna, entretanto se faz necessária uma maior quantidade de adsorvente.

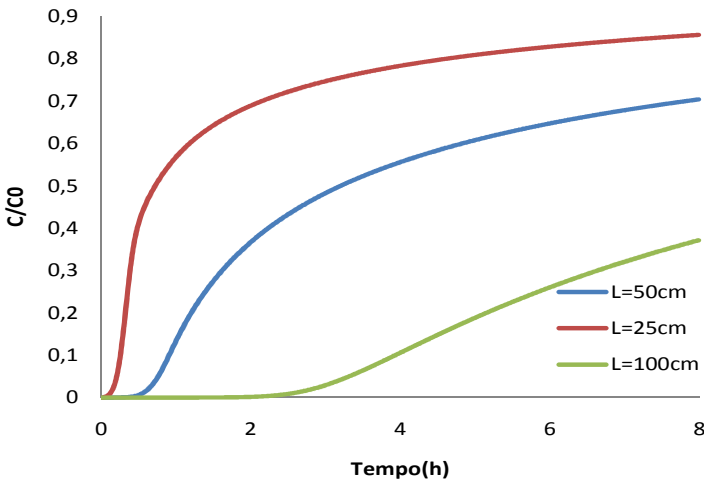


Figura 28: Análise de sensibilidade da saturação de contaminante para diferentes alturas do leito de adsorção.

Para determinar a influência do diâmetro da partícula na saturação da coluna de adsorção, variou-se o diâmetro em 0,045, 0,095 e 0,2cm. Os resultados referentes a esse estudo são apresentados na Figura 29. Segundo se nota na Figura 29, conforme se aumenta o raio da partícula, a saturação ocorre em um tempo menor. Analisando-se a

equação 18, verifica-se que a adsorção na partícula é diretamente proporcional à área superficial externa da partícula. Logo quando se diminui o diâmetro da partícula, a área superficial externa aumenta e isso contribui para um aumento na taxa de consumo do adsorbato.

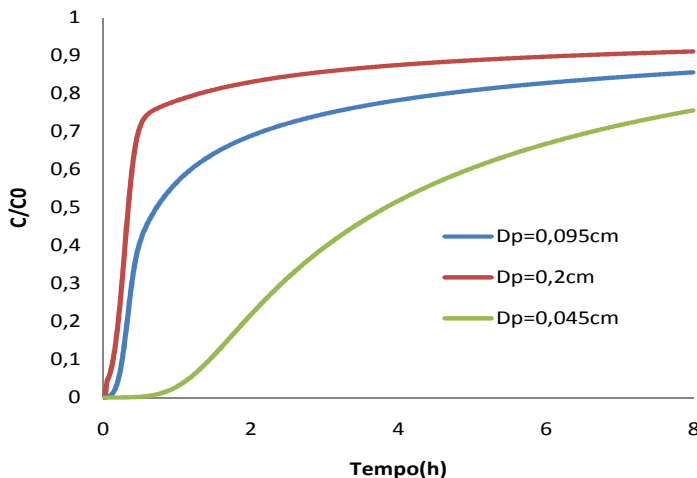


Figura 29: Análise de sensibilidade na saturação da coluna de adsorção, variando apenas o diâmetro das partículas.

A fim de se avaliar a influência da vazão de alimentação na saturação da coluna de adsorção, variaram-se esse parâmetro de processo, em 3, 6 e 9ml/min. Como se nota na Figura 30, conforme se aumenta a vazão de entrada, a saturação ocorre em um tempo menor. Essa relação entre a vazão e a saturação da coluna se deve ao fato de quando se aumenta a vazão, maior quantidade de adsorbato é alimentada na coluna, saturando-a com maior rapidez.

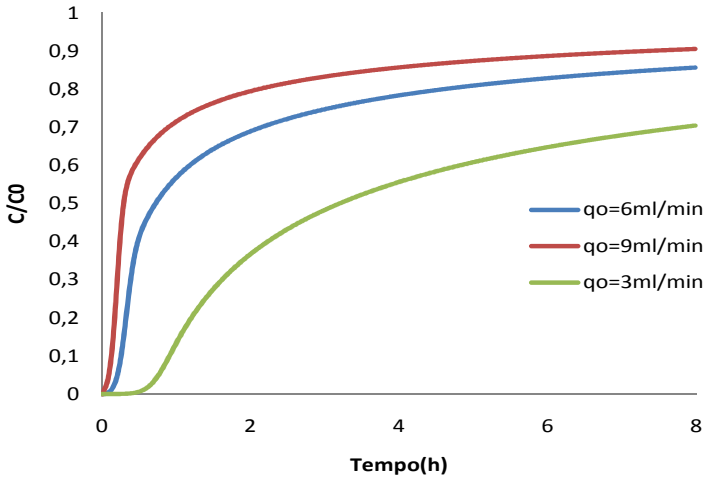


Figura 30: Análise de sensibilidade da saturação de contaminante pela coluna de adsorção, variando apenas a vazão de alimentação.

A influência da concentração de alimentação do contaminante na saturação da coluna pode ser verificada nos resultados apresentados na Figura 31. Manteve-se todos os parâmetros constantes e variou-se a concentração em 250, 500 e 1000ppm. É possível ver na Figura 31 que o tempo para saturação da coluna aumentou de acordo com a redução na concentração de alimentação do adsorbato. Quanto maior for a concentração de alimentação, maior será a quantidade de contaminante alimentada, saturando a coluna em um tempo menor.

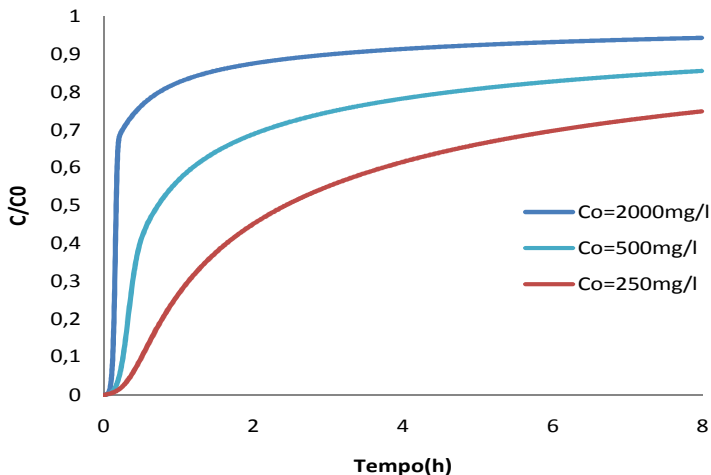


Figura 31: Análise de sensibilidade da saturação da coluna de adsorção, variando apenas a concentração de alimentação do adsorbato.

Para avaliar a influência da porosidade sobre a curva de ruptura, variou-se apenas a porosidade em 0,35 e 0,50. Como se nota na Figura 32, a porosidade pouco influencia a curva de ruptura e conforme se aumenta a porosidade do leito, diminui o tempo de saturação do leito.

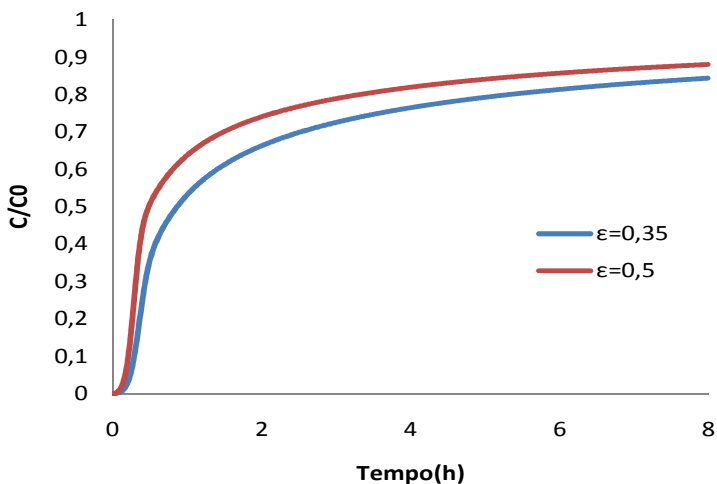


Figura 32: Análise de sensibilidade da saturação da coluna de adsorção, variando apenas a porosidade do leito.

6.3 Resultados experimentais

6.3.1 Cinética de adsorção em batelada

A Figura 33 apresenta a cinética de adsorção em batelada obtida conforme descrito no item 4.6. Como se pode observar o tempo para atingir o equilíbrio foi de 5,25 dias e a concentração de equilíbrio foi de 49,26mg/l para uma concentração inicial de 2008mg/l de DBT. A taxa de adsorção inicial é bastante acentuada, durando aproximadamente 20 horas. Após esse período a taxa de adsorção permanece lenta durante 100 horas.

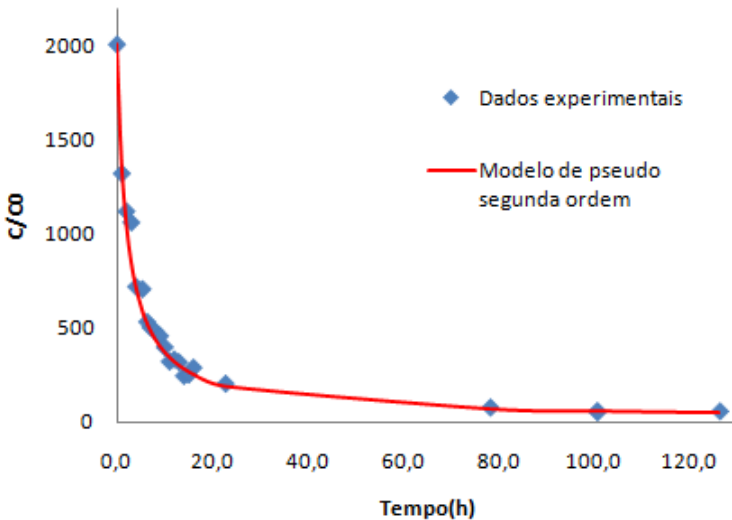


Figura 33: Cinética de adsorção em batelada do DBT no carvão ativado.

As Figura 34 e Figura 35 apresentam os ajustes das cinéticas de 1.^a e 2.^a ordens, representadas pelas equações 4 e 5, aos dados experimentais da Figura 33.

O modelo cinético de pseudo 2.^a ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, devido à correlação R^2 ser maior para esse modelo, conforme é possível se verificar na Tabela 10. A curva contínua ajustada aos dados experimentais na Figura 33 é referente ao modelo de segunda ordem. Esse modelo pressupõe que o adsorvente é microporoso, o que corrobora com a análise de distribuição dos poros.

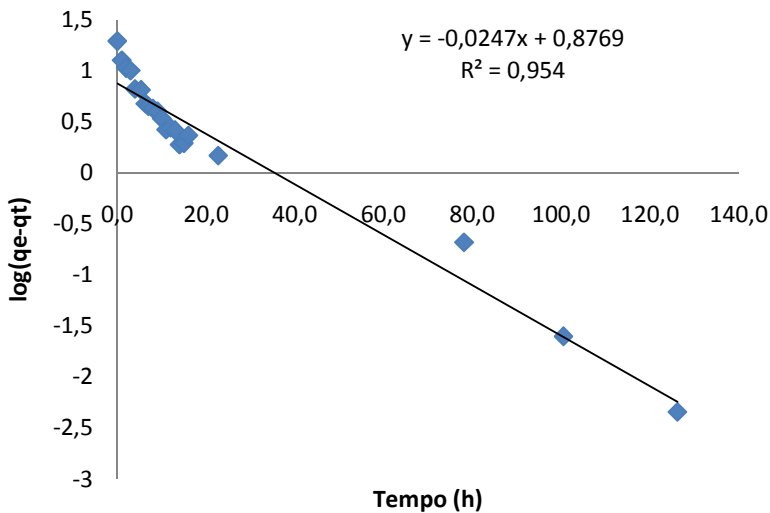


Figura 34: Ajuste da cinética de pseudo 1.^a ordem para o DBT na temperatura de 250°C.

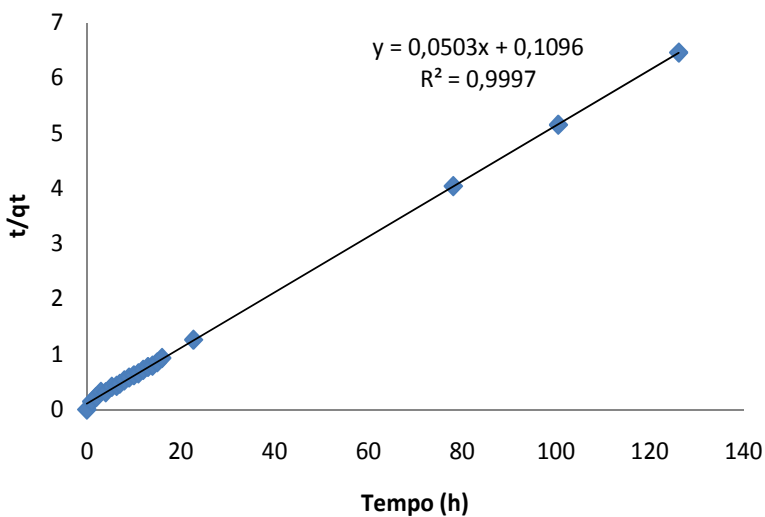


Figura 35: Ajuste da cinética de pseudo 2.^a ordem para o DBT na temperatura de 250°C.

Tabela 10: Parâmetros cinéticos dos modelos empíricos ajustados aos dados experimentais da Figura 33.

Modelo cinético de pseudo 1. ^a ordem		Modelo cinético de pseudo 2. ^a ordem	
$q_e(\text{mg/g})$	7,53	$q_e(\text{mg/g})$	19,88
$K1(\text{s}^{-1})$	0,057	$K2(\text{g/mg.h})$	0,023
R^2	0,954	R^2	0,9997

6.3.2 Isoterma de equilíbrio

A isoterma de adsorção para o DBT presente em óleos lubrificantes, cujo experimento foi descrito na seção 4.7, ajusta-se a dois modelos de isotermas conforme se nota na Figura 36. A isoterma de Langmuir, Equação 1, que possui fundamentação teórica, não se ajustou tão bem aos dados experimentais como a isoterma de Langmuir–Freundlich. Logo esta isoterma será utilizada na modelagem dos dados experimentais mais adiante. Os parâmetros do ajuste dos dois modelos aos dados experimentais, Tabela 11, foram obtidos através do OriginPro 7.5.

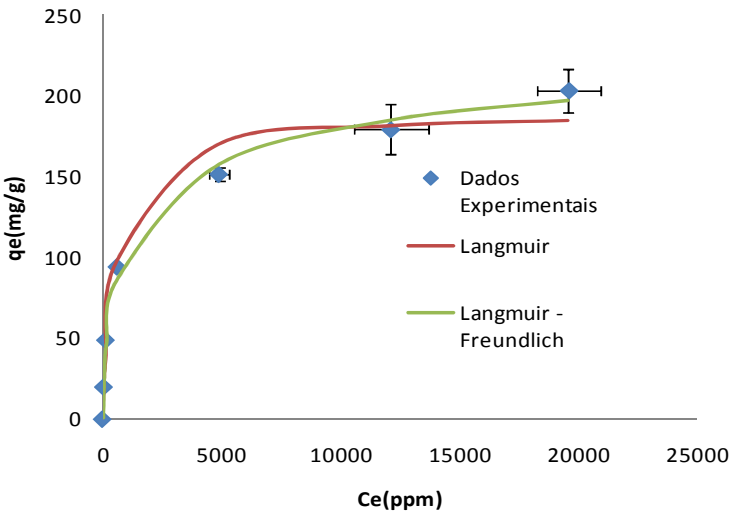


Figura 36: Isoterma de adsorção do DBT no carvão ativo presente em decalina

Conforme se pode verificar, a quantidade máxima de dibenzotiofeno removido por grama de carvão é de aproximadamente 250mg/g. Como esse valor foi extrapolado pelo ajuste da isoterma de Langmuir – Freundlich, deve-se usá-lo com cautela.

Segundo BU *et al.* (2011), o DBT possui maior afinidade ao carvão ativado do que o fluoreno, que também possui 3 anéis aromáticos. Essa diferença se deve ao par de elétrons livres do átomo de enxofre que atua como doador de elétrons para o grupo carboxílico presente na superfície do carvão ativado. Logo a capacidade de adsorção do DBT pelo carvão ativado, encontrada no presente trabalho, provavelmente se deve à interação do enxofre com o carvão, como também das interações entre os elétrons $\pi - \pi$, mencionado anteriormente.

Tabela 11: Parâmetros das isotermas de equilíbrio do DBT em carvão ativado

Langmuir		Langmuir - Freundlich	
$q_s(\text{mg/g})$	190,17	$q_s(\text{mg/g})$	249,87
b	0,00172	b	0,01441
n	1	n	0,56
R^2	0,9772	R^2	0,9981

6.3.3 Adsorção em coluna de leito fixo

As curvas de ruptura, obtidas conforme descrito na seção 4.8, foram realizadas em escala laboratorial, usando uma coluna de vidro como leito de adsorção. A fim de se estudar experimentalmente a influência da vazão e concentração de alimentação na curva de ruptura, realizaram-se três experimentos:

- I. Determinou-se a curva de ruptura experimental, Figura 37, utilizando os dados da Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros operacionais e de projeto da coluna de adsorção referentes à Figura 37.

Experimento1		
Parâmetros	Unidade	Valores
Porosidade do leito	Adimensional	0,44
Vazão	ml/min	5,67
Massa de carvão	g	25,05
Altura do leito	cm	26,50
Concentração de entrada	mg/l	2003,82
Diâmetro da coluna	cm	1,43
Diâmetro médio da partícula	cm	0,0945
Massa específica do leito	g/ml	0,589
Massa específica da partícula	g/ml	0,500

A partir do algoritmo computacional desenvolvido em Fortran para a solução do modelo matemático exposto na seção 5, obteve-se a solução numérica, Figura 37, utilizando os mesmos dados da Tabela 12. Os parâmetros de transporte do modelo matemático, equações 31 e 32, foram obtidos através do ajuste do modelo matemático aos dados experimentais, Tabela 15. Esse mesmo procedimento já foi adotado anteriormente por CANEVESI *et al.* (2009). Como se nota na Figura 37, a simulação realizada no presente trabalho corrobora com os dados experimentais.

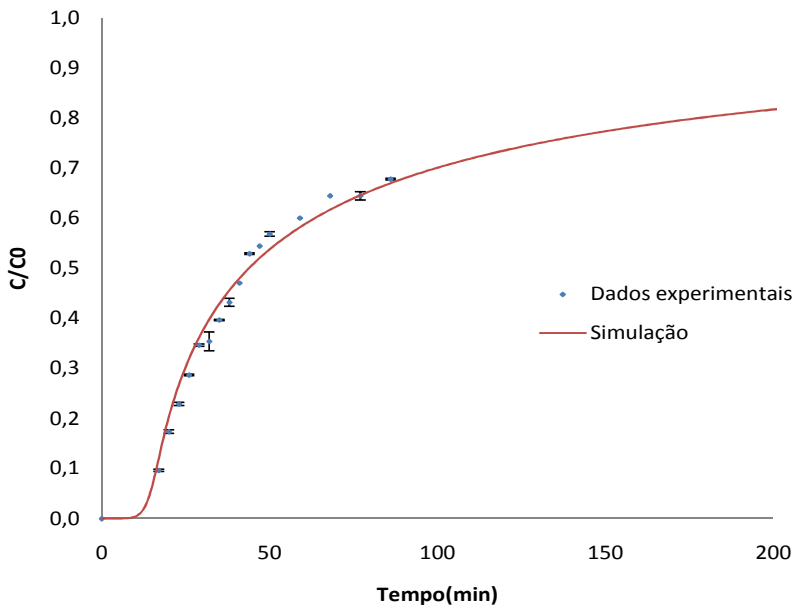


Figura 37: Curvas de ruptura experimental versus simulada para $C_{A0} = 2003,8$ ppm e $Q = 5,67$ ml/min.

- II. A curva de ruptura experimental da Figura 38 foi obtida pelo uso dos parâmetros da Tabela 13. Adotou-se o mesmo procedimento do experimento 1, variando apenas a concentração de entrada. Entretanto alguns valores estão levemente diferentes devido à dificuldade no controle dos parâmetros do processo, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13: Parâmetros operacionais e de projeto da coluna de adsorção referentes à Figura 38.

Experimento 2		
Parâmetros	Unidade	Valores
Porosidade do leito	Adimensional	0,40
Vazão	ml/min	6,13
Massa de carvão	g	24,00
Concentração de entrada	mg/l	498,44
Diâmetro da coluna	cm	1,43
Diâmetro médio da partícula	cm	0,0945
Massa específica do leito	g/ml	0,552
Massa específica aparente da partícula	g/ml	0,500

A curva simulada da Figura 38 foi obtida da mesma forma que a do experimento 1, entretanto os dados alimentados ao modelo foram os expostos na Tabela 13. Os parâmetros de transporte, calculados pelo ajuste da curva experimental a curva simulada, se encontram apresentados na Tabela 15. Como se nota os dados da simulação corroboram com os dados experimentais. É possível ver também, quando se compara a Figura 37 e Figura 38, que a saturação da coluna devido à adsorção de DBT a concentrações mais altas é mais rápida do que a concentrações de alimentação mais baixas. Esse resultado também foi obtido no estudo de sensibilidade realizado na seção 6.1.2.

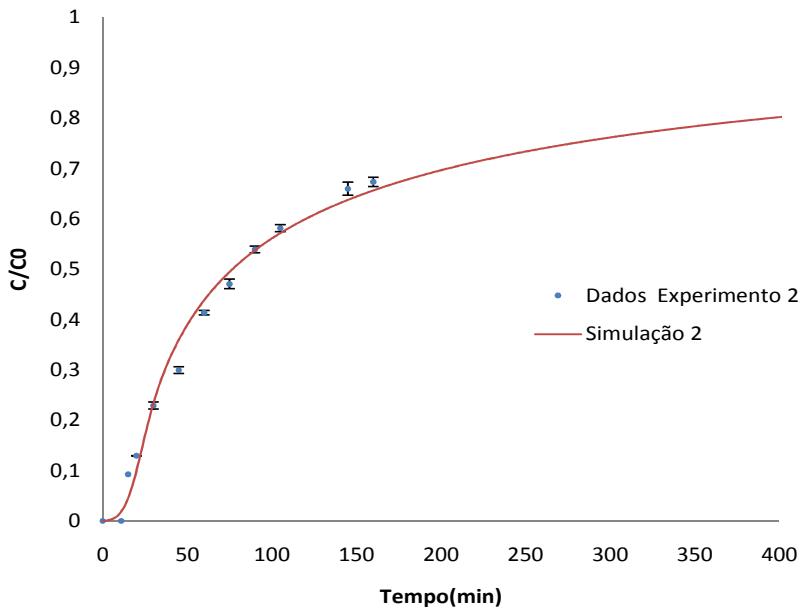


Figura 38: Curva de ruptura experimental versus simulada para $C_{A0}=498,44$ ppm e $Q=6,13$ ml/min.

III. Na Tabela 14 estão apresentados os dados referentes ao experimento 3, sendo que os resultados da adsorção do DBT no carvão podem ser vistos na Figura 39. Para poder comparar a influência da vazão de entrada no comportamento da curva de ruptura, utilizou-se os mesmos dados do experimento 1, variando apenas a vazão de alimentação. Entretanto, devido às dificuldades no controle dos parâmetros de processo, alguns dados estão levemente distintos, conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros operacionais e de projeto da coluna de adsorção referentes à Figura 39.

Experimento 3		
Parâmetros	Unidade	Valores
Porosidade do leito	Adimensional	0,47
Vazão	ml/min	3,04
Massa de carvão	g	24,78
Concentração de entrada	mg/l	2001,83
Diâmetro da coluna	cm	1,43
Diâmetro médio da partícula	cm	0,0922
Massa específica do leito	g/ml	0,525
Massa específica aparente da partícula	g/ml	0,500

Utilizaram-se os mesmos parâmetros do experimento 3 para alimentar a rotina computacional e obter a curva simulada 3, conforme poder ser visto na Figura 39. Os parâmetros de transporte do modelo, D_{ax} e K_L , foram obtidos pelo ajuste dos dados numéricos aos experimentais. Como se nota no gráfico, os dados numéricos corroboram com os dados experimentais.

Comparando-se os resultados apresentados nas Figuras 37 e 39, nota-se que a diminuição da vazão de alimentação causou um aumento no tempo de operação da coluna. Esse resultado está de acordo com o obtido pela análise de sensibilidade demonstrada na Figura 30.

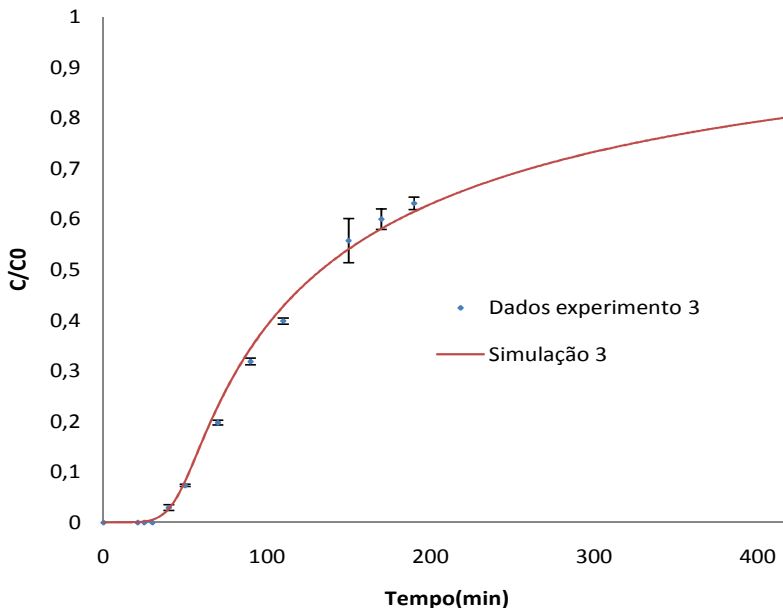


Figura 39: Curva de ruptura experimental versus simulada para $C_{A0} = 2001,83$ ppm e $Q = 3,04$ ml/min.

Conforme evidenciam a cinética de pseudo 2.^a e a distribuição do tamanho dos poros, o carvão ativado utilizado no presente trabalho possui uma estrutura microporosa. Além disso o DBT possui um diâmetro crítico de 8 angstroms, conforme descrito por MEILLE *et al.* (1996). Essas duas características permitem justificar a pequena magnitude do coeficiente de transferência de massa interno, D_s , descrito na Tabela 15. A resistência à difusão interna se torna significativa, quando o diâmetro crítico do adsorbato se torna comparável ao diâmetro médio dos poros do adsorvente, segundo BU *et al.* (2010).

Tabela 15: Parâmetros alimentados ao algoritmo computacional para a coluna de adsorção.

Nome	C_{A0} (mg/L)	Q (mL/min)	ϵ	d_p (cm)	L (cm)	Re	K_L (cm/s)	D_S (cm ² /s)
Simulação 1	2003,82	5,67	0,44	0,0945	26,5	0,855	1,07E-3	4,85E-9
Simulação 2	498,44	6,13	0,40	0,0945	26,7	1,017	4,54E-4	1,05E-9
Simulação 3	2001,83	3,04	0,47	0,0922	29,0	0,419	5,40E-4	4,05E-9
Sotelo <i>et. al.</i> (2004)	385,00	49,92	0,32	0,1050	8,0	7,1	4,54E-3	1,00E-8

6.3.4 Regeneração e reúso do carvão ativado

Para que a adsorção seja viável na remoção de DBT, faz-se necessária a regeneração do carvão saturado.

Quando se utilizou tolueno, ultrassom na temperatura de 60°C e estufa à temperatura de 125°C, experimento 2 da Tabela 6, a capacidade de regeneração foi de 82,68%, conforme se nota na Figura 41.

A regeneração utilizando tolueno e ultrassom na temperatura de 60°C, experimento 3 da Tabela 6, não apresentou uma boa regeneração, pois apenas 28,64% da capacidade adsorptiva do carvão foi recuperada no primeiro ciclo de reúso, conforme descrito na Figura 42.

Quando se usou como agente de regeneração a temperatura de 300°C, experimento 4 da Tabela 6, aumentou-se a capacidade de regeneração em relação ao experimento 1, Figura 40, conduzido a uma menor temperatura, conforme se nota na Figura 43. Segundo YIN *et al.* (2007), quando se trata o carvão a 350°C, as características físicas são melhoradas, como área superficial e volume total de poros.

As capacidades de regeneração nos experimentos 1 e 4 são respectivamente 74,59% e 89,68%. Isso permite se deduzir que o parâmetro temperatura influencia a capacidade de regeneração.

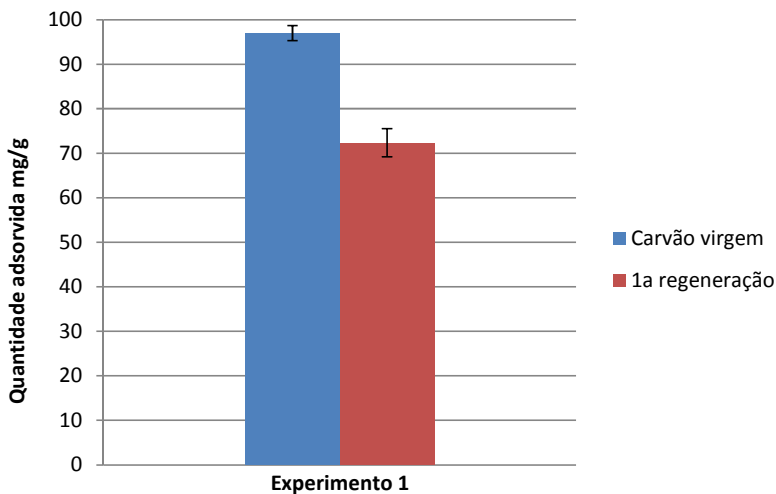


Figura 40: Avaliação do reúso do carvão ativado utilizando temperatura a 125°C como meio para a remoção do DBT, experimento 1.

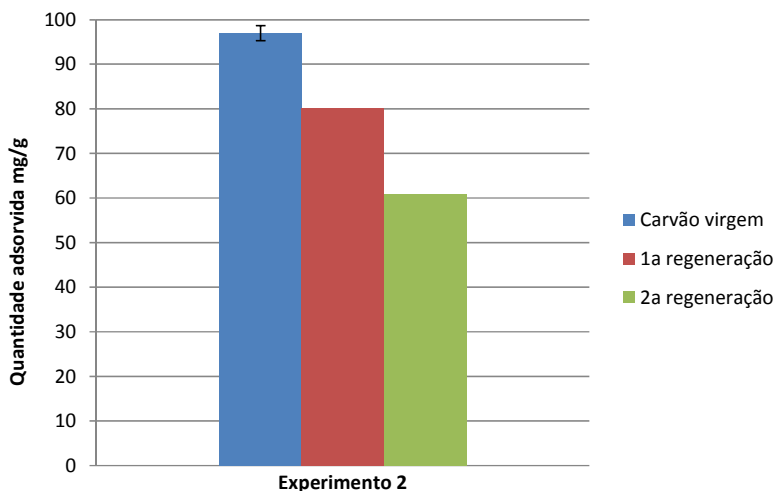


Figura 41: Avaliação do reúso do carvão ativado utilizando tolueno, ultrassom e temperatura como meio para a remoção do DBT, experimento 2.

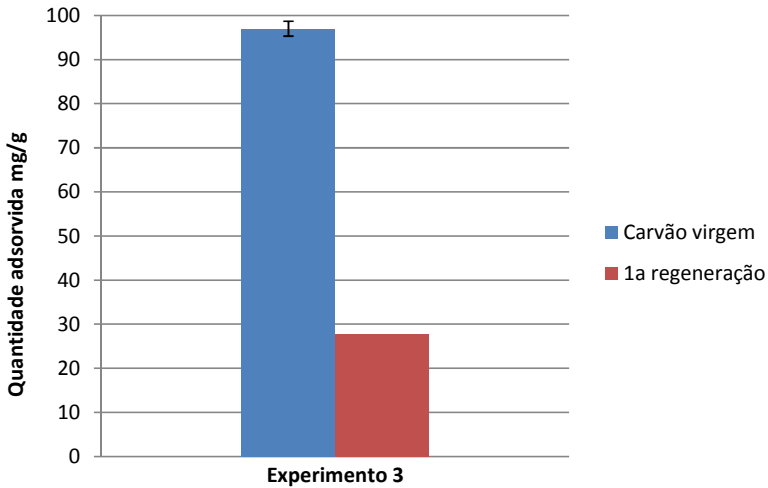


Figura 42: Avaliação do reúso do carvão ativado utilizando tolueno e ultrassom como meio para remoção do DBT, experimento 3.

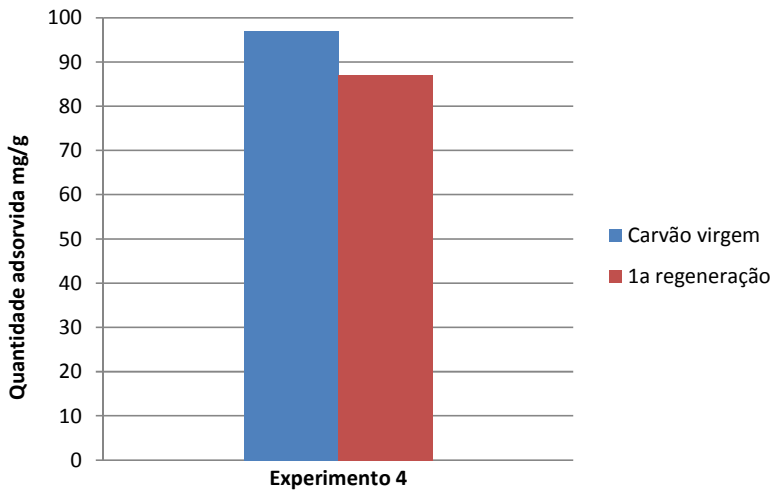


Figura 43: Avaliação do reúso do carvão ativado utilizando temperatura de 300°C como meio para remoção do DBT, experimento 4.

6.3.5 Cinética de dessorção

Para avaliar o tempo de dessorção do dibenzotiofeno do carvão, na presença de ultrassom, realizou-se a cinética apresentada na Figura 44. Analisaram-se as amostras no CG.

Como se nota na Figura 44, o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foi de 60 minutos.

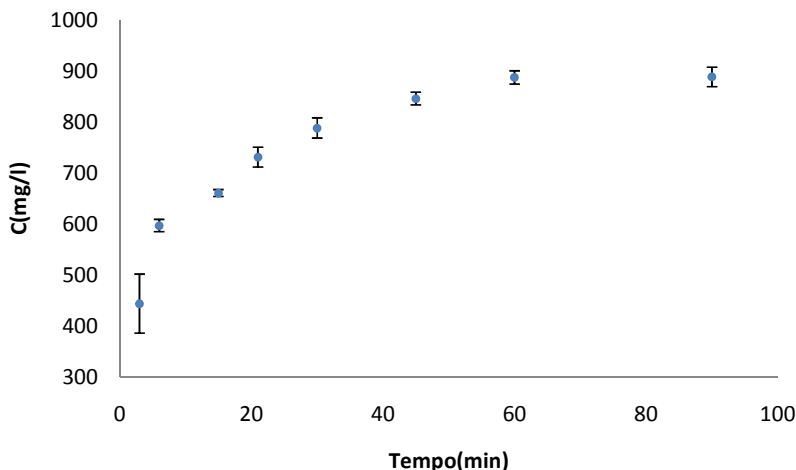


Figura 44: Cinética de dessorção do DBT tendo como fase líquida o tolueno.

6.3.6 Curva de Calibração

O desenvolvimento da metodologia de análise no cromatógrafo gasoso foi baseado no método do padrão interno. Esse método consiste na adição de um padrão interno à amostra e da relação entre a razão das áreas do composto de interesse e do padrão interno e a razão das respectivas concentrações. Com isso, as variações causadas pela variação do volume de amostra injetado e pelas oscilações nas condições operacionais do equipamento são reduzidas de tal forma que o erro entre análises se torna satisfatório. Na Tabela 16 e na Figura 45 é possível visualizar a correlação da razão entre as áreas do padrão interno e do DBT versus a razão entre as suas respectivas concentrações.

Tabela 16: Dados de razão de concentração versus razão de área para a construção da curva de calibração do DBT presente em decalina.

Ponto	C_{DBT}/C_{PI}	A_{DBT}/A_{PI}
Ponto 1	14,99	1,939
Ponto 2	10,82	1,304
Ponto 3	6,32	0,774
Ponto 4	2,11	0,270
Ponto 5	0,90	0,076
Ponto 6	0,21	0,012

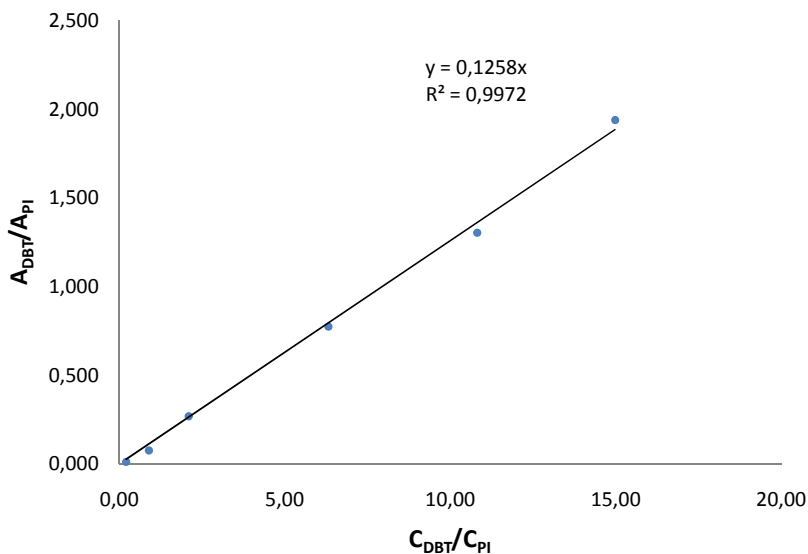


Figura 45: Curva de calibração referente à Tabela 16.

Os resultados apresentados nesse capítulo demonstram que a modelagem fenomenológica escolhida, mais as hipóteses assumidas para o modelo, geram resultados consistentes com os dados experimentais. Esse fato permite o uso do algoritmo computacional, desenvolvido no presente trabalho, como ferramenta para a *scale up* das colunas de adsorção utilizadas para a remoção de DBT presente em óleos lubrificantes sintéticos.

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o processo de adsorção em coluna como alternativa ou complemento ao hidrotreatamento convencional. Seguem abaixo as conclusões referentes aos objetivos específicos que viabilizam o processo de adsorção:

- a) A análise de dibenzotiofeno, presente em óleos lubrificantes sintéticos, utilizando como elemento de medida a cromatografia gasosa e o método do padrão interno, se mostrou bastante eficaz, possuindo uma boa linearidade da curva de calibração;
- b) A isoterma de Langmuir-Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais, fornecendo uma capacidade máxima de adsorção para o DBT de 249,87mg/g. A cinética de pseudo 2.^a se ajustou melhor aos dados experimentais, sugerindo uma estrutura microporosa para o carvão que se ratificou com o diâmetro médio dos poros de 8 angstroms, resultante da análise da distribuição dos poros do carvão.
- c) As curvas de ruptura experimental, mostradas na seção 6.1.1, sofreram influência da concentração e vazão de alimentação. A concentração máxima na saída da coluna nunca atingiu a concentração de entrada por causa da difusão lenta no interior do carvão microporoso. Isso pode ser melhorado se diminuir o diâmetro das partículas no leito; entretanto deve-se levar em conta a perda de carga.
- d) O modelo matemático e o método dos volumes finitos utilizados foram decisivos para o sucesso na corroboração dos dados simulados com os dados experimentais encontrados na literatura.
- e) A análise de sensibilidade demonstrou que o aumento da vazão, concentração de entrada, diâmetro das partículas e porosidade causaram uma diminuição no tempo de saturação do leito de adsorção, no entanto o aumento da altura do leito, aumentou o tempo de saturação do leito;
- f) Através da análise qualitativa das curvas de ruptura observa-se uma maior influência da altura do leito na saturação da coluna

de adsorção. A regeneração do carvão, saturado com DBT, é possível à temperatura de 300°C, sendo que 89,68% de sua capacidade de adsorção é restituída na primeira regeneração.

Com base nos objetivos atingidos, a aplicação do processo adsorptivo, como alternativa ou complemento ao processo de hidrotratamento, tem um grande potencial, sendo a sua viabilidade técnica favorável à sua implementação. Sugere-se, para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Estudar o processo de adsorção em coluna, utilizando partículas de carvão com menor diâmetro;
- Estudar o processo de adsorção em coluna, utilizando a presença de inibidores na solução de alimentação;
- Desenvolver metodologia para leitura de outros contaminantes presentes em óleo;
- Realizar a cinética de dessorção da coluna de adsorção;
- Estudar a utilização de coque como adsorvente para a remoção de enxofre de óleos;
- Avaliar a viabilidade econômica da utilização de carvão ativado em colunas de leito fixo para a remoção de enxofre de óleos lubrificantes;
- Analisar experimentalmente o processo transiente de adsorção ao longo da coluna.

REFERÊNCIAS

ABADIE, L. Processos de refino. **Módulo a Indústria de Petróleo e Energia**. Petrobras, Curitiba, 2002.

ANIA, C. O.; BANDOSZ, T. J. Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene. v. 21, p. 7752-7759, 2005.

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

BAMUFLEH, H. 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, p. 153-159, 2009.

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

CANEVESI, S. L. R. et. al. Modelagem da dinâmica da remoção de cobre pelo alginato em coluna de leito fixo. **Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, Anais em CD, 2009.

CHOI, K. H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I.; RYU, J. W.; MIN, W. Impact of removal extent of nitrogen species in gas oil on its HDS performance: an efficient approach to its ultra deep desulfurization. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 50, p. 9-16, 2004.

CREMASCO, A. M. **Fundamentos de Transferência de Massa**. São Paulo: Campinas, 1998.

DERVANOSKI DA LUZ, A. Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presente em efluentes petroquímicos. **Dissertação de mestrado**, Florianópolis - Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

DWIVEDI, P. N; UPADHYAY, S. N. Particle fluid mass transfer in fixed and fluidized beds. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des**, v. 16, p. 157-165, 1977.

GEANKOPLIS, J. C. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 4th ed., New Jersey: Prentice Hall, 2003.

HO, Y.S.; McKAY, G. Pseudo-Second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

KIM, J. K.; MA, X.; SHOU, 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, p. 74-83, 2006.

KUMAGAI, S.; ISHIZAWA H.; TOIDA Y. Influence of solvent type on dibenzothiophene adsorption on activated carbon fiber and granular coconut-shell activated carbon. **Fuel**, v. 89, p. 365-371, 2010.

LIANG, Q.; WANG, Q.; QIAO, W.; LIU, C.; LIU, X.; ZHAN, L.; LING, L. Preparation of polystyrene-based activated carbon spheres with high surface area and their adsorption to dibenzothiophene. **Fuel Processing technology**, v. 90, p. 381-387, 2009.

MALISKA, R. C. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. 2^a ed., Rio de Janeiro: LTC, 2004.

McCABE, L. W.; SMITH, C. J.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5th ed., New York: McGraw-Hill, 1993.

MEILLE, V.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M.; FAURE, R.; VRINA, M. An efficient synthesis of pure 4,6-dimethyldibenzothiophene, tetraedron. v. 56, p. 3953-3960, 1996.

MOREIRA, A. M. Desulfurização adsortiva de destilados naftênicos pesados de petróleo. **Tese de doutorado**. Florianópolis - Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

PERUZZO, C. P.; GUELI U. DE SOUZA, S. M. A.; ULSON DE SOUZA, A. A. Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. **Applied Mathematical Modelling**, v. 32, p. 1711-1718, 2008.

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

SILVA, E. A. B. Modelagem e Simulação Numérica de uma Unidade de Leito Móvel Simulado. **Dissertação de mestrado**. Florianópolis - Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

SKOOG, D. A.; WEST, M. D.; HOLLER, J.F. **Fundamentos de Química Analítica**, São Paulo: Pioneira, 2006.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. **Catalysis Today**, v. 86, p. 211-263, 2003.

SOTELO, J. L.; UGUINA, M.A.; CELEMIN, L.I. Adsorption of methyl ethyl ketone and trichloroethene from aqueous solutions onto activated carbon fixed-bed adsorbers, **Separation Purification Technology**, v. 37, p. 149-160, 2004.

SPEIGHT, G. J. **Handbook of Petroleum Analysis**. New York: John Wiley & Sons, 2001.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990.

TELLES, C. P. **Materiais para Equipamentos de Processo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

TREYBAL, R. E. **Mass Transfer Operations**. 3th ed., New York: McGraw Hill, 1980.

YIN, C.; AROUA M.; DAUD W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 403-415, 2007.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds : Correlation of Sherwood numbers. **Chemical Engineering Science**, v. 33, p. 1375-1384, 1978.