

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Nº 45

P

P

E

Q



**TESE DE DOUTORADO**

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES PARA  
REMOÇÃO DE BENZOTIOFENO**

*Paula Barone da Paz Sales*

*Profª. Drª. Celmy Mª. B. de Menezes Barbosa*  
*Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu*



## **PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH-ANP/MCT**

**Engenharia do Processamento Químico do Petróleo e Gás Natural**

**Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:**

***Engenharia de Refino do Petróleo e Processos Petroquímicos***



## **DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE BENZOTIOFENO**

**Paula Barone da Paz Sales**

**TESE DE DOUTORADO**

**Orientador**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Celmy M<sup>a</sup>. B. de Menezes Barbosa**

**Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu**

**Outubro, 2015**

**PAULA BARONE DA PAZ SALES**

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE  
BENZOTIOFENO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração:  
Engenharia de Processos Químicos  
Linha de Pesquisa:  
Reatores Químicos e Catálise

Orientadores:  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Celmy M<sup>a</sup>.B.de M. Barbosa  
Prof. Dr. Cesar A. M. Abreu

Recife  
2015

Catalogação na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S163d Sales, Paula Barone da Paz.  
Desenvolvimento de adsorventes para remoção de benzotiofeno / Paula Barone da Paz Sales. - Recife: O Autor, 2015.  
103 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.  
Coorientador: Prof. Dr Cesar Augusto Moraes de Abreu.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.  
Inclui Referências e Apêndice.

1. Engenharia Química. 2. Perovskita. 3. Adsorção. 4. Benzotiofeno.  
I. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes. (Orientadora). II. Abreu, Cesar Augusto Moraes de. (Orientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-280

**PAULA BARONE DA PAZ SALES**

**DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DE  
BENZOTIOFENO**

**Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 07 de Outubro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa - UFPE

---

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu - UFPE

---

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida - UFPE

---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Marta Maria Menezes de Bezerra Duarte - UFPE

---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho - UFCG

---

Prof. Dr. Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti - UFRPE

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Veronica da Paz e Silva, e ao meu ‘vô’, Joel da Paz e Silva, por todo o incentivo e apoio dado em todos os momentos da minha vida.

Aos grandes amigos de vida e Departamento, Andréa Galindo, Cristhiane Moraes, Erik Cavalcanti, Francisco Espedito de Lima, João Paulo Silva Queiroz, Leonardo Xavier e Rony Melo, por estarem sempre ao meu lado e por toda ajuda concedida, em todos os momentos.

À Valmir Lima, pela grande ajuda concedida no Laboratório.

À professora Dra. Celmy M<sup>a</sup>. M. de Bezerra Barbosa pela compreensão, palavras de apoio e pela grande ajuda, enfim, por tudo.

Ao Professor Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu pela paciência e dedicação de sempre.

Aos técnicos Chesque Cavassano e Marcelo F. Gomes, pela ajuda concedida.

Ao Professor Dr. Alexandre Pereira Ricardo Schuler, por ter cedido o laboratório para a realização das análises.

Ao professore Augusto Knoechelmann pelas palavras de incentivo.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho,

À **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP** e à **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 28**, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A hidrodesulfurização (HDS) é o principal processo de remoção de sulfurados da gasolina destilada, no entanto este processo não é adequado para a dessulfurização profunda, uma vez que requer um consumo elevado de hidrogênio e inevitavelmente leva a uma perda significativa no número de octanas devido a saturação de olefinas. Diante disso a dessulfurização adsorbtiva pode se tornar uma alternativa viável para a redução de custo e ganho de qualidade na produção de combustíveis mais limpos. Adsorventes específicos contendo metais de transição (Ni, Zn, Ag e Cu) são capazes de capturar compostos de enxofre, por complexar moléculas de adsorbato com elétrons livres em orbitais- $\pi$ . O presente trabalho objetivou a síntese de óxidos mistos tipo perovskita, sintetizados através do método dos precursores poliméricos, para o estudo da adsorção do benzotiofeno de uma mistura modelo de gasolina, com e sem a presença de tolueno. Os adsorventes  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$  e  $\text{SrNiO}_3$  foram caracterizados através das técnicas de espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX), adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  (BET), difração de raio-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Estudos foram conduzidos em batelada para avaliar a concentração de adsorvente, o tempo necessário para atingir o equilíbrio, assim como para avaliar a influência do tolueno no processo de adsorção em batelada. O adsorvente selecionado foi utilizado em sistema contínuo de leito fixo. A área superficial dos adsorventes sintetizados ficou entre 30 e 50  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , valor superior aos obtidos para este tipo de óxido. Os difratogramas de raio X indicaram a presença de óxidos de La, Ni e Sr para os óxidos com substituição parcial do La por Sr. As bandas de absorção dos espectros de infravermelho sugerem que a temperatura de calcinação não foi suficiente para a total decomposição do material de partida durante o processo de síntese. O efeito da concentração do adsorvente foi estudado sendo 5  $\text{mg.L}^{-1}$  a concentração que apresentou maior capacidade de adsorção. Dentre os adsorventes sintetizados o  $\text{SrNiO}_3$  foi o que apresentou maior remoção do sulfurado. A quantidade máxima de enxofre adsorvido no equilíbrio foi de 0,26  $\text{mmolS.g}^{-1}$  e 0,21  $\text{mmolS.g}^{-1}$  na ausência e presença do aromático, respectivamente. Dentre os modelos avaliados o modelo matemático de Langmuir-Freundlich foi o que se ajustou melhor para os dados do equilíbrio de adsorção. O aparato experimental para a adsorção em leito fixo foi projetado e montado, e sua eficiência avaliada. Os tempos de ruptura e saturação foram afetados pela variação da vazão e da concentração de alimentação do leito. A presença do aromático na gasolina modelo levou a saturação precoce do leito, indicando que existe a competição pelos sítios de adsorção entre o aromático e o sulfurado. Ao realizar um ciclo de regeneração a capacidade de adsorção do leito fixo foi reduzida em 14,3%. Um modelo matemático foi desenvolvido a partir de um balanço de massa e foi utilizado com sucesso na descrição da evolução do perfil de concentração do leito fixo. O ajuste do modelo indicou que a etapa controladora do processo é cinética de adsorção na superfície do adsorvente. O adsorvente  $\text{SrNiO}_3$  proposto para a remoção do benzotiofeno foi capaz de remover o sulfurado e sua aplicação em um processo de leito fixo mostrou-se promissora.

**Palavras-chave:** Perovskita, Adsorção, Benzotiofeno.

## ABSTRACT

Hydrodesulphurization (HDS) is the main process for sulphur compounds removal from distilled gasoline, although this process is not appropriate for deep hydrodesulphurization due to its high hydrogen consuming and the octane loss by olefins saturation. Thus, the adsorptive desulphurization shows itself as a viable alternative for cost reduction and increment in clean fuels quality. Specific adsorbents containing transition metals (Ni, Zn, Ag and Cu) have the capacity to capture the sulfur compounds through the complexation of adsorbate with free electrons on  $\pi$ -orbitals. The current work aims at synthesis of mix oxides, such as perovskite, by the method of polymeric precursors for studying the benzothiophene adsorption of mixture model gasoline with and without the presence of toluene. Adsorbents  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$ ,  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{NiO}_3$  and  $\text{SrNiO}_3$  have been characterized through x-ray fluorescent spectrophotometry (FRX), adsorption/dessorption of  $\text{N}_2$  (BET) and infrared spectroscopy with Fourier Transformation (FTIR). Studies were carried at batch conditions for evaluation of adsorbent concentration, time for reaching equilibrium and evaluation of influence of toluene at the batch adsorption. The selected adsorbent has been used at a continuous fixed bed system. Surface area for the synthesized adsorbents lays in the range of  $30\text{-}50\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , which is above the typical values for these oxides. X-ray diffractograms have detected the presence of La, Ni and Sr oxides for the oxides with partial substitution of La by Sr. The absorption vias of the infrared specters suggest calcination temperature has not been enough for total decomposition of feed material during the synthesis process. Adsorbent concentration study has been done, and the concentration of  $5\text{ mg.L}^{-1}$  presented the highest adsorption capacity. Among the synthesized adsorbents,  $\text{SrNiO}_3$  has shown the best results at sulfur removal. The maximum quantity of adsorbed sulfur at equilibrium was  $0.26\text{ mmolSg}^{-1}$  at presence of aromatics and  $0.21\text{ mmolSg}^{-1}$  without presence of aromatics. Among the tested models, the model of Langmuir-Freudlich has shown the best fitting for the adsorption equilibrium data. The fixed bed adsorption apparatus has been designed and built, and had its efficiency evaluated. The breakthrough time and saturation time has been affected by feed flow variation and feed concentration of the bed. Presence of aromatic at model gasoline has led to early saturation of the bed which indicated competition for the adsorption sites of aromatics and sulfur compounds. A recycling loop has been carried and it has shown a reduction of 14.3% at the fixed bed adsorption capacity. Mathematical model for the process was developed through mass balance and was successfully adjusted for the concentration profile of the fixed bed adsorption system. The developed model has shown the kinetic step to be control step of the adsorption process at the adsorbent surface. The adsorbent  $\text{SrNiO}_3$ , proposed for benzothiophene removal, has shown to be capable of this task and its application to a fixed bed process is promising.

**Keywords:** Perovskite, Adsorption, Benzothiophene.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Evolução do limite máximo do teor de enxofre especificado pela ANP.	20
Figura 2 -	Cromatograma CG-PFD de gasolina comercial.	23
Figura 3 -	Tecnologias de dessulfurização classificadas quanto ao uso de hidrogênio.	24
Figura 4 -	Comportamento da reatividade dos compostos organosulfurados típicos no petróleo com seus derivados.	25
Figura 5 -	Estrutura de uma perovskita com fórmula química $ABO_3$ .	32
Figura 6 -	Classificação das isothermas de adsorção.	37
Figura 7 -	Curva de ruptura em coluna de leito fixo.	42
Figura 8 -	Esquema do sistema experimental para a adsorção em leito fixo.	54
Figura 9 -	Difratograma de Raio-X para o material $La_{(1-x)}Sr_xNiO_3$ , onde $x = 0,0; 0,3; 0,7; 1,0$ , calcinado a $900^\circ C$ . ( $\bullet$ = $LaNiO_3$ ; $\circ$ = $La_{(1-x)}Sr_xNiO_3$ ; $\blacksquare$ = $SrNiO_3$ ; $\square$ = $Ni_2O_3$ ; $+$ = $NiO$ e $x = SrO$ ).	58
Figura 10 -	Espectro de infravermelho: (a) $LaNiO_3$ ; (b) $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$ ; (c) $La_{0,3}Sr_{0,7}NiO_3$ ; (d) $SrNiO_3$ .	60
Figura 11 -	Razão massa de adsorvente por litro de solução. Condições: adsorvente $LaNiO_3$ ; $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ; $V = 0,04 \text{ L}$ ; $m_{ads} = 0,2 \text{ g}$ .	61
Figura 12 -	Razão massa de adsorvente por litro de solução. Condições: adsorvente $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$ ; $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ; $V = 0,04 \text{ L}$ ; $m_{ads} = 0,2 \text{ g}$ .	62
Figura 13 -	Razão massa de adsorvente por litro de solução. Condições: adsorvente $La_{0,3}Sr_{0,7}NiO_3$ ; $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ; $V = 0,04 \text{ L}$ ; $m_{ads} = 0,2 \text{ g}$ .	62
Figura 14 -	Razão massa de adsorvente por litro de solução. Condições: adsorvente $SrNiO_3$ ; $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ; $V = 0,04 \text{ L}$ ; $m_{ads} = 0,2 \text{ g}$ .	63
Figura 15 -	Evolução dinâmica da concentração do benzotiofeno. Condições: $LaNiO_3$ ; $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ; $V = 0,2 \text{ L}$ ; $m_{ads} = 1 \text{ g}$ .	64
Figura 16 -	Evolução dinâmica da concentração do benzotiofeno. Condições: $La_{0,7}Sr_{0,3}NiO_3$ ; $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ; $V = 0,2 \text{ L}$ ; $m_{ads} = 1 \text{ g}$ .	65
Figura 17 -	Evolução dinâmica da concentração do benzotiofeno. Condições: $La_{0,3}Sr_{0,7}NiO_3$ ; $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ; $V = 0,2 \text{ L}$ ; $m_{ads} = 1 \text{ g}$ .	66
Figura 18 -	Evolução dinâmica da concentração do benzotiofeno. Condições: $SrNiO_3$ ; $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ; $V = 0,2 \text{ L}$ ; $m_{ads} = 1 \text{ g}$ .	67
Figura 19 -	Comparativo da capacidade de adsorção no tempo de 60 minutos.	67
Figura 20 -	Modelos ajustados para a isoterma do benzotiofeno utilizando o adsorvente $SrNiO_3$ . Solvente: iso-octano.	70
Figura 21 -	Modelos ajustados para a isoterma do benzotiofeno utilizando o adsorvente $SrNiO_3$ . Solvente: iso-octano + de tolueno.	71

Figura 22 -	Modelos ajustados para a isoterma do tolueno utilizando o adsorvente $\text{SrNiO}_3$ . Solvente: iso-octano.	71
Figura 23 -	Isoterma de adsorção multicomponente para a mistura benzotiofeno em iso-octano + tolueno para o adsorvente $\text{SrNiO}_3$ .	72
Figura 24 -	Curvas de ruptura para benzotiofeno em iso-octano para a vazão de $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Condições: $m_{\text{ads}} = 15 \text{ g}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\varepsilon = 0,2595$ ; $h = 25 \text{ cm}$ ; $D_C = 0,80 \text{ cm}$ .	74
Figura 25 -	Curvas de ruptura para benzotiofeno em iso-octano + tolueno para a vazão de $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Condições: $m_{\text{ads}} = 15 \text{ g}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\varepsilon = 0,2595$ ; $h = 25 \text{ cm}$ ; $D_C = 0,80 \text{ cm}$ .	74
Figura 26 -	Curvas de ruptura para benzotiofeno em iso-octano para a concentração de alimentação de $C_0 = 1,56 \text{ mmolS} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Condições: $m_{\text{ads}} = 15 \text{ g}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\varepsilon = 0,2595$ ; $h = 25 \text{ cm}$ ; $D_C = 0,80 \text{ cm}$ .	75
Figura 27 -	Curvas de ruptura para benzotiofeno em iso-octano e tolueno para a concentração de alimentação de $C_0 = 1,56 \text{ mmolS} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Condições: $m_{\text{ads}} = 15 \text{ g}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\varepsilon = 0,2595$ ; $h = 25 \text{ cm}$ ; $D_C = 0,80 \text{ cm}$ .	76
Figura 28 -	Curvas de ruptura do benzotiofeno. Efeito da vazão de alimentação. Modelo versus dados experimentais. Condições: $m_{\text{ads}} = 15 \text{ g}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\varepsilon = 0,2595$ ; $h = 25 \text{ cm}$ ; $D_C = 0,80 \text{ cm}$ ; $C_0 = 1,56 \text{ mmolS} \cdot \text{kg}^{-1}$ .	77
Figura 29 -	Curvas de ruptura do benzotiofeno. Efeito da vazão. Modelo versus dados experimentais. Condições: $m_{\text{ads}} = 15 \text{ g}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\varepsilon = 0,2595$ ; $h = 25 \text{ cm}$ ; $D_C = 0,80 \text{ cm}$ ; $C_0 = 1,56 \text{ mmolS} \cdot \text{kg}^{-1}$ .	79
Figura 30 -	Curvas de ruptura do benzotiofeno. Efeito da concentração. Modelo versus dados experimentais. Condições: $m_{\text{ads}} = 12 \text{ g}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\varepsilon = 0,2595$ ; $h = 25 \text{ cm}$ ; $D_C = 0,80 \text{ cm}$ ; $Q = 1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .	79
Figura 31 -	Curvas de ruptura do benzotiofeno. Efeito da concentração. Avaliação do solvente. Condições: $m_{\text{ads}} = 12 \text{ g}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\varepsilon = 0,2595$ ; $h = 25 \text{ cm}$ ; $D_C = 0,80 \text{ cm}$ ; $Q = 2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e $C_0 = 1,56 \text{ mmolS} \cdot \text{kg}^{-1}$ .	80
Figura 32 -	Ciclos de adsorção/dessorção para o benzotiofeno. Solvente iso-octano + tolueno. Condições: $m_{\text{ads}} = 12 \text{ g}$ ; $T = 25^\circ\text{C}$ ; $\varepsilon = 0,2595$ ; $h = 25 \text{ cm}$ ; $D_C = 0,80 \text{ cm}$ ; $C_0 = 1,56 \text{ mmolS} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; $Q = 2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Estrutura química dos compostos organossulfurados típicos.	22
Tabela 2 -	Remoção adsortiva de DBT sobre adsorventes modificados para uma concentração inicial de 15,6 mmolS.kg <sup>-1</sup> .	29
Tabela 3 -	Análise elementar dos adsorventes sintetizados.	56
Tabela 4 -	Medidas de adsorção de N <sub>2</sub> para os adsorventes preparados.	57
Tabela 5 -	Comparativo da capacidade de adsorção de benzotiofeno.	68
Tabela 6 -	Valores dos parâmetros de equilíbrios das isotermas de adsorção para o adsorvente SrNiO <sub>3</sub> .	69
Tabela 7 -	Dados do sistema contínuo em leito fixo.	73
Tabela 8 -	Coefficiente de transferência de massa global obtidos pela otimização da curva de ruptura.	77
Tabela 9 -	Constante de adsorção obtida a partir do ajuste do modelo. Efeito da vazão.	78
Tabela 10 -	Constante de adsorção obtida a partir do ajuste do modelo. Efeito da concentração.	

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADS	Dessulfurização adsortiva
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	Isoterma de Brunauer–Emmett–Teller
BT	Benzotiofeno
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CG	Cromatografia gasosa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBT	Dibenzotiofeno
DMDBT	Dimetildibenzotiofeno
DRX	Difração de raios-X
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FCC	Craqueamento catalítico fracionado
FID	Detector de ionização de chama
FTIR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho médio
HC	Hidrocarbonetos
HDS	Hidrodessulfurização
IAD	Índice Antidetonante
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
PP	Precursores poliméricos
PQ	Precursores quelantes
PROCONVE	Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores
S	Enxofre

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolos Latinos

$A_{\text{superf}}$	Área superficial	$[L^2.M^{-1}]$
$C_0$	Concentração inicial	$[M.L^{-3}]$
$C_e$	Concentração da fase fluida no equilíbrio	$[M.L^{-3}]$
$D_{AB}$	Difusividade molecular	$[L^2.T^{-1}]$
$D_{ax}$	Dispersão axial	
$D_C$	Diâmetro do leito adsorvente	$[L]$
$d_p$	Diâmetro médio da partícula	$[L]$
$f_{\text{ext}}$	Fração de resistência externa	
$K_F$	Constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich	$[L^3.M^{-1}]$
$K_L$	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir	$[L^3.M^{-1}]$
$K_{LF}$	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir-Freundlich	$[L^3.M^{-1}]$
$K_m$	Coefficiente de transferência de massa global	$[M.T^{-1}]$
$m$	Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente para Langmuir-Freundlich	
$n$	Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente	
$Q$	Vazão volumétrica	$[L^3.T^{-1}]$
$q_e$	Massa de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente	$[M.M_{\text{ADS}}^{-1}]$
$q_{\text{max}}$	Capacidade máxima de adsorção	$[M.M_{\text{ADS}}^{-1}]$
$R_A$	Raio iônico do componente A	$[L]$
$r_{\text{AP}}'$	Taxa de adsorção aparente	$[M.T^{-1}.L^{-3}]$
$Re$	Número de Reynolds	
$Sc$	Número de Schmidt	
$Sh$	Número de Sherwood	
$u$	Velocidade intersticial	$[L.T^{-1}]$

$v$	Velocidade superficial	$[L.T^{-1}]$
-----	------------------------	--------------

### **Símbolos Gregos**

$\varepsilon$	Porosidade do leito
---------------	---------------------

$v$	Fator de efetividade
-----	----------------------

$\mu$	Viscosidade	$[M.L^{-1}.T^{-1}]$
-------	-------------	---------------------

$\rho$	Massa específica	$[M.L^{-3}]$
--------	------------------	--------------

$\phi$	Módulo de Thiele
--------	------------------

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
2.1.	PROBLEMÁTICA AMBIENTAL .....	18
2.2.	GASOLINA .....	20
2.2.1.	Compostos orgânicos sulfurados .....	21
2.3.	PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO .....	23
2.3.1.	Hidrodessulfurização .....	24
2.3.2.	Dessulfurização por adsorção .....	26
2.4.	FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO .....	27
2.4.1.	Adsorventes .....	28
2.4.2.	Cinética de adsorção .....	35
2.4.3.	Equilíbrio de adsorção .....	36
2.4.4.	Leito fixo .....	41
<b>3.</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>48</b>
3.1.	PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	48
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PREPARADOS .....	49
3.2.1.	Espectrometria de fluorescência de raios-X .....	49
3.2.2.	Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	50
3.2.3.	Difração de raios-X .....	50
3.2.4.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....	51
3.3.	ESTUDO ADSORTIVO .....	51
3.3.1.	Preparo da solução modelo .....	51
3.3.2.	Quantificação de benztiofeno .....	52
3.3.3.	Estudo da concentração do adsorvente .....	52
3.3.4.	Adsorção em cinética de banho finito de líquidos .....	53
3.3.5.	Equilíbrio de adsorção .....	53
3.3.6.	Estudo dinâmico em coluna de leito fixo .....	54
3.3.7.	Ajuste dos dados experimentais .....	55
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>

4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PREPARADOS.....	56
4.1.1.	Espectrometria de fluorescência de raio-X.....	56
4.1.2.	Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	57
4.1.3.	Difração de raio X .....	58
4.1.4.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....	59
4.2.	ESTUDO ADSORTIVO.....	61
4.2.1.	Estudo preliminar em batelada .....	61
4.2.2.	Cinética de adsorção .....	64
4.2.3.	Equilíbrio de adsorção .....	68
4.2.4.	Leito fixo .....	73
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>82</b>
5.1.	CONCLUSÕES .....	82
5.2.	SUGESTÕES.....	83
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>84</b>
	<b>APÊNDICE.....</b>	<b>90</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e o consequente crescimento econômico, têm levado a um aumento da dependência energética de produtos derivados do petróleo. Essa dependência energética tem promovido sérios danos ao meio ambiente, principalmente no que diz respeito às emissões atmosféricas (ZAMBONI; VISCONDI; CUNHA, 2014).

O aumento da poluição ambiental nas cidades no início da década de 1980 levou o Brasil a implementar uma política nacional para controle dos poluentes atmosféricos oriundos da queima de combustível em veículos automotivos, resultando na Resolução nº 18 de 1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a qual instituiu o Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE). A evolução dessa legislação incentivou a cooperação entre os segmentos industriais de motores e combustíveis, a fim de garantir a adequação desses produtos e alcançar as reduções desejadas de emissões veiculares (DAUZAKER; PALOMBO, 2003).

Das propriedades da gasolina, a concentração de enxofre é a que vem recebendo mais atenção e tem se tornando cada vez mais restritiva. A Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 57 (2014) estabelece as especificações da gasolina comercial destinada aos veículos automotores, definindo o limite de concentração máxima de enxofre para 50 ppmS ( $1,56 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ), em vigor desde Janeiro de 2014 (ANP, 2013).

Para atender as novas especificações, as refinarias tiveram que adaptar os processos existentes. O principal processo de remoção de sulfurados da gasolina destilada é a hidrodessulfurização (HDS), no entanto esse processo não é adequado para a dessulfurização profunda, uma vez que requer um consumo elevado de hidrogênio e inevitavelmente leva a uma perda significativa no número de octanas devido a saturação de olefinas (TIAN et al., 2015).

Condições severas de operação para atender as novas especificações com relação ao teor de enxofre nos combustíveis automotivos pode levar a um aumento do custo do processo. Visando atender a redução do teor de enxofre estabelecido por Resolução, o processo adsorativo pode se tornar uma alternativa viável para a redução de custo e ganho de qualidade na produção de óleos lubrificantes. Dessa forma, a dessulfurização por adsorção tem sido apontada como um processo promissor nos dias atuais para produzir combustíveis mais limpos para o futuro. É sabido que adsorventes específicos contendo metais de transição (Ni, Zn, Ag e Cu) são

capazes de capturar compostos de enxofre, por complexar moléculas de adsorbato com elétrons livres em orbitais- $\pi$  (KIM et al., 2008; RODRIGUES et al., 2014; TIAN et al., 2015).

Diante disso, o presente trabalho tem por objetivo sintetizar e avaliar as propriedades texturais de óxidos mistos tipo perovskita visando a aplicação como adsorvente no processo de remoção do benzotiofeno de uma mistura modelo de gasolina em sistema de leito fixo. Visando atender esse objetivo foram delineados como objetivos específicos:

- Desenvolver adsorventes tipo óxidos mistos;
- Avaliar os adsorventes preparados em termos de propriedades químicas, texturais e morfológicas;
- Realizar em batelada o estudo da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção;
- Avaliar a influência do tolueno no processo de adsorção do benzotiofeno;
- Estudar a adsorção em coluna de leito fixo para os sistemas mono e multicomponente;
- Propor modelagem matemática do processo de adsorção em reator de leito fixo para o sistema.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado um estudo bibliográfico dos trabalhos da literatura abordando aspectos ambientais e relacionados a saúde humana, sobre a presença de compostos sulfurados presente em combustível automotivo, assim como relacionados à remoção desses contaminantes. Levantamento sobre os aspectos fundamentais envolvidos no processo de adsorção desses sulfurados, presente em gasolina, também é abordado.

### 2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

O crescimento econômico, assim como o desenvolvimento industrial tem levado a um aumento da dependência energética de produtos derivados do petróleo, como a gasolina e o diesel (ZAMBONI; VISCONDI; CUNHA, 2014). De acordo com Souza et al., (2013) em 2010 o setor de transporte consumiu 53,1% dos derivados de petróleo, sendo 90% referente ao transporte rodoviário.

Nas áreas metropolitanas o problema da poluição do ar tem se constituído em uma das mais graves ameaças à qualidade de vida de seus habitantes, sendo os veículos automotores um dos principais causadores dessa poluição em todo mundo (ANDRÉ, 2014). Segundo Cerutti (2007) nas grandes cidades, cerca de 40% da poluição do ar é resultante da queima de gasolina e óleo diesel por veículos automotores, os quais são responsáveis pela emissão de monóxido e dióxido de carbono (COx), óxidos de nitrogênio (NOx), óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>), derivados de hidrocarbonetos (HC), além de particulados.

As emissões causadas por veículos carregam diversas substâncias tóxicas que, em contato com o sistema respiratório, podem produzir vários efeitos negativos sobre a saúde, podendo ir desde um simples desconforto até mesmo a ataques cardíacos. Além das consequências à saúde, as emissões de poluentes atmosféricos através das atividades humanas são responsáveis por muitos dos problemas globais relacionados ao meio ambiente (ANDRÉ, 2014).

Dentre os poluentes atmosféricos destaca-se o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). O SO<sub>2</sub> é um gás incolor com forte odor pungente, e é muito irritante quando em contato com superfícies úmidas, pois se transforma em trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) e passa rapidamente a ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), podendo levar à chuva ácida. O dióxido de enxofre é liberado para atmosfera por gases vulcânicos e fontes antropogênicas, principalmente relacionadas a atividades industriais. O SO<sub>2</sub>

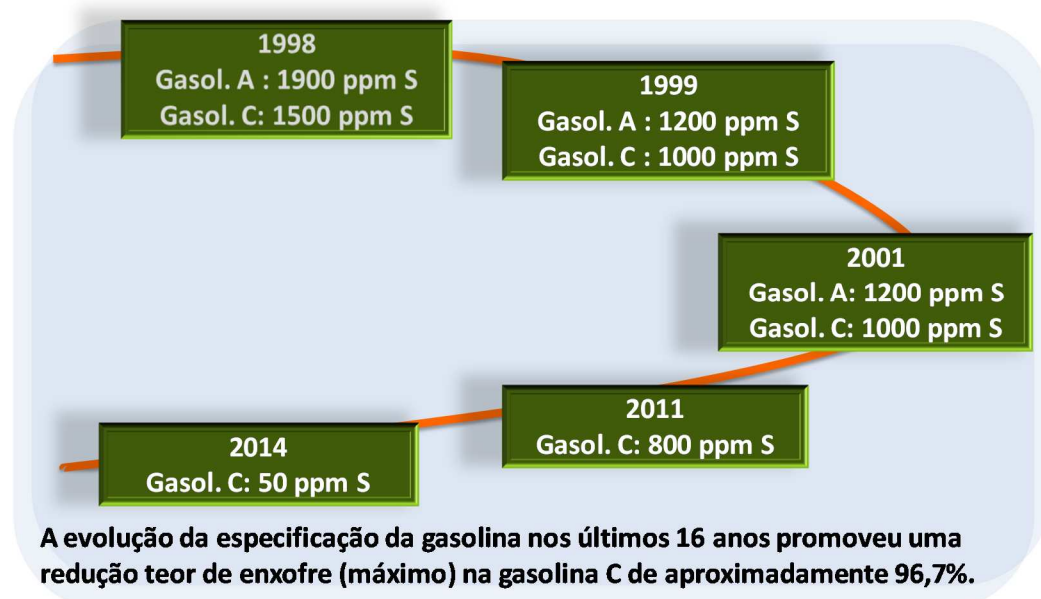
está também presente nas emissões veiculares, como resultado da queima de combustíveis fósseis. A principal via de exposição da população ao dióxido de enxofre é a inalatória. O composto irrita o nariz, garganta e pulmões, e a exposição a altos níveis de SO<sub>2</sub> podem levar a dificuldade respiratória, alteração na defesa dos pulmões, agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares (CETESB, 2012).

Além disso, os sulfatos incorporados aos aerossóis são associados à acidificação de corpos d'água, redução da visibilidade, corrosão de edificações, monumentos, estruturas metálicas e condutores elétricos, (CERUTTI, 2007; FISPQ, 2012). Com isso a presença de compostos orgânicos de enxofre nos combustíveis torna-se altamente indesejada, o que tem levado a uma maior conscientização ambiental tornando as regulamentações cada vez mais restritivas (TANABE; ASSAF, 2009).

Devido à grande poluição ambiental nas cidades no início da década de 1980, o Brasil implementou uma política nacional para controle dos poluentes atmosféricos originados da queima de combustível em veículos automotivos, resultando na resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 18 de 1986, a qual instituiu o Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE). A evolução dessa legislação tem incentivado a cooperação entre os segmentos industriais de motores e combustíveis, a fim de garantir a adequação desses produtos e alcançar as reduções desejadas de emissões veiculares (DAUZAKER; PALOMBO, 2003).

Embora diversas propriedades da gasolina estejam se tornando mais restritivas, a concentração de enxofre é a que já recebeu maior atenção e vem sendo reduzida. Segundo os critérios fixados para a fase L6 do PROCONVE, a qual refere-se aos limites máximos de emissões para veículos leves, a ANP publicou a resolução nº 38/2009, que estabelece as especificações da gasolina comercial destinada aos veículos automotores, definindo o limite de concentração máxima de enxofre para 50 ppm (1,56 mmolS.kg<sup>-1</sup>), em vigor desde Janeiro de 2014 (ANP, 2013).

A evolução do limite máximo do teor de enxofre especificado pela ANP está apresentada na Figura 1.



**Figura 1** - Evolução do limite máximo do teor de enxofre especificado pela ANP.

Fonte: ANP, 2013.

Apesar de ser considerado um grande avanço na qualidade dos combustíveis automotivos vendidos no Brasil, a nova gasolina lançada pela Petrobras ainda está longe dos padrões adotados pelos países pioneiros na redução de emissões do transporte público. Com 50 partes por milhão, a gasolina que começou a ser comercializada em Janeiro de 2014 (conhecida como S50) tem cinco vezes mais enxofre do que o produto comercializado na Alemanha, líder mundial em uma lista de pelo menos 40 países que já adotam o limite de 10 partes por milhão (S10). Na América do Sul, o Chile, com 15 partes por milhão, está à frente do Brasil. No entanto não há ainda, no Brasil, projeção de nova mudança na fórmula para aproximar dos países mais restritivos o limite de enxofre da gasolina comercial (PAMPLONA, 2014).

## 2.2. GASOLINA

A gasolina é um dos principais combustíveis para o setor de transporte, sendo produzida a partir de uma mistura de diversas frações de hidrocarbonetos e contaminantes (enxofre, nitrogênio e metálicos), obtidos por vários processos de refino (FGV PROJETOS, 2012). A composição da gasolina automotiva pode variar de acordo com a composição do petróleo da qual foi destilada. Sua formulação pode demandar a utilização de correntes nobres do processamento do petróleo, tais como naftas leves, craqueadas, reformadas, entre outras. No

entanto, é normalmente constituída por hidrocarbonetos (compostos de cadeias de 4 a 12 átomos de carbono) com pontos de ebulição entre 30 e 225°C (FARAH, 2012).

As gasolinas que saem das refinarias são constituídas de misturas de hidrocarbonetos balanceadas criteriosamente, com o objetivo de atender aos requisitos de desempenho dos motores. Os hidrocarbonetos presentes na gasolina são membros das séries parafínicas, olefínicas, naftênicas e aromáticas, podendo ainda conter outros aditivos especiais com finalidades específicas (FARAH, 2012).

Um parâmetro importante da gasolina automotiva é a sua octanagem, a qual define o limite de detonação que deve ser evitada nos motores a combustão interna, a fim de aumentar sua vida útil e conter o nível de emissões. No Brasil, a octanagem é dada pelo Índice Antidetonante (IAD), quanto maior a octanagem ou mais elevado o IAD, maior a resistência à detonação (FGV PROJETOS, 2012).

No mercado brasileiro, há quatro tipos de gasolina: Comum (Gasolina C), Aditivada, Premium e Podium. A Gasolina Comum é a mais simples, tem IAD = 87, recebe adição de etanol anidro (20 a 25%) e possui teor de enxofre de 50 ppm ( $1,56 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ). A Gasolina Aditivada difere da Comum por conter aditivos detergentes/dispersantes (acrescentados na Base de Distribuição) que permite que se mantenha limpo o sistema de alimentação do veículo. A Gasolina Premium, contém os aditivos da Aditivada, além de octanagem mais elevada (IAD = 91). A Gasolina Podium contém os aditivos da Aditivada, além de octanagem mais elevada (IAD = 95) e menor teor de enxofre (PETROBRAS, 2015).

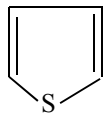
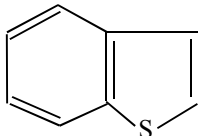
### **2.2.1. Compostos orgânicos sulfurados**

Os compostos orgânicos de enxofre estão geralmente presentes em quase todas as frações de destilação do óleo cru. Em geral, quanto maior o ponto de ebulição de determinada fração, maior será o teor de enxofre e a massa molar de seus constituintes (FARAH, 2012).

De acordo com Song (2003), existem tres tipos principais de combustíveis de transporte: a gasolina, o óleo diesel e o querosene de aviação, que tem diferentes composições e propriedades. Com relação a gasolina, proveniente de nafta, nafta de craqueamento catalítico (FCC), produtos alquilados, reformados e isomerizados, tem-se como contaminantes sulfurados as mercaptanas, sulfetos e dissulfetos, tiofeno e seus derivados alquilados e benzotiofeno, cujas

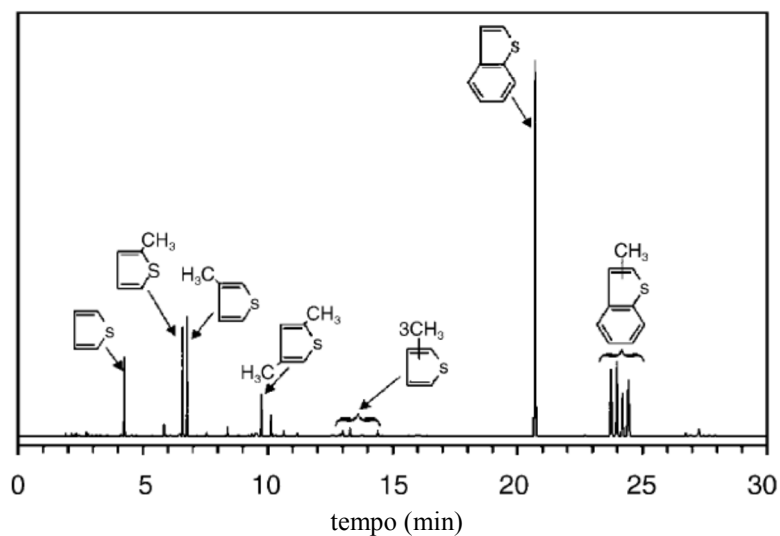
estruturas são apresentadas as estruturas moleculares de alguns dos compostos orgânicos de enxofre na Tabela 1.

**Tabela 1** - Estrutura química dos compostos organossulfurados típicos.

Tipo de composto organossulfurado	Estrutura química
Mercaptanas	$R - S - R$
Sulfetos	$R^1 - S - R^2$
Dissulfetos	$R^1 - S - S - R^2$
Tiofeno	
Benzotiofeno	

Fonte: BABICH; MOULIJN, 2003.

A composição de contaminantes presentes em diferentes combustíveis também pode ser evidenciada no trabalho de Hernandez-Maldonado, Qi e Yang, (2005). Neste trabalho os combustíveis estudados foram caracterizados quanto a presença de compostos de enxofre através da técnica de cromatografia a gás, e os resultados estão apresentados na Figura 2, onde se observa uma predominância de compostos tiofênicos e seus derivados na faixa de corte da gasolina, como é o caso do benzotiofeno.



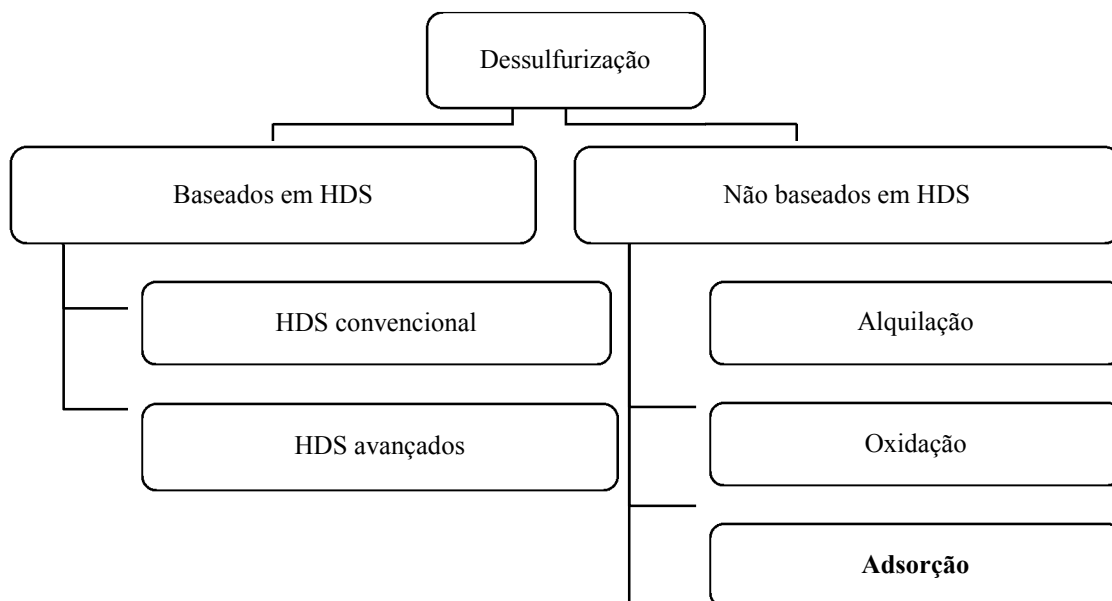
**Figura 2** - Cromatograma CG-PFD de gasolina comercial.

Fonte: HERNANDEZ-MALDONADO; QI; YANG, 2005.

### 2.3. PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO

A técnica de remoção de compostos sulfurados das frações de petróleo é denominada dessulfurização. Os processos de dessulfurização podem ser classificados em função do destino final dos compostos organosulfurados durante o processo de dessulfurização, da natureza do processo utilizado (químico ou físico) ou com relação ao papel do hidrogênio. Os processos baseados no papel do hidrogênio podem ainda ser divididos em dois grupos, sendo eles baseados na hidrodessulfurização (HDS) ou não baseados na HDS. Nos processos baseados em HDS, o hidrogênio é usado para decompor os compostos organossulfurados e eliminar o enxofre das correntes da refinaria (BABICH; MOULIJN, 2003). Alguns dos processos de dessulfurização baseados no papel do hidrogênio são apresentados na Figura 3.





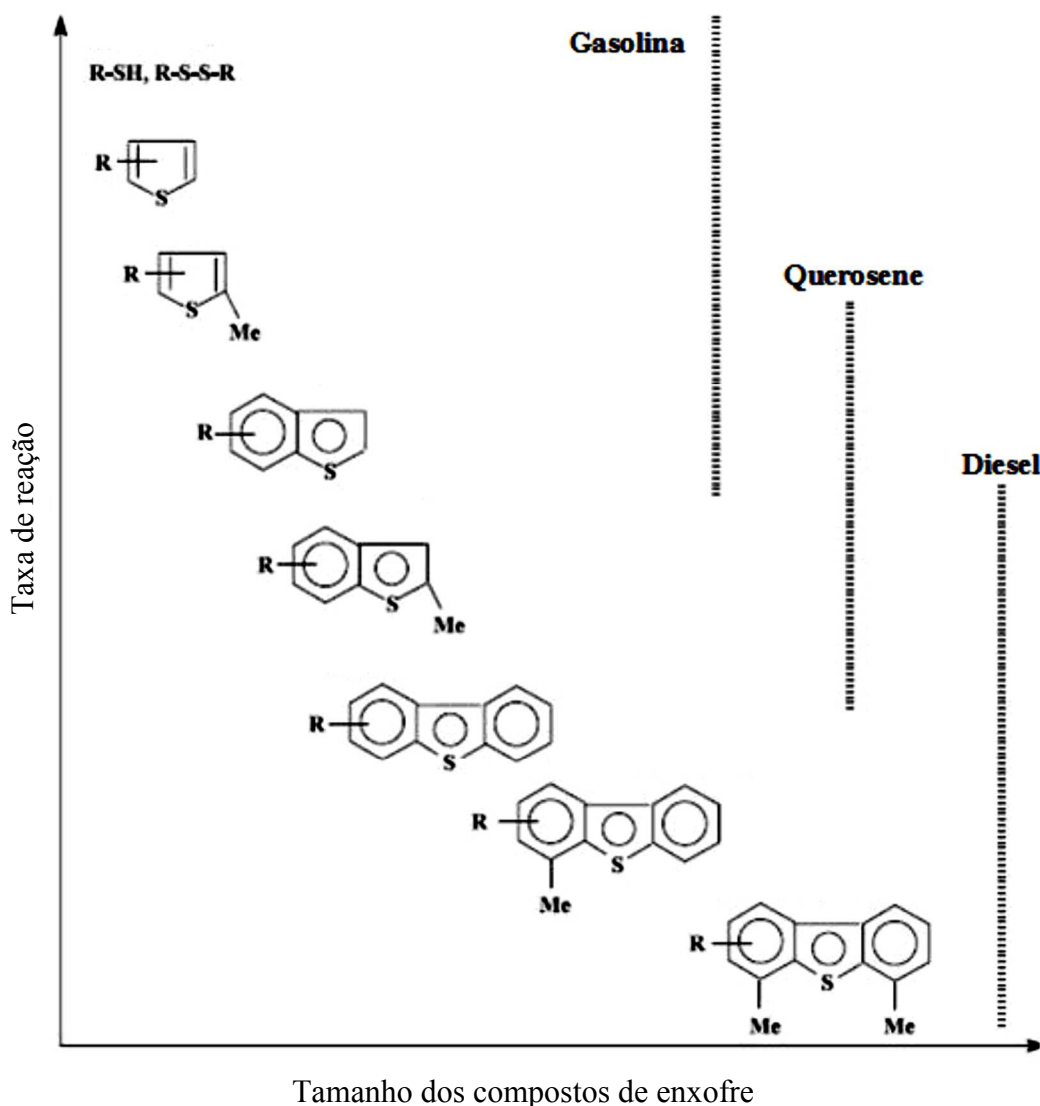
**Figura 3** - Tecnologias de dessulfurização classificadas quanto ao uso de hidrogênio.

Fonte: Adaptado de BABICH; MOULIJN, 2003.

### 2.3.1. Hidrodessulfurização

Dentre todos os contaminantes do petróleo, aquele que é o mais indesejável em termos industriais e ambientais é o enxofre, sendo o HDS processo convencional de remoção de enxofre. Neste processo de refino do petróleo, os compostos orgânicos de enxofre da alimentação reagem com o hidrogênio e são convertidos a sulfeto de hidrogênio, um gás incolor e tóxico que é recuperado nas unidades auxiliares da refinaria, e hidrocarbonetos dessulfurizados. Os catalisadores comerciais mais comuns utilizados neste processo são: Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LIU, et al. 2014).

No entanto, quanto maior a massa molar dos derivados de petróleo, mais complexos são os compostos organossulfurados presentes nos mesmos e, conseqüentemente, mais difíceis de serem removidos durante o processo de HDS (SONG, 2003). É apresentada na Figura 4 a relação entre o tipo e o tamanho de compostos organossulfurados em várias faixas de destilação.



**Figura 4** - Comportamento da reatividade dos compostos organosulfurados típicos no petróleo com seus derivados.  
Fonte: SONG, 2003.

Para os compostos sulfurados que não apresentam uma estrutura conjugada entre o par de elétrons isolado no átomo de enxofre e os elétrons  $\pi$  do anel aromático, as reações de HDS resumem-se a reações de hidrogenólise da ligação C-S. Esses compostos apresentam maior reatividade no HDS que o tiofeno por apresentarem maior densidade eletrônica no átomo de enxofre e uma ligação C-S mais fraca. A reatividade de compostos sulfurados diminui com o aumento do número de anéis na molécula, conseqüentemente, o processo HDS torna-se mais severo, fazendo com que a conversão destas moléculas determine as condições exigidas no processo (SONG, 2003; HERNANDEZ-MALDONADO; QI; YANG, 2005).

Segundo Hernandez-maldonado, Qi e Yang (2005) a HDS é muito eficaz para remover tióis, sulfetos e dissulfetos, mas não é adequada para a remoção de compostos organosulfurados refratários como o 4,6-dimetildibenzotiofeno. De acordo com Ma et al. (2005) o teor de enxofre na gasolina pode ser reduzido a menos de 30 ppm ( $0,94 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ) por processos de hidrotratamento. No entanto, processos de hidrotratamento responsáveis pelo tratamento da gasolina de FCC são caracterizados por dois fatores indesejáveis: alto consumo de hidrogênio e redução significativa da octanagem. As altas pressões e temperatura associadas com hidrodessulfurização e modificações não apenas aumentam significativamente o custo como também possuem um grande potencial em alterar as características desejáveis dos destilados.

Segundo Muzic et al. (2010), em função da qualidade do petróleo, das propriedades do catalisador, da reatividade dos compostos sulfurados, dos efeitos inibitórios dos compostos nitrogenados e aromáticos, dentre outras características de operação, as unidades de HDS não são suficientes para atingir o nível de pureza dos combustíveis exigido pelas legislações ambientais vigentes. Além disso, o óleo bruto obtido tem apresentado teores cada vez maiores de impurezas, inviabilizando ainda mais os processos convencionais de remoção de enxofre. Estas dificuldades têm levado a um incentivo para desenvolver técnicas efetivas de redução de enxofre, usando-se condições mais amenas de pressão e temperatura (SONG, 2003).

### **2.3.2. Dessulfurização por adsorção**

Dessulfurização por adsorção (ADS) baseia-se na habilidade de um adsorvente sólido seletivamente adsorver compostos organossulfurados das correntes produzidas nas refinarias. Tendo-se como princípio o mecanismo de interação entre os compostos de enxofre e o adsorvente, ADS pode ser dividido em dois grupos: dessulfurização adsortiva e dessulfurização por adsorção reativa (BABICH; MOULIJN, 2003).

O processo de ADS pertence à classe dos métodos não baseados em HDS, além disso, tem havido grande interesse devido suas condições amenas de operação. Não se trata de um processo substitutivo da hidrodessulfurização, mas de um complemento a ela, já que as correntes contaminadas com compostos de enxofre remanescentes podem ser removidas em operações a temperatura e pressão ambiente (BABICH; MOULIJN, 2003).

Dessa forma, se tem buscado alternativas para ir a níveis mais profundos de dessulfurização, visto que aumentar a severidade da HDS requer altos gastos econômicos e energéticos. Diante disso, a dessulfurização por adsorção tem sido apontada como um processo

promissor para produzir combustíveis mais limpos para o futuro. Cada vez mais têm sido realizados estudos sobre remoção de compostos da família dos sulfurados de combustíveis por processos adsorptivos (BAEZA et al., 2008; ZHANG et al., 2008; DELITALA et al., 2009; KUMAGAI; ISHIZAWA; TOIDA, 2010; RODRIGUES et al., 2014; TIAN et al., 2015)

## 2.4. FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de separação no qual certos componentes da fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. O material adsorvido é denominado de adsorbato, e o material, sobre o qual o soluto é depositado, é chamado de adsorvente (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

Quando as moléculas de adsorbato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, cria um campo de força que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que esta molécula de adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é aprisionada, ou seja, depende da relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (RUTHVEN, 1984).

A adsorção pode ocorrer por meio de dois mecanismos distintos: quimissorção e fisissorção. A quimissorção ou adsorção química é caracterizada pela transferência de elétrons entre a fase sólida e o soluto a ser adsorvido (adsorbato). Assim, ocorre a formação de uma ligação química (geralmente ligação covalente), que é responsável pela distribuição do adsorbato sobre a superfície do adsorvente. Na adsorção física ou fisissorção, ocorre um fenômeno reversível de deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente, devido a forças intermoleculares entre as espécies, como forças de van der Waals ou forças de valência secundária. Sendo assim, a fisissorção facilita a recuperação de componentes adsorvidos (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

Os processos industriais que utilizam adsorção como método de separação, podem ser classificados de acordo com o seu modo de operação, podendo ser utilizado um leito de partículas sólidas porosas ou permeáveis para a remoção seletiva de determinado componente. O modo de operação mais aplicado industrialmente utiliza uma coluna empacotada com partículas de adsorvente (leito fixo), através da qual a mistura vai percolar, adsorvendo ou removendo um ou mais componentes na mistura. Após um determinado tempo de contato

adsorvente-adsorbato, a coluna atingirá a saturação e não continuará a reter os componentes de interesse, sendo necessário trocar o adsorvente ou regenerá-lo (SCHMAL, 2011).

#### **2.4.1. Adsorventes**

Geralmente, os adsorventes utilizados nos processos de adsorção são sólidos porosos cujas características superficiais e texturais (principalmente, a porosidade) influenciam diretamente o desempenho cinético e de equilíbrio de adsorção. Um adsorvente com grande área superficial possui maior capacidade de adsorção, pois permite um maior contato das moléculas do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente; logo a distribuição de tamanho dos poros é outra importante propriedade para caracterizar a capacidade de adsorção (GREGG; SING, 1982). Os poros podem ser classificados em 3 categorias, segundo a IUPAC em 1982. Microporos:  $< 20 \text{ \AA}$ ; Mesoporos:  $20\text{-}500 \text{ \AA}$  e Macroporos:  $> 500 \text{ \AA}$ .

Nos microporos é onde ocorre intensamente a adsorção. Todas as moléculas estão adsorvidas, pois nunca escapam do campo de força da superfície sólida, nem mesmo quando estão localizadas no centro do poro. Já nos meso e macroporos, a molécula no centro do poro pode não sofrer a ação desse campo de força. Logo há duas fases no adsorvente, aquela adsorvida na sua superfície e uma outra fase fluida no interior do poro (GREGG e SING, 1982).

As superfícies dos adsorventes são bastante heterogêneas, devido à diferente composição. Essa heterogeneidade da superfície dos sólidos torna-se uma característica importante do processo de adsorção, pois criou uma variedade de adsorventes, cada qual com afinidade para determinados adsorbatos. Segundo Babich e Moulijn (2003) a eficiência do processo adsortivo é também influenciada pela seletividade, regenerabilidade, durabilidade e resistência mecânica do sólido adsorvente.

No processo de dessulfurização adsortiva, os adsorventes comercialmente disponíveis e mais utilizados são: carvão ativado, zeólita, alumina ativada e sílica gel. No entanto, alguns trabalhos têm mostrado um decréscimo da capacidade de adsorção de sulfurados quando há a presença de aromáticos o que tem levado a uma busca por adsorventes que apresentem elevada seletividade. É desejável que o adsorvente tenha não só elevada seletividade pelo componente a ser separado, mas também grande capacidade de adsorção (CHENG et al., 2015; TIAN et al., 2015; WANG et al., 2012).

No estudo de dessulfurização por adsorção utilizando cobre suportado em zircônia como adsorvente, Baeza et al. (2008) observaram que a capacidade de adsorção aumenta juntamente com o aumento do teor de cobre, chegando a um máximo de 3%. Com uma capacidade máxima de adsorção do sulfurado de  $0,49 \text{ mmolT.g}_{\text{ads}}^{-1}$  ( $0,19 \text{ mmolS.g}_{\text{ads}}^{-1}$ ) sem a presença do tolueno e de  $0,18 \text{ mmolT.g}_{\text{ads}}^{-1}$  ( $0,07 \text{ mmolS.g}_{\text{ads}}^{-1}$ ) com a presença do tolueno. Semelhante diminuição na capacidade de adsorção foi encontrada por Hernandez-Maldonado, Qi e Yang, (2005).

Zhang et al. (2008) avaliaram a remoção adsortiva de compostos organossulfurados, incluindo dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) em zeólitas preparadas por troca iônica (com  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Nd}^{3+}$ ) em sistema modelo contendo n-octano com composto sulfurado e, em alguns casos, uma pequena fração contendo benzeno/tolueno. O material CuZn-Y foi encontrado como sendo um concorrente promissor para Ag-Y em termos de desempenho de dessulfurização, sendo o primeiro mais estável que o último. As respectivas capacidades de adsorção (q) estão dispostas na Tabela 2.

**Tabela 2** - Remoção adsortiva de DBT sobre adsorventes modificados para uma concentração inicial de  $15,6 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ .

Amostra	Redução (%)	q ( $\text{mgS.g}_{\text{ads}}^{-1}$ )	q ( $\text{mmolS.g}_{\text{ads}}^{-1}$ )
Na-Y <sup>a</sup>	52	9,1	0,28
Na-Y	72	12,6	0,39
Ag-Y	99	17,3	0,54
Zn-Y	85	14,9	0,46
Cu-Y	77	13,6	0,42
CuZn-Y	98	17,2	0,54
ZnNd-Y	89	15,6	0,49
NiNd-Y	72	12,6	0,39

Fonte: Adaptado de ZHANG et al., 2008.

A remoção de tiofeno a partir de solução contendo tiofeno/iso-octano foi investigada por Delitala et al. (2009), em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica sobre peneiras moleculares MCM-22 com razão Si/Al na faixa de 9 – 46. Esses materiais foram capazes de separar o tiofeno da solução tiofeno/isooctano independentemente da razão de Si/Al, sendo a amostra mais promissora para a remoção de enxofre aquela continha a razão Si/Al =

21. Ocorreu perda significativa do desempenho de adsorção quando uma fase ferrierita estava presente no adsorvente além da MCM-22. Para as amostras MCM-22 pura, a razão Si/Al influenciou o desempenho da adsorção.

Wang et al. (2009) investigaram a adsorção seletiva de dibenzotiofeno (DBT) sobre Ce/Ni suportados em zeólita Y com a ênfase sobre o efeito do Ce como um cocátion em relação ao níquel suportado em zeólita Y. Avaliaram ainda os efeitos da promoção do Ce e tolueno coexistindo no combustível modelo. O material preparado (NiCeY) apresentou maior seletividade de adsorção para compostos orgânicos sulfurados em solução contendo aromáticos que NiY e CeY, isoladamente. A capacidade de adsorção do NiCeY foi  $7,8 \text{ mg.g}_{\text{ads}}^{-1}$  ( $0,04 \text{ mmolS.g}_{\text{ads}}^{-1}$ ), a qual é 31% maior que NiY e 16% maior que CeY sob as mesmas condições. A interação sinérgica entre Ni e Ce do material NiCeY torna a adsorção do DBT relativamente menos afetada pela presença de compostos aromáticos como o tolueno. O tolueno coexistente no combustível modelo é desvantajoso para a adsorção do DBT. O Ce como um cocátion no material NiCeY desempenhou um papel de promotor na adsorção de enxofre.

Kumagai, Ishizawa e Toshida, (2010) estudaram a capacidade de adsorção do carvão ativado e carvão ativado de casca de coco, com dibenzotiofeno na presença dos solventes n-hexano, n-decano, tolueno e uma mistura de tolueno e n-decano. A adsorção do dibenzotiofeno para ambas as amostras foi mais ativa em n-hexano que em n-decano. A menor capacidade de adsorção foi observada para o tolueno. Independentemente dos materiais e solventes testados, todas as amostras foram melhor ajustadas para a equação de Freundlich do que para a equação de Langmuir. Para concentrações de equilíbrio abaixo de  $2 \text{ ppmS}$  ( $0,06 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ) o carvão ativado de casca de coco apresentou maior capacidade de adsorção para o dibenzotiofeno em relação aos solventes testados.

A remoção de tiofeno de uma mistura de gasolina modelo utilizando as zeólitas NaY e Ce(IV)Y como adsorvente foi estudada por Shi et al. (2012). O trabalho consistiu em avaliar a influência do aromático no processo de remoção do sulfurado, para isso foram preparadas varias soluções de gasolina modelo contendo  $128,4 \text{ mgS.kg}^{-1}$  ( $4 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ) e tolueno (razão molar tolueno/tiofeno de 0:1, 1:1, 10:1, 100:1 e 500:1). Os testes de adsorção foram realizados batelada, onde 0,25 g do adsorvente era misturado rapidamente com 5 mL da gasolina modelo. Após 3 horas a gasolina dessulfurizada era separada por filtração e o conteúdo de enxofre era analisado. Observou-se que a remoção do tiofeno da gasolina modelo sem a presença de tolueno foi de 69 % para NaY e de 97,4 % para Ce(IV)Y. No entanto, o aumento do teor de tolueno leva a um decréscimo na remoção do sulfurado. O percentual de remoção de tiofeno, para a

zeólita NaY, cai de 50,7 % (razão molar de 1:1) para apenas 16 % (razão molar de 500:1). Contudo essa redução é muito menor para a zeólita Ce(IV)Y, saindo de 85,3% para 60,7%.

Wang et al. (2012) estudaram a adsorção de enxofre (tiofeno (T), benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT)) em n-octano e em uma mistura de n-octano e benzeno, utilizando carvão ativado, AgNO<sub>3</sub>/MCM-41 e Cu(I)Y. As soluções binárias continham n-octano e sulfurado ou benzeno em várias concentrações. A solução ternária continha n-octano, benzeno (20 %) e um composto de enxofre nas concentrações de 50 a 300 ppmS (1,56 a 9,35 mmolS.kg<sup>-1</sup>). A solução (5 a 25 mL) e a correspondente massa de adsorvente (50-100 mg) foram misturados em um recipiente e agitados até que o tempo de equilíbrio fosse atingido. A capacidade de adsorção para os três componentes seguiu a seguinte ordem Cu(I)-Y > AgNO<sub>3</sub>/MCM-41 > Carvão. A maior quantidade adsorvida para o Cu(I)Y e MCM-41 foi devido a formação da ligação  $\pi$  entre o tiofeno e os compostos sulfurados e o cátion metálico nesses dois adsorventes. A capacidade de adsorção seguiu a seguinte ordem DBT > BT > T > benzeno. A presença de benzeno na solução ternária reduziu significativamente a capacidade de adsorção dos adsorventes estudados.

Rodrigues et al. (2014) estudaram o comportamento da sílica mesoporosa (SBA-15) e da sílica impregnada com PdCl<sub>2</sub> (PdCl<sub>2</sub>/SBA-15) para a remoção de enxofre da mistura benzotiofeno/iso-octano e de uma gasolina comercial contendo 1,32 e 31,15 mmolS.kg<sup>-1</sup> (42,5 e 1000 ppmS). Ao realizar os testes em leito fixo observaram um aumento do tempo da curva de ruptura de 7,5 para 40 minutos para os adsorventes SBA-15 e PdCl<sub>2</sub>/SBA-15, respectivamente, indicando um aumento significativo da capacidade de adsorção ao impregnar o paládio sobre a sílica. Esse comportamento é geralmente associado a complexação- $\pi$  da ligação entre o metal e o átomo de enxofre. A capacidade de adsorção de enxofre foi levemente reduzida ao realizar os testes com gasolina comercial, o que pode ser atribuído a competição pelos sítios dos adsorventes devido a presença dos contaminantes presente na gasolina. Foram ainda realizados testes de regeneração da coluna, onde observou-se que após três ciclos de adsorção/dessorção obteve-se um percentual de regenerabilidade de 98 %.

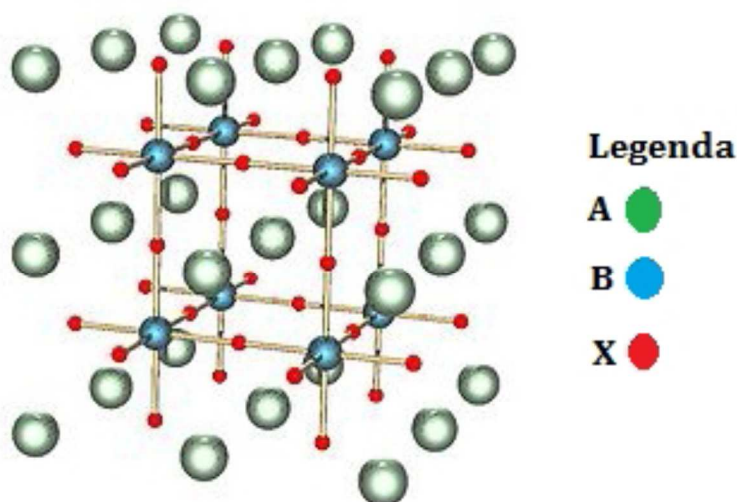
Tian et al. (2015) avaliaram a capacidade de adsorção de tiofeno em ciclohexano, assim como o efeito do tolueno e ciclohexeno na capacidade de remoção de enxofre, utilizando [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (HKUST-1) como adsorvente. A capacidade de adsorção do HKUST-1 foi de 0,141 mmolS.g<sub>ads</sub><sup>-1</sup>, 0,117 mmolS.g<sub>ads</sub><sup>-1</sup> e 0,069 mmolS.g<sub>ads</sub><sup>-1</sup> para a gasolina modelo sem competidor e com ciclohexeno/tiofeno na razão molar de 100 e 500, respectivamente. Por outro lado, ao adicionar o tolueno/tiofeno na razão molar de 100 e 500 a capacidade de adsorção



passou a ser de 0,138 e 0,124 mmolS.g<sub>ads</sub><sup>-1</sup>, respectivamente, mostrando que houve um suave decréscimo na capacidade de adsorção do HKUST-1. Esses resultados mostram que o ciclohexeno quando comparado com o tolueno é um competidor muito mais forte na adsorção do tiofeno.

#### 2.4.1.1. Perovskitas

Entre os óxidos metálicos mistos, aqueles cuja fórmula geral é dada por ABO<sub>3</sub> possuem na maioria dos casos a estrutura cristalina perovskita (Figura 5).



**Figura 5** - Estrutura de uma perovskita com fórmula química ABO<sub>3</sub>.

Fonte: FISHER et al., 2008.

O arranjo atômico desse tipo de estrutura foi primeiro identificado para o mineral CaTiO<sub>3</sub>, descoberto nos montes Urais da Rússia e nomeado em homenagem ao mineralogista russo L. A. Perovski (1792-1856) como perovskita (HIROSE et al., 2007). O interesse neste tipo de estrutura se dá devido as suas propriedades óticas, magnéticas e elétricas e sua possível aplicação em sensores de gás, baterias termoeletricas, sensores químicos, células a combustível e como catalisador na decomposição e oxidação de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (RIBEIRO et al., 2011; VASALA; KARPPINEN, 2015).

As perovskitas são materiais cerâmicos que combinam elementos metálicos com não metálicos, usualmente oxigênio. Os compostos mais numerosos com a estrutura perovskita são os óxidos mistos com fórmula geral ABO<sub>3</sub>, no qual geralmente o cátion maior e mais iônico

da estrutura se situa no sítio A e é ocupado por um elemento terra rara e/ou um alcalino terroso e o cátion mais covalente e menor se situa no sítio B, e é um metal de transição 3d, no estado de oxidação +3. Além disto, para que a estrutura perovsquta seja formada é necessário que a soma das cargas dos cátions A e B seja +6 (HIROSE et al., 2007).

Alguns óxidos de fórmula geral  $ABO_3$  ou  $A_2BO_4$  encontrados na natureza ou sintetizados, tais como,  $BaTiO_3$ ,  $BaMnO_3$ ,  $LaCuO_4$ ,  $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ , apresentam semelhanças de estrutura, quando comparados com a perovsquta, tendo por esse motivo, sido classificados como óxidos do tipo perovsquta. Porém, para que uma perovsquta possa ser formada ela deve obedecer a Equação 1, que estabelece uma relação entre os íons metálicos envolvidos.

$$t = \frac{R_A + R_B}{(2^{1/2})(R_B + R_O)} \quad (1)$$

sendo, R é o raio do íon A, B ou oxigênio e t o fator de tolerância.

Este parâmetro, t, pode ser usado como a medida do grau de distorção de uma perovsquta com relação a estrutura cúbica ideal. A medida que o fator de tolerância se distancia de t igual a 1, cresce a distorção com relação a perovsquta ideal. A formação de óxidos tipo perovsquta apenas ocorre quando a razão entre os raios dos íons metálicos envolvidos esta entre  $0,75 < t < 1,0$  (MARTINELLI et al., 2012).

Um dos aspectos interessantes da estrutura perovsquta é a possibilidade de modificações na rede cristalina, que de forma geral são feitas pela dopagem nos sítios da estrutura, assumindo então a fórmula estrutural  $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3+\delta}$ . Os óxidos tipo perovsqutas podem apresentar propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e catalíticas que incentivam cada vez mais a síntese destes materiais, na fórmula estrutural acima descrita. Na fórmula,  $\delta$  representa excesso ou deficiência de oxigênio devido a não estequiometria destas espécies (SILVA et al., 2010).

A substituição parcial de A e/ou B por metais com diferentes estados de oxidação gera defeitos na estrutura (vacâncias aniônicas ou catiônicas), que são geralmente associados a propriedades físicas e químicas do material, favorecendo, por exemplo, o transporte de íons

dentro da estrutura, provocando interessantes diferenças no desempenho catalítico. (MARTINELLI et al., 2012).

Fernandes et al. (2002) sintetizaram a perovsqita  $\text{LaNiO}_3$  através do método de Pechini (1967). Esta técnica permite o controle estequiométrico, boa reprodutibilidade e homogeneidade em comparação com outros métodos. Nesse processo, foram preparadas soluções de nitrato de lantânio e citrato de níquel a  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , com razão molar entre ácido cítrico e Ni de 2,5:1. A solução foi aquecida até  $90^\circ\text{C}$  quando foi adicionado etilenoglicol na proporção de 40:60 com ácido cítrico. A temperatura foi mantida constante por duas horas levando à formação de uma resina, a qual foi polimerizada a  $300^\circ\text{C}$ . O polímero resultante foi calcinado nas temperaturas de 500, 600 e  $800^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Para efeito de comparação o material também foi calcinado a 600 e  $800^\circ\text{C}$  por 4 horas sob fluxo de oxigênio. Os padrões de FTIR da amostra calcinada a  $800^\circ\text{C}$  revelaram total decomposição da matéria orgânica, sugerindo uma elevada pureza do material preparado. Os difratogramas da amostra calcinada a  $800^\circ\text{C}$  mostraram a formação de um material altamente cristalino. Os padrões de (FTIR) para as amostras calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  revelaram a total decomposição da matéria orgânica. Os padrões de DRX das amostras calcinadas indicaram que a calcinação sob fluxo de oxigênio não contribuiu para a formação de  $\text{LaNiO}_3$ .

Oliveira et al. (2010) sintetizaram níquelato de lantânio trocado com estrôncio ( $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ) ( $0 < x < 0,8$ ), utilizando gelatina como precursor orgânico. Os materiais foram sintetizados utilizando nitrato metálico e gelatina como material de partida. Os difratogramas de raio-X para as amostras calcinadas a 700 e  $900^\circ\text{C}$  indicou a formação de fase cristalina monofásica com estrutura romboédrica tipo perovsqita. Juntamente com a fase perovsqita apareceram picos de difração referentes a presença de  $\text{La}_2\text{O}_3$  e NiO quando o Sr foi incorporado estrutura. Para as amostras calcinadas a  $900^\circ\text{C}$  e com elevado teor de Sr foi identificada ainda a fase  $\text{SrNiO}_3$ . Obteve-se também um aumento da área superficial dos adsorventes preparados para a maior temperatura de calcinação, provavelmente devido a forte interação entre os íons metálicos e a gelatina, que foi removida à temperatura acima de  $800^\circ\text{C}$ . A área média para as perovsqitas calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  foi de  $7,80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  enquanto que as calcinadas a  $900^\circ\text{C}$  apresentaram área média de  $14,77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Silva et al. (2010) estudaram a síntese da perovsqita  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_3$  através dos métodos dos precursores polimérico (PP) e do precursor quelante (PQ). Para as perovsqitas sintetizadas pelo método PQ, tratadas a  $220^\circ\text{C}$ , foram observadas varias bandas no espectro de infravermelho com ponto central em  $1654 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1473 \text{ cm}^{-1}$ ,  $866 \text{ cm}^{-1}$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$ , as quais podem

ser atribuídas as ligações N-H, C=O, C-N, N-O e metal-O. Para as amostras obtidas pelo método (PP) e tratadas termicamente a 300°C foram observadas bandas de 1643-1538 e 1410  $\text{cm}^{-1}$ , as quais foram atribuídas as vibrações de estiramento do grupo carbonila assimétrico e simétrico do carboxilato ionizado. Os padrões de DRX revelaram a formação de perovsqüita com estrutura romboédrica para todas as amostras preparadas pelos dois métodos e calcinadas a 700°C. Uma pequena fase de impurezas foi observada para a amostra  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  preparada pelo método PP, e em todas as amostras preparadas pelo método PQ, a qual pode ser atribuída a fase carbonato. As amostras calcinadas a 700°C e preparadas pelo método PQ apresentaram área superficial média em torno de 137  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , esses valores não são característicos para óxidos tipo perovsqüita preparados por métodos convencionais. Esse resultado é consequência da presença da fase carbonato mostrada no DRX. No entanto, para as amostras preparadas pelo método PP a área superficial média foi de 15  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Martinelli et al. (2012) sintetizaram a perovsqüita  $\text{LaNiO}_3$  (LN3) através da técnica dos precursores poliméricos. Este método apresenta algumas vantagens como elevada pureza e homogeneidade, distribuição uniforme das fases e temperaturas relativamente baixas. Solução de citrato de níquel foi preparada com ácido cítrico na razão molar de 1:1,5 sob constante agitação e à 60°C, permanecendo por 30 minutos. Uma quantidade estequiométrica de nitrato de lantânio foi misturada à solução de citrato de níquel à 70°C e permanecendo sob agitação por 30 minutos. Em seguida a temperatura foi elevada até 90°C e etilenoglicol foi adicionado na proporção de 60:40 (ácido cítrico/etilenoglicol), mantendo-se sob agitação por uma hora. O gel formado foi calcinado a 300°C por duas horas, e em seguida, o pó foi calcinado a 800°C por 4 horas (LN8). O pó precursor foi impregnado em alumina ou zirconia pelo método de impregnação e calcinado a 900°C por 4 horas. O material resultante denominado LN3A9 foi tratado a 300°C, suportado em alumina e calcinado a 900°C por 4 horas. O mesmo procedimento foi adotado para o material suportado em zirconia. Os difratogramas de raio-X indicaram que todos os materiais calcinados apresentaram estrutura do tipo perovsqüita.

#### 2.4.2. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. O mecanismo de adsorção sobre adsorventes porosos pode envolver as etapas de difusão das moléculas do adsorbato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite),

adsorção das moléculas do adsorbato na superfície externa da partícula através de interações moleculares, difusão das moléculas do adsorbato da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva) e adsorção no interior da partícula (RUTHVEN, 1984).

Segundo Sun e Xu (1997) a primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão dos adsorbatos da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorbato e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. Na sequência da evolução do contato fluido-sólido, decorrido o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio, se caracteriza a investigação do comportamento do processo de adsorção. Percorre-se a cinética da adsorção até que o equilíbrio de adsorção seja atingido.

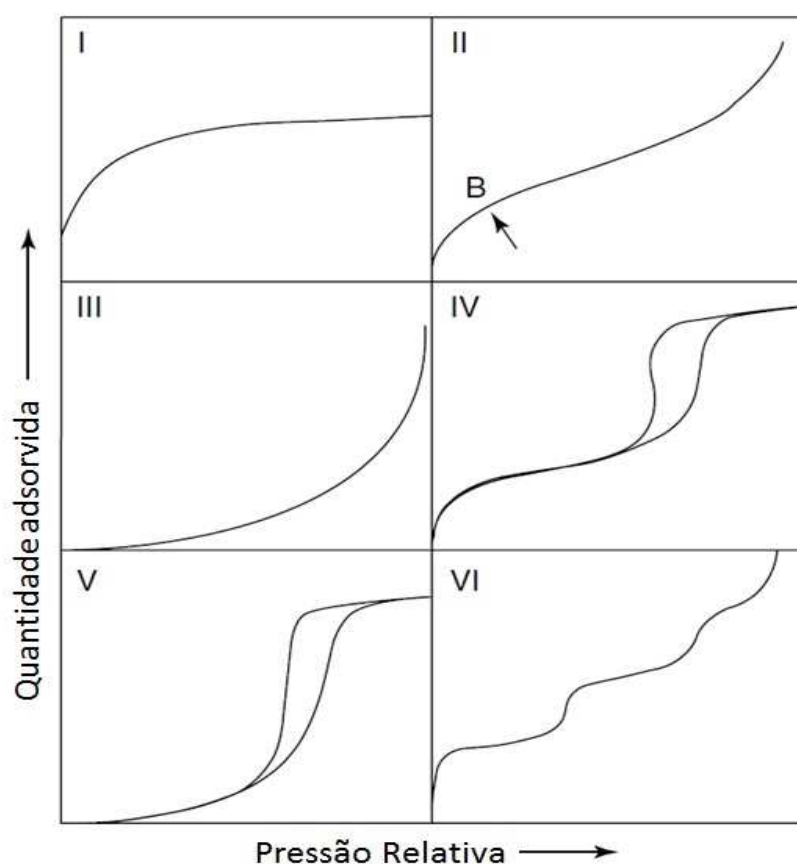
#### **2.4.3. Equilíbrio de adsorção**

A isoterma determina os níveis otimizados de relações entre concentrações do adsorbato nas fases fluida e sólida. Os valores advindos servem às determinações das quantidades de adsorvente necessárias para promover a remoção de contaminantes da fase fluida, com indicação para processos de purificação. Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e a concentração da fase fluida  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) a uma dada temperatura é chamada de isoterma de equilíbrio de adsorção (FOUST, 1982).

As isotermas de equilíbrio de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a remoção requerida pode ser obtida, é possível obter ainda uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e as informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a remoção do contaminante. A capacidade máxima de um adsorvente pode não ser completamente utilizada na prática, devido aos efeitos de transferência de massa envolvidos no processo de contato fluido sólido, que retardam o estabelecimento do equilíbrio (RUTHVEN, 1984).

O equilíbrio de adsorção monocomponente ocorre devido ao contato entre um adsorbato e um adsorvente sólido, a uma dada temperatura e pressão, estabelecendo desta forma uma relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorbato adsorvido no sólido e a concentração ou pressão parcial do adsorbato na fase fluida. A relação mais simples é representada por uma

isoterma linear. A adsorção de moléculas sobre uma superfície uniforme em concentrações suficientemente baixas, de tal forma que todas as espécies estejam isoladas umas das outras, estabelecerá uma relação de equilíbrio linear, identificando, desta forma, uma região governada pela Lei de Henry. Entretanto, torna-se limitada para concentrações de fase fluidas mais altas, fazendo previsão irreal de que a concentração no sólido subiria continuamente. Para concentrações mais elevadas na fase adsorvida, Brunauer apresentou uma classificação qualitativa das isotermas de adsorção física, em seis formas principais apresentadas na Figura 6 (ERTL et al., 2008).



**Figura 6** - Classificação das isotermas de adsorção gás-sólido.  
Fonte: ERTL et al., 2008.

A isoterma representada pelo tipo I é a mais comum, é classificada como tipo Langmuir e baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à formação de uma camada completa. Sua configuração é característica de adsorventes microporosos, cujos poros não são muito maiores que o diâmetro molecular do adsorbato (GREGG; SING, 1982).

A isoterma do tipo II é caracterizada pela formação de múltiplas camadas de moléculas do adsorbato na superfície do sólido. Este tipo, que é conhecido como BET (Brunauer, Emmett

e Teller), tem sido encontrado em sistema com sólidos não porosos ou de poros relativamente grandes. A isoterma do tipo III é uma forma relativamente rara, com adsorção inicial lenta devido as forças de adsorção pouco intensas. As isotermas do tipo IV e V refletem o fenômeno de condensação capilar, característicos de materiais mesoporosos. E por fim, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase uniforme e é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas (GREGG; SING, 1982; TAHERI et al., 2009).

Vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever o equilíbrio em um processo de adsorção. Em adição, para a adsorção em monocamada e múltiplas camadas, modelos têm sido desenvolvidos para descrever situações em que o adsorbato é retido em sítios específicos ou é móvel sobre a superfície do adsorvente.

#### *2.4.3.1. Modelo de isoterma de adsorção monocomponente*

A análise dos dados da isoterma por diferentes modelos é um passo importante para encontrar um modelo apropriado que possa ser utilizado para descrever um processo. A aplicabilidade do modelo de isoterma para um dado estudo de adsorção é feita comparando os valores dos coeficientes de determinação  $R^2$ . Para avaliar os dados de equilíbrio existem vários modelos de isoterma e os mais utilizados serão descritos a seguir:

- Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação das isotermas de adsorção. A equação de Langmuir é baseada em um modelo teórico e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada. Esse modelo fundamenta-se nas seguintes hipóteses: a superfície de um sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem; cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula; todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva e não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuem com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido (FOO; HAMEED, 2010). A expressão matemática que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 2.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

sendo  $C_{eq}$  a concentração de adsorvato presente na fase líquida em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q_e$  a quantidade adsorvida em equilíbrio com  $C_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_{\max}$  a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $K_L$  a constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ ). Quando as concentrações utilizadas são muito baixas, o termo  $K_L C_e$  é muito menor do que a unidade, e então a Equação 3 se reduz para:

$$q_e = q_{\max} K_L C_e \quad (3)$$

- Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é a primeira relação conhecida descrevendo a adsorção não ideal e reversível que não se restringe à formação de monocamada. Este modelo empírico considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas. É possível interpretar a isoterma teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada (RUTHVEN, 1984). A faixa de inclinação entre 0 e 1 é uma medida da intensidade de adsorção ou da heterogeneidade da superfície, tornando-se mais heterogêneo quando seu valor aproxima-se de zero (FOO; HAMEED, 2010). A equação empírica de Freundlich baseada na adsorção em uma superfície heterogênea é dada pela Equação 4:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$K_F$  e  $n$  são as constantes de Freundlich para o sistema, as quais são indicadores da capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente. A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry a concentrações próximas de zero e sua aplicação é restrita a um intervalo limitado de concentração.



- Modelo de Langmuir-Freundlich

Esse modelo une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, para tentar representar da melhor forma os dados experimentais e, normalmente, se ajusta melhor em casos cujo adsorvente apresenta superfície heterogênea. Por causa do sucesso limitado do modelo de Langmuir em prever o equilíbrio da mistura, vários autores têm modificado a equação por introdução de uma expressão na forma de Freundlich. A associação das duas equações nos fornece o modelo de Langmuir-Freundlich dado pela Equação 5:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{LF} C_e^m}{1 + K_{LF} C_e^m} \quad (5)$$

sendo  $q_e$  a quantidade de soluto adsorvido sobre a superfície do adsorvente no equilíbrio;  $q_{\max}$  a capacidade máxima de adsorção do sistema ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) a concentração da fase aquosa no equilíbrio,  $K_{LF}$  a constante de afinidade de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) e  $m$  é o índice de heterogeneidade. O índice de heterogeneidade,  $m$ , pode variar entre 0 e 1, sendo valores iguais a 1 comuns em materiais homogêneos e, menor do que um, em materiais heterogêneos. Matematicamente, quanto mais próximo de um estiver o  $m$ , maior a aproximação da isoterma de Langmuir. Além disso, quando  $C_e$  ou  $K_{LF}$  apresentarem valores muito baixos, o denominador da equação de Langmuir-Freundlich se aproximará de 1 e, por isso, a expressão irá se reduzir ao modelo de Freundlich.

#### 2.4.3.2. Modelo de isoterma de adsorção multicomponente

Na prática, muitos sistemas de adsorção contêm mais de um componente. Entretanto, dados de equilíbrios monocomponentes são de fundamental importância para correlações e previsões de equilíbrio multicomponente quando se trabalha com tal sistema. As informações necessárias sobre o equilíbrio multicomponente são, na grande maioria dos casos, obtidas a partir de isotermas monocomponente, devido à dificuldade de se obter dados experimentais, mesmo para os sistemas multicompostos mais simples. Por este motivo, o problema da predição do equilíbrio de adsorção multicomponente a partir de isotermas monocomponente é de grande valor prático (RUTHVEN, 1984).

- Modelo baseado na isoterma de Langmuir-Freundlich

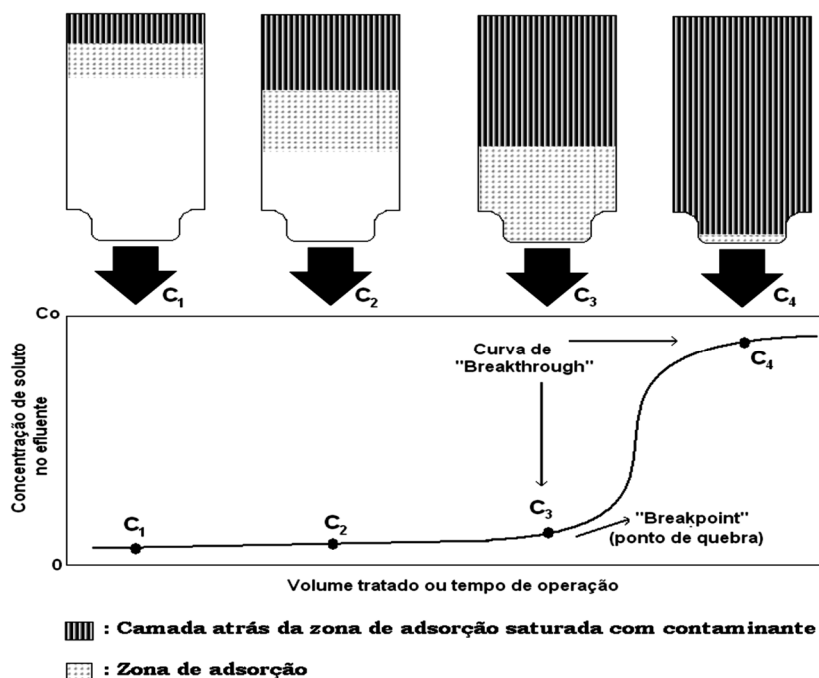
Entretanto, o modelo estendido de Langmuir-Freundlich multicomponente, embora menos fundamentado, é bastante utilizado nos sistemas de adsorção, devido a sua simplicidade e precisão. A derivação dada na Equação 5 pode ser facilmente estendida para sistema multicomponente, nesse caso, o resultado da expressão para a isoterma de Langmuir-Freundlich para sistema multicomponente ficaria conforme Equação 6 (TIEN, 1930).

$$q_{ei} = \frac{q_{\max,i} K_{LF,i} C_{e,i}^{m,i}}{1 + \sum_{i=1}^n K_{LF,i} C_{e,i}^{m,i}} \quad (6)$$

$q_{\max,i}$  e  $K_{LF,i}$  são obtidos a partir dos ajustes para o sistema monocomponente. Embora não seja termodinamicamente consistente, essa expressão tem apresentado boa concordância com os dados de equilíbrio binário (RUTHVEN, 1984).

#### 2.4.4. Leito fixo

O processo de adsorção em coluna de leito fixo tem sido muito aplicado, podendo ser empregada em processos de separação em grande escala, assim como para estimar parâmetros em escala laboratorial. Uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorção, e esse tempo de operação pode ser determinado através dos dados das curvas de ruptura. Estas são obtidas passando o fluido que contém o adsorbato através da coluna empacotada com adsorvente, monitorando a concentração de saída. Uma curva de ruptura típica é dada como a razão entre a concentração do efluente ( $C_{saída}$ ) pela concentração de afluente ( $C_{entrada}$ ) versus o tempo (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014). O esquema de funcionamento de um leito fixo pode ser visto na Figura 7.



**Figura 7** - Curva de ruptura em coluna de leito fixo.

Fonte: PERUZZO, 2003.

Neste tipo de coluna a zona de adsorvente sólido saturada se estende gradualmente por toda a coluna onde o contaminante é adsorvido. Uma curva típica de adsorção em leito fixo tem forma de S, onde a inclinação depende da capacidade de adsorção da coluna, da concentração de alimentação e da vazão de alimentação. O processo de adsorção em coluna de leito fixo permite a operação de ciclos de regeneração, ou seja, utilizando uma solução eluente adequada o adsorvente pode ser regenerado (BORBA et al., 2006).

Wang et al., (2012) realizaram experimentos de adsorção em leito fixo para a remoção de benzotiofeno utilizando carvão ativado,  $\text{AgNO}_3/\text{MCM-41}$  e  $\text{Cu(I)-Y}$  como adsorventes. Os ensaios foram conduzidos utilizando n-octano e uma mistura de benzeno e n-octano como solvente. O leito adsorvente era lavado com n-octano para remover algum gás aprisionado e, em seguida, a amostra contendo o sulfurado era alimentada no leito. Amostras eram coletadas periodicamente na saída da coluna até que a concentração de enxofre na saída do leito fosse igual a concentração da alimentação. As curvas de ruptura para o enxofre ocorreram mais cedo para o carvão ativado, seguido por  $\text{AgNO}_3/\text{MCM-41}$  e  $\text{Cu(I)-Y}$ , indicando que o  $\text{Cu(I)-Y}$  apresentou maior capacidade de adsorção. A capacidade de adsorção do  $\text{Cu(I)-Y}$  em leito fixo foi de  $0,83 \text{ mmol.g}_{\text{ads}}^{-1}$  para a solução binária. As curvas de ruptura para a solução ternária ocorreram muito mais cedo quando comparadas com as curvas de ruptura para a solução

binária, indicando que a capacidade de remoção de enxofre foi reduzida significativamente na presença do benzeno.

Rodrigues et al., (2014) realizaram estudo da dessulfurização de benzotiofeno/iso-octano e gasolina comercial em leito fixo, usando  $\text{PdCl}_2$  suportado em sílica mesoporosa (SBA-15). Os testes foram conduzidos usando como adsorvente SBA-15 e  $\text{PdCl}_2/\text{SBA-15}$ , e alimentando a coluna com soluções de benzotiofeno (concentração na faixa de 10 a 50 ppmS) e gasolina comercial (42,5 ppmS) para as vazões de 0,35 e 0,50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para o adsorvente impregnado ( $\text{PdCl}_2/\text{SBA-15}$ ) a curva de ruptura ocorreu entre 7,5 e 40 minutos enquanto que para a sílica (SBA-15) a curva de ruptura ficou entre 5 e 20 minutos, indicando que houve um aumento considerável na capacidade de adsorção para o adsorvente impregnado. A curva de ruptura para a gasolina modelo saturou mais cedo que a curva de ruptura para a mistura modelo. A redução da capacidade de adsorção para a gasolina modelo foi atribuída a espécies competidoras, como é o caso dos aromáticos.

O projeto de uma coluna de leito fixo não é tarefa fácil, devido a não linearidade nas isotermas de adsorção, a interferência e efeitos de competição de solutos pelos sítios ativos do adsorvente, a resistência a transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e ao fenômeno de dispersão fluidodinâmico (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

O modelo matemático para coluna de adsorção em leito fixo depende de parâmetros como o coeficiente global de transferência de massa, o coeficiente de dispersão axial, os parâmetros das isotermas, a geometria do leito, a vazão, entre outros. Alguns destes parâmetros podem ser determinados facilmente, no entanto o coeficiente global de transferência de massa e o coeficiente de dispersão axial podem ser de difícil avaliação (CUEL, 2009).

Nos modelos que representam a dinâmica de uma coluna de leito fixo, os efeitos que contribuem para a mistura axial estão todos concentrados em um único parâmetro, o coeficiente de dispersão axial ( $D_{ax}$ ). Quando um fluido passa através de um leito empacotado existe a tendência de ocorrer uma mistura axial, no entanto isso é indesejável devido a redução da eficiência do processo. Esse parâmetro pode ser negligenciado quando se assume que o sistema opera em regime pistonado (RUTHVEN, 1984). O coeficiente de dispersão axial em sistemas de adsorção em leito fixo pode ser estimado através de correlações empíricas como a Equação 7:

$$D_{ax} = \frac{u d_p}{Pe} \quad (7)$$

sendo  $d_p$  o diâmetro médio da partícula (m),  $u$  a velocidade intersticial do fluido ( $\text{m.s}^{-1}$ ) e  $Pe$  o número de Peclet.

Nos processos de adsorção em leito fixo a resistência a transferência de massa no filme líquido externo e a difusão interna afetam a taxa de adsorção, sendo a resistência à difusão interna do adsorbato no filme externo uma etapa comum. Esta é influenciada por condições hidrodinâmicas do sistema como a vazão de alimentação. O coeficiente de transferência de massa no filme externo ( $k_m$ ) é definido como o inverso da resistência à transferência de massa, logo um aumento no valor de  $k_m$  leva a um decréscimo na resistência a transferência de massa. A resistência a transferência de massa na fase líquida pode ser minimizada pelo aumento da velocidade superficial, enquanto que a difusão na fase sólida pode ser parcialmente superada pela redução do tamanho de partículas (FOGLER, 2013).

A transferência de massa externa corresponde a transferência do seio da solução à superfície externa das partículas e depende das condições hidrodinâmicas do escoamento do fluido no leito. O coeficiente de transferência de massa,  $k_m$ , (Equação 9) para sistema contínuo pode ser estimado por correlação obtidas de forma empírica para meios granulares como proposto por Ranz e Levenspiel (Equação 8) que é função dos números adimensionais de Sherwood (Equação 9), Reynolds (Equação 10) e Schmidt (Equação 11) (KUNI; LEVENSPIEL, 1989 *apud* MATOS et al., 2009):

$$Sh = 1,8 + 2,0Re^{1/3}Sc^{2/3} \quad (8)$$

$$Sh = \frac{k_m d_p}{D_{AB}} \quad (9)$$

$$Re = \frac{\rho v d_p}{\mu(1 - \epsilon)} \quad (10)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (11)$$

sendo  $Sh$  o número de Sherwood;  $Re$  o número de Reynolds;  $Sc$  o número de Schmidt;  $\rho$  a massa específica;  $\mu$  a viscosidade,  $\epsilon$  a porosidade do leito;  $D_{AB}$  o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) calculado segundo a correlação de Wilke e Chang (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2007) válida para líquidos a baixas concentrações, conforme Equação 12:

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\varphi_B M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0,6}} \quad (12)$$

sendo  $\varphi_B$  parâmetro de associação para o solvente (1,0);  $\mu$  a viscosidade do solvente (cP);  $T$  a temperatura absoluta (K);  $M_B$  massa molecular do solvente ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $V_A$  o volume molar do soluto ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Para avaliar as limitações impostas pela resistência externa à transferência de massa pode-se utilizar o cálculo da fração de resistência externa,  $f_{\text{ext}}$ , (Equação 13):

$$f_{\text{ext}} = \frac{r'_{\text{ap}} d_p}{6k_m C_0} \quad (13)$$

sendo  $f_{\text{ext}}$  a fração de resistência externa;  $r'_{\text{ap}}$  a taxa de adsorção medida experimentalmente ( $\text{mgS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $k_m$  o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido no filme ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $C_0$  a concentração inicial ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Valores de fração de resistência externa superiores a 0,05 (5%) indicam ordem de grandeza consideráveis, significando alta resistência à transferência de massa na camada externa.

O critério de Weisz Prater pode ser usado para avaliar se a difusão interna é a etapa limitante do processo. O coeficiente de Weisz-Prater,  $C_{WP}$ , é uma função dos números adimensionais, módulo de Thiele, e fator de efetividade,  $\eta$ , conforme Equação 14.

$$C_{WP} = \eta \phi^2 \quad (14)$$

Quando o diâmetro de partículas é muito pequeno o fator de efetividade se aproxima de 1 e o  $C_{WP}$  pode ser obtido pelo módulo de Thiele adaptado,  $\phi'$ , ( $\phi' = \phi^2$ ), conforme descrito pela Equação 15:

$$C_{WP} = \phi' = \frac{r'_{\text{ap}} d_p^2}{36 D_{AB} C_0} \quad (15)$$

Quando  $C_{WP} \ll 1$  não existem limitações difusivas, e consequentemente não há gradiente de concentração no interior da partícula. Por outro lado quando  $C_{WP} \gg 1$  a difusão interna é a etapa limitante da reação.

#### 2.4.4.1. Modelagem da adsorção em leito fixo

Com o intuito de avaliar o desempenho e compreender a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo, vários modelos encontram-se disponíveis na literatura (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014). No entanto é desejável um modelo matemático que permita prever a concentração da espécie química de interesse a partir de alterações nas condições operacionais do leito fixo de forma simplificada (LUZ, 2012). Para um sistema de adsorção em coluna de leito fixo, o modelo proposto para representar seu comportamento pode ser obtido aplicando-se um balanço material num elemento diferencial da coluna. A Equação 15 que descreve esse balanço é dada por:

$$-D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (16)$$

O primeiro termo do balanço representa a transferência de massa devido aos efeitos da dispersão axial, o segundo termo representa a transferência de massa na coluna devido aos efeitos convectivos, o terceiro termo representa o acúmulo do componente na fase fluida e o quarto termo representa o acúmulo do componente na fase sólida. Sendo  $D_{ax}$  o coeficiente de dispersão axial,  $C$  a concentração do soluto na fase fluida,  $v$  a velocidade superficial,  $q$  a concentração do soluto na fase sólida,  $\rho$  a densidade do líquido e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito adsorvente.

O termo  $\frac{\partial q}{\partial t}$  que aparece na Equação 15 representa a taxa global de adsorção calculada sobre a partícula adsorvente. As equações da taxa cinética são funções matemáticas que descrevem a taxa de variação da concentração em relação ao tempo de uma dada espécie no adsorvente. Fisicamente estas equações representam a etapa controladora do processo. Essa expressão, quando se considera a taxa de transferência de massa consiste, normalmente, de um conjunto de equações que compreende uma ou mais equações de difusão com as suas respectivas condições de contorno (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014).

Para o cálculo dessa taxa foram avaliados dois modelos cinéticos. Considerando que a etapa controladora do processo seja a resistência a transferência de massa, utilizou o modelo da força motriz linear, representado pela Equação 17:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_g(q_{eq} - q) \quad (17)$$

Sendo  $k_g$  o coeficiente de transferência de massa global ( $\text{min}^{-1}$ ). Nesse caso, a concentração de equilíbrio foi calculada a partir da isoterma de adsorção que apresentou melhor ajuste.

Ao considerar que a etapa controladora do processo é a adsorção na superfície do adsorvente foi utilizado o modelo de Langmuir-Freundlich, representado pela Equação 18:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{ad}[C^n (q_{max} - q) - \frac{1}{K}q] \quad (18)$$

Sendo  $k_{ad}$  a constante cinética de adsorção em  $\text{g.mg}^{-1}.\text{L}^{-1}$  e  $K$  a constante de equilíbrio. No equilíbrio a Equação 18 resulta na isoterma de Langmuir-Freundlich.



### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os métodos empregados no estudo da remoção de enxofre. No procedimento experimental foram desenvolvidas etapas de preparação e caracterização dos adsorventes, avaliação dos adsorventes preparados através da técnica de banho finito e ainda um estudo da dinâmica do processo de adsorção em coluna de leito fixo.

#### 3.1. PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Foram utilizados como adsorventes perovskitas do tipo  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{NiO}_3$  ( $x = 0,0, 0,3, 0,7$  e  $1,0$ ), onde os materiais foram preparados pelo método dos precursores poliméricos (método de Pecchini). Este método se destaca dos demais métodos de síntese química, pois possui boa reprodutibilidade composicional, granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza (FERNANDES et al., 2002; SILVA et al., 2010; MARTINELLI et al., 2012).

Os adsorventes estudados foram preparados em agitador magnético com controle de temperatura. Em um béquer de 400 mL foram adicionados 200 mL de água destilada, elevando sua temperatura até 60°C sob agitação de 220 rpm. Em seguida foi adicionada a massa de ácido cítrico necessária mantendo-se sob agitação por 20 minutos na temperatura de 60 °C. Então foi adicionada a quantidade desejada do sal do metal e, após a completa dissolução adicionou-se o sal do outro metal. Este procedimento foi repetido até que todos os sais necessários à síntese tivessem sido adicionados, e então a solução foi mantida à temperatura de 60 °C, sob agitação, durante 25 minutos. Em seguida a temperatura foi aumentada até atingir a faixa de 80 - 90°C, quando então foi adicionado o etileno glicol (relação estequiométrica de 1:3 em relação ao ácido cítrico), permanecendo nestas condições por 2 horas. Após a evaporação do solvente e formação da resina, a amostra foi levada à mufla para ser submetida ao primeiro tratamento térmico. A rampa de aquecimento foi de 10°C.min<sup>-1</sup> até chegar à temperatura de 350°C, permanecendo nesta temperatura por duas horas. A rampa de descida foi de 30°C.min<sup>-1</sup> até chegar à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

O material obtido, denominado por “puff”, foi macerado em almofariz e levado à mufla para calcinação. Durante a calcinação foi utilizada uma rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até atingir a temperatura de 900 °C, permanecendo nesta temperatura por quatro horas. A rampa de resfriamento foi de 30 °C.min<sup>-1</sup> até chegar à temperatura ambiente. Após a calcinação os

materiais foram acondicionado em recipiente fechado e devidamente etiquetado (AD1 =  $\text{LaNiO}_3$ ; AD2 =  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ ; AD3 =  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$  e AD4 =  $\text{SrNiO}_3$ ).

### 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PREPARADOS

Os adsorventes preparados foram caracterizados segundo as técnicas difração de raios-X (DRX), análise textural por adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  com determinação de áreas superficiais específicas (BET), espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX).

#### 3.2.1. Espectrometria de fluorescência de raios-X

A análise por fluorescência de raios-X pode ter fins qualitativos ou quantitativos e se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X (MELO JÚNIOR, 2007).

Apresenta habilidade em determinar elementos químicos, geralmente de forma rápida, sem destruir a matriz, com baixo custo operacional e mínimo, ou mesmo nenhum, preparo da amostra. Para tais determinações, faz-se uso do espectrômetro de fluorescência de raios-X que utiliza radiação primária para provocar emissão fluorescente na amostra.

A FRX baseia-se na produção e detecção de raios-X, radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3nm, característicos, produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SKOOG et al., 2009).

As análises químicas foram realizadas usando espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo RIX 3000, equipado com tubo de Rh e 6 cristais analisadores, no Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco. Para a análise de FRX as amostras foram secas em estufa a 100 °C, e em seguida uma porção de amostra seca era colocada em cápsula de alumínio e prensada em prensa hidráulica com 25 toneladas.

### 3.2.2. Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

A análise textural é uma técnica fundamental para estudos adsorptivos, uma vez que permite avaliar parâmetros importantes dos adsorventes sólidos, como a área específica, volume e distribuição de diâmetro de poros através da análise de isoterma padrão. Em partículas sólidas essa área tem sido usualmente obtida através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller e conhecido pelo nome de BET. Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção de um gás, usualmente nitrogênio, e equações provenientes do processo de adsorção identificado pelo procedimento BET.

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> das amostras calcinadas foram realizadas no CETENE utilizando um equipamento ASAP 2420 da MICROMERITICS por meio da adsorção de N<sub>2</sub> à temperatura de 77 K. As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas numa faixa de P/P<sub>0</sub> de 0,05 até 0,95. Para isso cerca de 100 mg de cada amostra foi previamente tratada a 300°C por 4 horas sob vácuo, visando a total desgaseificação da superfície dos materiais, para em seguida serem submetidas a adsorção de nitrogênio a 77 K.

### 3.2.3. Difração de raios-X

Identificação de compostos cristalinos pode ser obtida por difração de raios X, onde cada átomo contribui para o espectro de difração obtido permitindo a verificação de mudanças estruturais. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, assim como o padrão difratométrico por ela gerado. Dessa forma, a dificuldade de identificação da amostra aumenta a medida que há um aumento do número de fases cristalinas presentes.

As análises de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro de raios X BRUKER D8 ADVANCE no CETENE. A faixa de varredura utilizada (2 $\theta$ ) foi de 10 ° a 90 °, a um passo de 0,02 ° a cada segundo e fonte de radiação CuK $\alpha$  com voltagem de 30kV, corrente de 30 mA.

### 3.2.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético e, como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é incidido pela amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) um gráfico pode ser construído (SCHMAL, 2011).

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados no CETENE e obtidos em um espectrômetro VERTEX 70 da BRUKER FT-IR Vertex 70, com uma faixa espectral de análise de  $4.000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ .

## 3.3. ESTUDO ADSORTIVO

O estudo de adsorção tem a finalidade de comparar a capacidade de adsorção dos materiais preparados, em relação à remoção de enxofre utilizando como solvente o iso-octano e, com o intuito de avaliar a influência do aromático no processo de adsorção, uma mistura contendo 65% de iso-octano e 35% de tolueno. Inicialmente realizou-se um estudo da concentração do adsorvente, a fim de avaliar a razão entre o volume de solução e massa de adsorvente, utilizando-se como contaminante o benzotiofeno. Foi escolhida como relação ótima para a realização dos testes em batelada aquela que apresentou melhor capacidade de adsorção.

### 3.3.1. Preparo da solução modelo

A mistura modelo de gasolina foi composta pelo benzotiofeno, representando o contaminante sulfurado, iso-octano representando os hidrocarbonetos constituintes da gasolina e tolueno representando a fração de aromático presente no combustível.

A solução estoque foi preparada com uma concentração de  $31,15\text{ mmolS.kg}^{-1}$  (1000 ppmS) de enxofre utilizando como solvente o iso-octano. Para a realização dos testes de

adsorção a solução estoque foi diluída para concentração desejada e, quando necessário acrescentou-se 35% de tolueno à mistura a fim de avaliar a capacidade de adsorção na presença do aromático. O teor de 35% foi definido por ser o limite máximo estabelecido pela Resolução ANP N° 38/2009.

### 3.3.2. Quantificação de benzotiofeno

As amostras obtidas através dos estudos de adsorção eram analisadas em um cromatógrafo a gás da marca CG-Master com injetor frontal e detector de ionização de chama (FID). Os gases utilizados no cromatógrafo foram o hidrogênio e o ar sintético como gases de alimentação do detector e o nitrogênio como gás de arraste e gás de *make-up*. A coluna utilizada foi uma VB-1 (30m x 0,32mm x 0,25 $\mu$ m) com vazão de 1mL.min<sup>-1</sup> e razão de 1/100, com tempo típico de análise de 7 minutos por amostra. Era injetado 1  $\mu$ l das amostras, sendo as temperaturas do forno, do injetor e do vaporizador de 100°C, 200°C e 250°C, respectivamente.

Para a análise do tolueno utilizou-se espectrofotômetro UV/Vis (Thermo Scientific/Modelo Evolution 60), no comprimento de onda de 230 nm.

### 3.3.3. Estudo da concentração do adsorvente

A avaliação da concentração do adsorvente foi realizada utilizando-se como contaminante o benzotiofeno, para a concentração de 6,23 mmolS.kg<sup>-1</sup> (200 ppmS), conforme recomendado pela Petrobrás, frente aos adsorventes LaNiO<sub>3</sub>, La<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>NiO<sub>3</sub>, La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>NiO<sub>3</sub> e SrNiO<sub>3</sub>. As concentrações de adsorvente avaliadas foram de 5; 7,5; 10; e 12,5 g.L<sup>-1</sup>.

Primeiramente foi adicionada a massa correspondente do adsorvente em um erlenmeyer de 50 mL, e em seguida transferiu-se 40 mL da solução do contaminante. Os testes foram realizados em agitador magnético, com agitação de 220 rpm e a temperatura ambiente (25°C), por 24 horas. Após esse período de tempo as amostras foram coletadas e filtradas em filtro *micropore*, acondicionadas em frascos de vidro de 5 mL e levadas para análise em cromatógrafo a gás, no laboratório de cromatografia industrial (LCI). A capacidade de adsorção foi obtida de acordo com a Equação 19:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (19)$$

sendo  $C_0$  a concentração inicial da fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C$  a concentração da fase líquida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q$  a concentração na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $m$  a massa de adsorvente (g) e  $V$  o volume da solução (L).

### 3.3.4. Adsorção em cinética de banho finito de líquidos

Os testes de banho finito foram realizados em duplicata em erlenmeyers de 250 mL de capacidade, com tampa de silicone, na concentração de adsorvente estabelecida no estudo da concentração de adsorvente e mantidos sob agitação de 220 rpm. A concentração inicial de benzotiofeno foi de  $6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$  (200 ppmS) e o volume da solução foi de 200 mL. Foram utilizados como solvente o iso-octano e uma mistura contendo iso-octano e tolueno.

Alíquotas de 1,0 mL foram coletadas nos intervalos de tempo de 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90 e 120 minutos, as quais foram filtradas em filtros *Micropore*, e analisadas por cromatografia a gás, a fim de se obter a quantidade adsorvida de enxofre de acordo com o tempo.

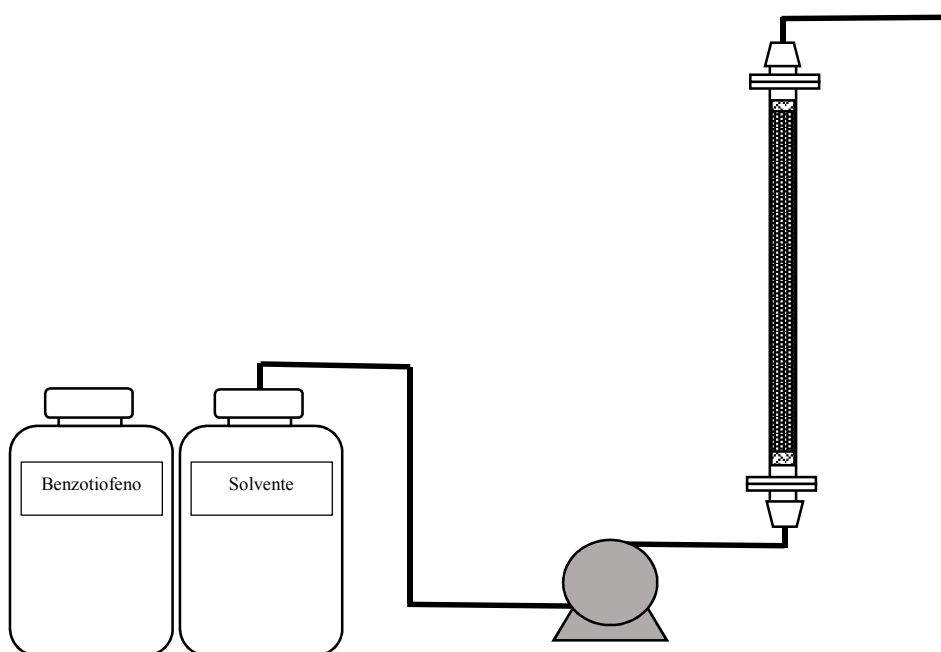
### 3.3.5. Equilíbrio de adsorção

Os testes de equilíbrio de adsorção realizados para o benzotiofeno e para o tolueno foram conduzidos em balão de 250mL de capacidade, com tampa de silicone, para a concentração de adsorvente selecionada. As isotermas foram realizadas para o benzotiofeno usando-se como solvente o iso-octano e uma mistura contendo iso-octano e tolueno para a faixa de concentrações de enxofre de  $1,56$  a  $9,35 \text{ mmolS.g}_{\text{ads}}^{-1}$  (50 a 300 ppmS). E a isoterma do tolueno foi realizada para a faixa de concentração de  $1,17$  a  $4,86 \text{ mmol.kg}^{-1}$ .

Alíquotas de 1,0 mL foram retiradas, no tempo suficiente para garantir o equilíbrio definido a partir do estudo da cinética de adsorção, e filtradas em filtros *Micropore* e analisadas por cromatografia a gás.

### 3.3.6. Estudo dinâmico em coluna de leito fixo

O estudo da adsorção em coluna de leito fixo foi realizado utilizando-se como recheio o adsorvente selecionado. Na Figura 9 pode-se observar a esquema experimental montado em laboratório.



**Figura 8** - Esquema do sistema experimental para a adsorção em leito fixo.

O estudo dinâmico foi realizado em coluna de vidro de 30 cm de altura, com preenchimento de 25 cm, e 0,7 cm de diâmetro interno. A corrida experimental foi realizada a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, para as concentrações iniciais de benzotiofeno de 1,56, 3,12 e 6,23 mmolS.kg<sup>-1</sup> mantendo-se a vazão volumétrica em 1,5 mL.min<sup>-1</sup> e para as vazões de 1,5, 2,0 e 2,5 mL.min<sup>-1</sup> mantendo-se a concentração inicial de enxofre em 1,56 mmolS.kg<sup>-1</sup>.

O material adsorvente foi empacotado na coluna (aproximadamente 15 g de adsorvente) entre porções de fibra de vidro, que foram utilizadas para apoiar o adsorvente no leito. O diâmetro médio das partículas de adsorvente foi de 41,70 µm conforme pode ser visto na Figura 33 (Apêndice A) e a porosidade do leito foi considerado como sendo de 0,2595 conforme descrito por Dullien (1992).

O leito foi alimentado com corrente líquida de iso-octano P.A., na vazão de estudo, com o auxílio de uma bomba peristáltica, até total preenchimento do leito a fim de remover o ar presente nos espaços vazios, e então, passou-se a solução na mesma vazão contendo o contaminante de enxofre na concentração desejada. Na parte superior da coluna foram retiradas amostras líquidas em intervalos pré-definidos de tempo. Logo que retiradas as amostras foram analisadas em cromatógrafo a gás. Com os resultados obtidos foram traçadas as curvas de ruptura. Visando avaliar a possibilidade de regeneração do leito foram realizados dois ciclos de adsorção/dessorção. A concentração de enxofre foi de  $1,56 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ , selecionada por ser a concentração da gasolina comercial e para a vazão de  $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$ . A solução de benzotiofeno foi preparada usando como solvente a mistura iso-octano e tolueno. Na etapa de dessorção utilizou-se n-pentano como solvente devido ao seu ponto de ebulição ser inferior ao do benzotiofeno.

### 3.3.7. Ajuste dos dados experimentais

Para todos os ajustes de dados experimentais foi utilizada a função ODE45 em ambiente MATLAB que o utiliza o método de resolução de equações diferenciais ordinárias baseado em Range-Kutta e um método de otimização não linear.

No presente trabalho, o processo de remoção do benzotiofeno em uma coluna de leito fixo foi modelado para duas situações distintas. A primeira considerando a resistência de massa como sendo a etapa controladora (Equações 15 e 16) e a segunda considerando que a etapa controladora do processo é a cinética de adsorção (Equações 15 e 17). Hipóteses adotadas:

- A curva de equilíbrio do sulfurado é baseada no modelo de isoterma que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais da adsorção monocomponente;
- As partículas de adsorvente são esféricas e com tamanho reduzido e uniforme;
- O processo é considerado isotérmico;
- Não há mudanças nas propriedades físicas do fluido e geométrica da coluna e do empacotamento;
- Não existe variação na velocidade do líquido axialmente no interior do leito;
- Fluxo unidirecional em z;
- Parede impermeável.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo trata da apresentação dos resultados obtidos a partir da síntese e da caracterização dos materiais adsorventes do tipo perovskita, assim como os resultados obtidos no estudo do comportamento cinético, de equilíbrio e dinâmico do processo de remoção de enxofre de soluções mono e multicomponente, para a análise da competitividade por sítios ativos de adsorção.

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PREPARADOS

A seguir são apresentados os resultados das análises de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), área superficial (BET), difração de raios-X (DRX) e infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

#### 4.1.1. Espectrometria de fluorescência de raio-X

Para determinação da composição química dos adsorventes preparados pelo método dos precursores poliméricos foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X (XRF). Os teores percentuais reais, calculados a partir do percentual em massa, são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** – Análise elementar dos adsorventes sintetizados.

Adsorvente	Elemento	% Teórico	% Real
LaNiO <sub>3</sub>	La	56,57	54,92
	Ni	23,9	27,19
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> NiO <sub>3</sub>	La	42,24	41,19
	Sr	11,42	14,97
	Ni	25,5	25,86
La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> NiO <sub>3</sub>	La	19,88	24,30
	Sr	29,25	20,66
	Ni	27,99	32,17
SrNiO <sub>3</sub>	Sr	45,1	40,07
	Ni	30,21	34,17

Analisando a Tabela 3 observa-se que os teores encontrados para os elementos La, Ni e Sr ficaram próximos dos teóricos para os adsorventes  $\text{LaNiO}_3$  e  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ , por outro lado houve uma diferença significativa para as amostras  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$  e  $\text{SrNiO}_3$ . Essas alterações podem ser justificadas, possivelmente, em decorrência da análise ser semi quantitativa e proporcional.

#### 4.1.2. Adsorção/dessorção de $\text{N}_2$

A partir da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio, foram determinadas às áreas superficiais específicas dos adsorventes preparados nesse trabalho, obtidas através do método de BET, as quais estão apresentadas na Tabela 4. As isotermas de adsorção encontram-se no Apêndice B.

**Tabela 4** - Medidas de adsorção de  $\text{N}_2$  para os adsorventes preparados.

Adsorvente	Área superficial BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Tamanho médio de poros (nm)	Volume total de poros ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )
$\text{LaNiO}_3$	35,4	4,359	0,038
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$	51,4	5,480	0,077
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$	44,0	4,640	0,052
$\text{SrNiO}_3$	32,8	4,754	0,040

Os materiais sintetizados apresentam tamanho de poros dentro da faixa de 2 a 50 nm, conforme Tabela 4, podendo ser classificados como materiais mesoporos segundo a IUPAC (RUTHVEN, 1984). As curvas da Figura 34 (Apêndice B) indicam que as isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K obtidas para os adsorventes sintetizados, são do tipo V (GREGG e SING, 1982). A característica principal da isoterma do tipo V é a histerese, que é associada a condensação capilar em matérias mesoporosos com contribuições microporosas.

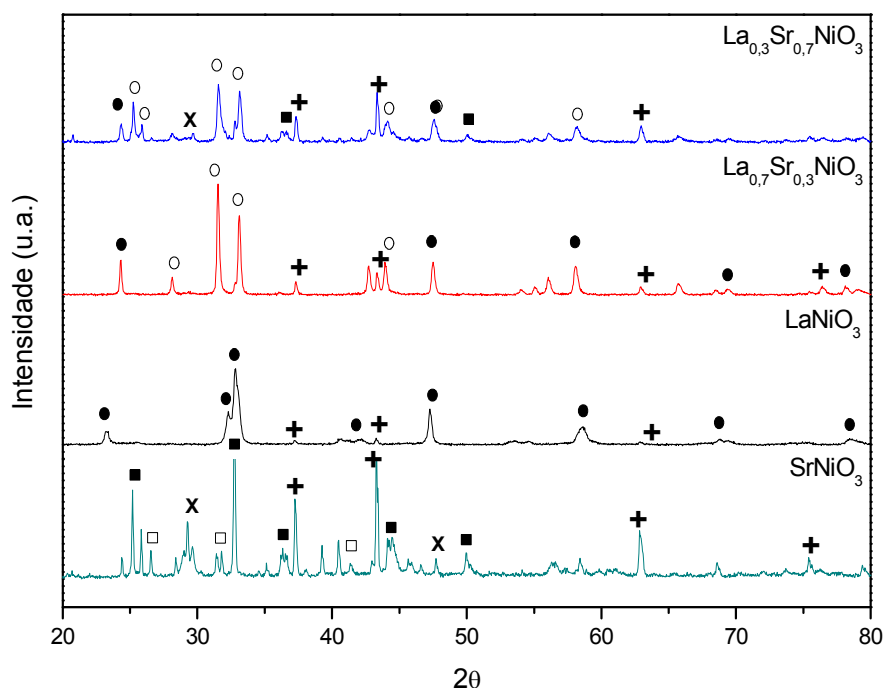
Os resultados apresentados na Tabela 4 sugerem, ainda, que a incorporação parcial do íon estrôncio levou a um aumento da área superficial dos óxidos substituídos, assim como do tamanho e volume de poro, em relação aos adsorventes preparados sem substituição. Essa diferença na área superficial pode estar relacionada à presença de óxidos de lantânio, de níquel e/ou de estrôncio na estrutura do material, o que está de acordo com Oliveira et al. (2010). Estes autores sugeriram que a substituição parcial do  $\text{La}^{3+}$  pelo  $\text{Sr}^{2+}$  pode ter levado a segregação de espécies de Sr devido ao fato do raio iônico do  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{Sr}^{2+} = 0,113 \text{ nm}$ ), ser maior que o raio

iônico do  $\text{La}^{3+}$ , ( $\text{La}^{3+} = 0,106 \text{ nm}$ ) dificultando assim, a incorporação do Sr à estrutura da perovsqita, podendo acarretar um desbalanço eletrônico em função da carga e, também, modificação na estrutura devido à diferença do raio iônico, influenciando no tamanho da partícula e no valor da sua área superficial específica

Valores mais elevados das áreas superficiais também podem estar relacionados ao método de preparação dos adsorventes, conforme sugerido por Silva et al., (2010).

#### 4.1.3. Difração de raio X

Na Figura 9 estão apresentados os resultados de DRX dos óxidos  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$  e  $\text{SrNiO}_3$  sintetizados e calcinados a  $900^\circ\text{C}$  por 4 h. Os difratogramas foram comparados com a literatura para caracterização da fase cristalina.



**Figura 9** - Difratograma de Raio-X para o material  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ , onde  $x = 0,0; 0,3; 0,7; 1,0$ , calcinado a  $900^\circ\text{C}$ . ( ● =  $\text{LaNiO}_3$ ; ○ =  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ; ■ =  $\text{SrNiO}_3$ ; □ =  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ; + =  $\text{NiO}$  e x =  $\text{SrO}$ )

A análise dos difratogramas de raios-X dos adsorventes preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a  $900^\circ\text{C}$ , sugere a formação de um material cristalino.

No difratograma do  $\text{LaNiO}_3$  (Figura 9), os picos característicos localizam-se em  $2\theta = 23,3^\circ$ ;  $32,9^\circ$ ;  $41,3^\circ$ ;  $47,4^\circ$ ;  $58,8^\circ$ ;  $67,4^\circ$  e  $79,2^\circ$  e estão de acordo com Martinelli et al., (2012). Os sinais discretos em  $2\theta = 37,3^\circ$ ;  $43,3^\circ$  e  $62,9^\circ$  podem ser atribuídos à fase  $\text{NiO}$ , segregada. Segundo Dupeyrat et al. (2003) pequenos cristais de  $\text{NiO}$  agregados podem ser formados juntamente com a estrutura do óxido do tipo perovskita  $\text{LaNiO}_3$ .

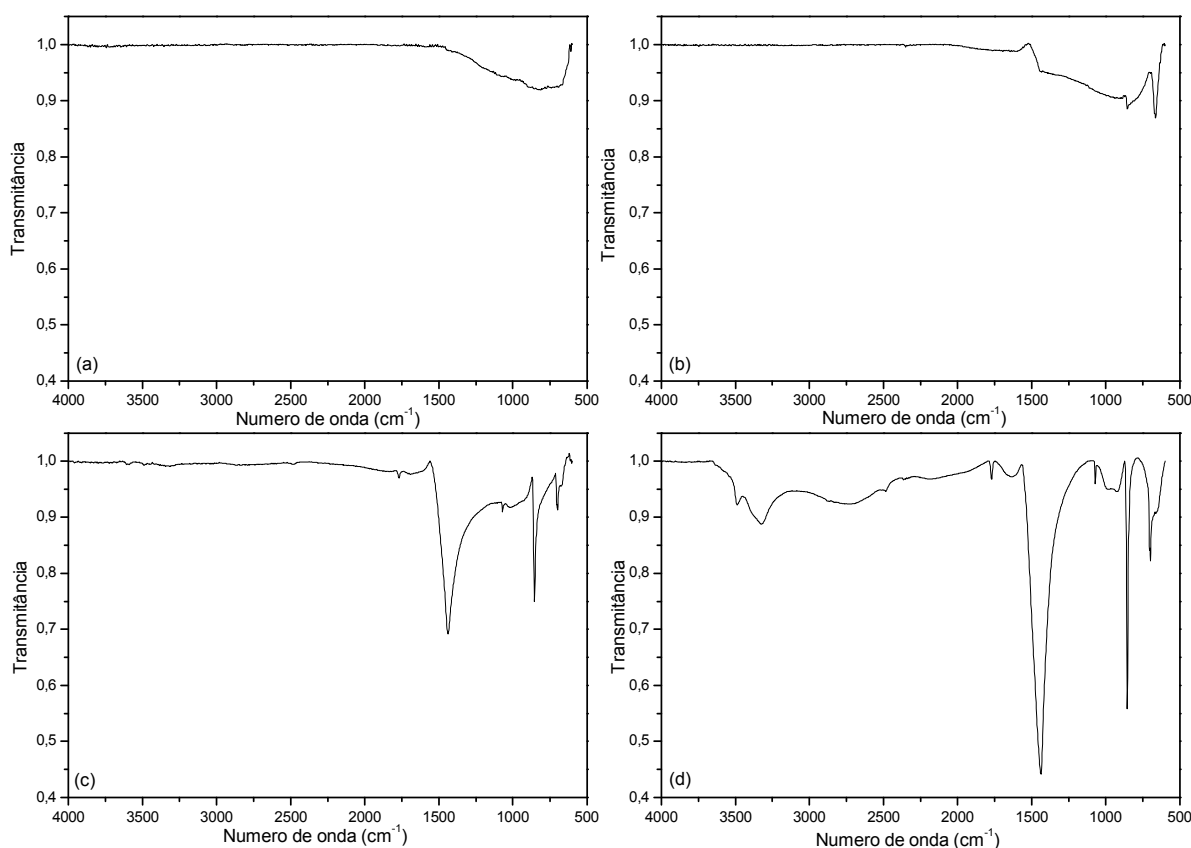
De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 9, a substituição parcial do lantânio por estrôncio levou ao aparecimento de fases referente ao óxido misto  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  e ainda ao aparecimento de fases referentes ao  $\text{NiO}$  para a amostra  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ ,  $\text{NiO}$  e  $\text{SrNiO}_3$  para a amostra  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$ . Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Kao e Jeng (2000) que confirmaram a presença de traços de  $\text{NiO}$  para quantidades superiores a 0,15 de  $\text{Sr}$  na estrutura da perovskita e, ainda, observaram o aparecimento de uma mistura de óxidos para quantidades de  $\text{Sr}$  superior a 0,75.

A substituição de um íon metálico trivalente no sítio A por um cátion metálico bivalente ou tetravalente em óxidos tipo perovskita é acompanhada por uma modificação do estado de oxidação do cátion metálico do sítio B, levando a defeitos estruturais. Além disso, a substituição parcial do  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  ocasionou o aparecimento de novos picos, que podem ser atribuídos à presença de  $\text{NiO}$  juntamente com a fase perovskita, uma vez que verificou-se a presença óxido de níquel como o  $\text{NiO}$  e de outras fases intermediárias com  $\text{Ni}^{3+}$ . A presença dessas espécies acarreta consumo de oxigênio sugerindo deficiência de oxigênio na estrutura. Segundo Oliveira et al. (2010), a baixa solubilidade do estrôncio pode criar grande quantidade de óxidos como  $\text{NiO}$ ,  $\text{SrNiO}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , impedido assim a incorporação desse metal à estrutura perovskita.

Os resultados obtidos a partir dos difratogramas de raios X para os adsorventes estão de acordo com aqueles obtidos para a área superficial, indicando que o aumento da área superficial para as perovskitas substituídas pode estar associado a formação de óxidos na estrutura devido a incorporação do  $\text{Sr}$ .

#### 4.1.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos adsorventes  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$  e  $\text{SrNiO}_3$  sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a  $900^\circ\text{C}$  por 4 h estão apresentados na Figura 10.



**Figura 10** - Espectro de infravermelho: (a)  $\text{LaNiO}_3$ ; (b)  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ ; (c)  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$ ; (d)  $\text{SrNiO}_3$ .

Nos espectros da Figura 10 (b), (c) e (d) observa-se a formação de bandas com ponto central próximo de  $1430\text{ cm}^{-1}$ ,  $850\text{ cm}^{-1}$  e  $710\text{ cm}^{-1}$  à medida que o Sr vai sendo incorporado na estrutura da perovskita. A banda a  $1430\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada à vibração de estiramento do grupo carbonila simétrico e assimétrico e ainda de nitrato coordenado. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Silva et al. (2010) e sugerem que pode não ter havido uma total decomposição do material de partida durante o processo de síntese.

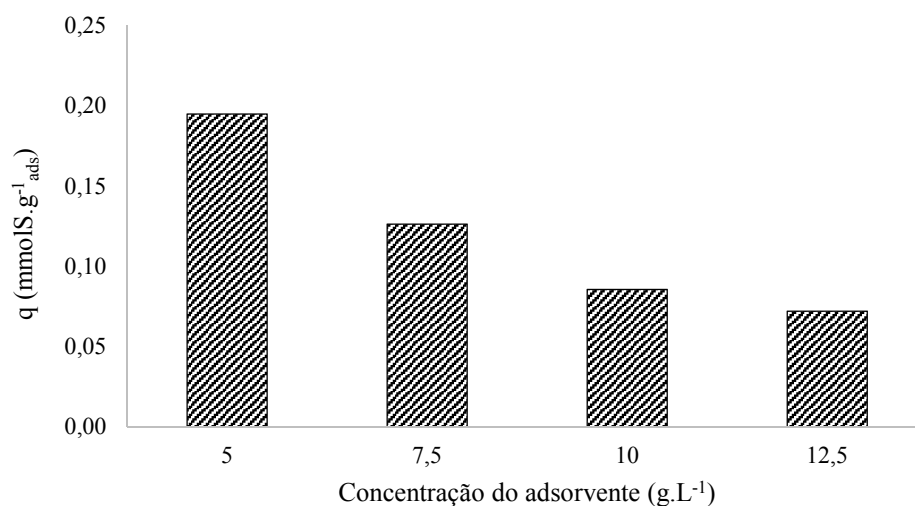
Estes resultados corroboram com aqueles obtidos para a medida da área superficial e de difração de raios-X, indicando que a diferença obtida para a área superficial, assim como os traços de óxidos evidenciados nos difratogramas de raios-X, podem estar relacionados ao processo de síntese desses materiais, no qual a temperatura de calcinação utilizada pode não ter sido suficiente para realizar a decomposição total do material de partida.

## 4.2. ESTUDO ADSORTIVO

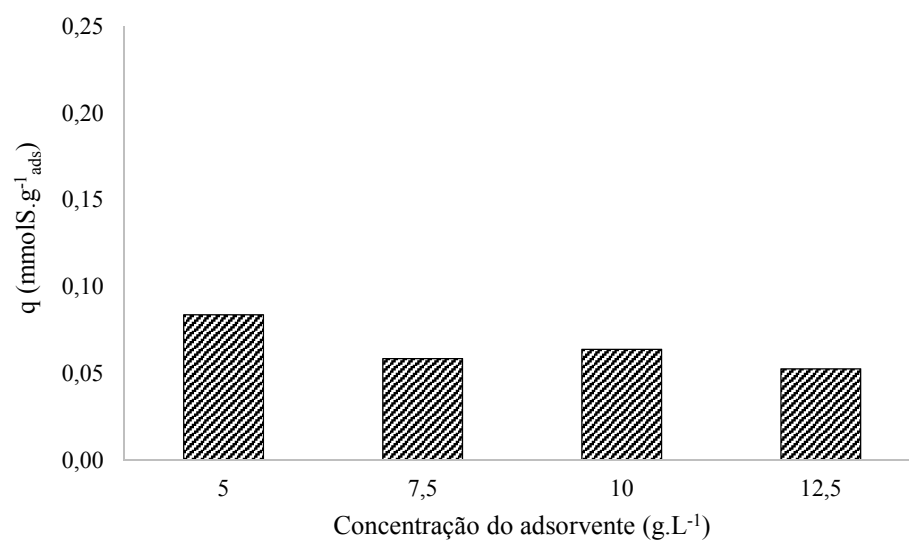
Após a etapa de síntese e caracterização dos óxidos mistos tipo perovskitas, esses materiais foram submetidos a ensaios de adsorção a fim de avaliar aquele que apresentaria melhor capacidade de adsorção para a remoção do benzotiofeno.

### 4.2.1. Estudo da concentração do adsorvente

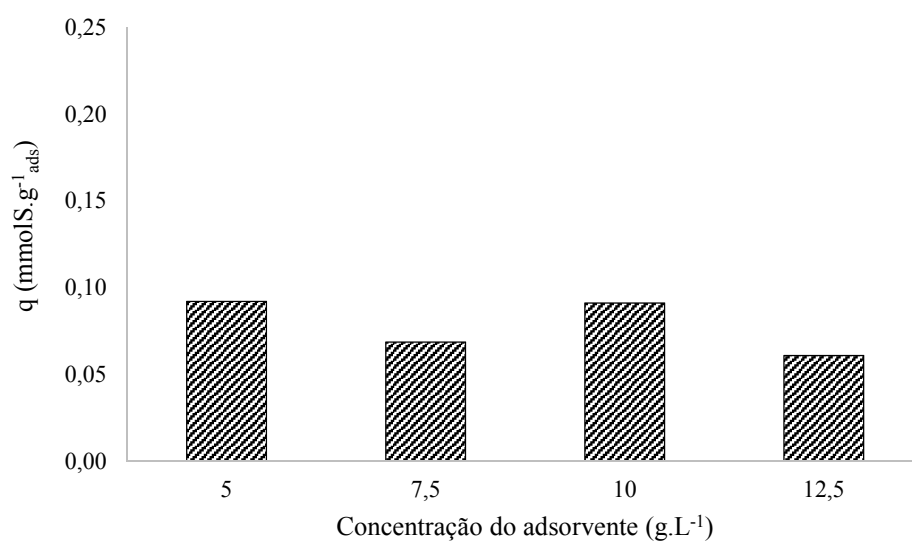
Os primeiros testes de adsorção em batelada foram realizados com a mistura modelo de benzotiofeno em iso-octano com o intuito de fornecer informações preliminares sobre o desempenho dos adsorventes com relação à massa de adsorvente estudada. O objetivo desta etapa foi otimizar os ensaios de adsorção no que diz respeito a economia dos adsorventes, assim como avaliar o desempenho dos adsorventes em relação à capacidade adsorptiva de enxofre descartando o efeito da deposição de parte do adsorvente ao longo dos testes em banho finito. Os resultados obtidos para os ensaios preliminares estão apresentados nas Figura 11 a 14 para os quatro adsorventes sintetizados.



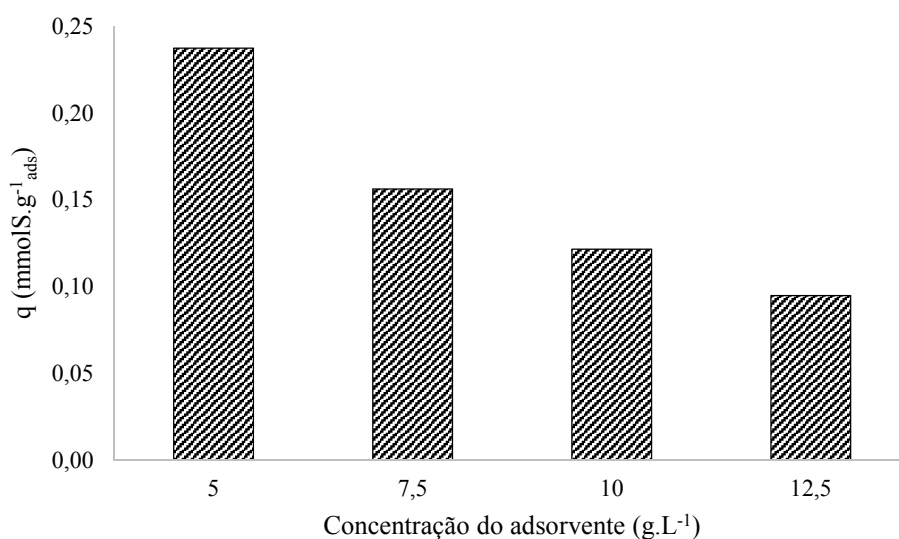
**Figura 11** - Razão massa de adsorvente por litro de solução. Condições: adsorvente LaNiO<sub>3</sub>; C<sub>0</sub> = 6,23 mmolS.kg<sup>-1</sup>; V = 0,04 L; m<sub>ads</sub> = 0,2 g.



**Figura 12** - Razão massa de adsorvente por litro de solução. Condições: adsorvente  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ ;  $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ;  $V = 0,04 \text{ L}$ ;  $m_{\text{ads}} = 0,2 \text{ g}$ .



**Figura 13** - Razão massa de adsorvente por litro de solução. Condições: adsorvente  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$ ;  $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ;  $V = 0,04 \text{ L}$ ;  $m_{\text{ads}} = 0,2 \text{ g}$ .



**Figura 14** - Razão massa de adsorvente por litro de solução. Condições: adsorvente  $\text{SrNiO}_3$ ;  $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ;  $V = 0,04 \text{ L}$ ;  $m_{\text{ads}} = 0,2 \text{ g}$ .

De acordo com as Figura 11 a 14 pode-se perceber que a relação massa/volume teve grande influência na capacidade adsortiva, sendo aumentada com a redução da massa de adsorvente. Esta relação pode ser explicada pela deposição de parte do material, ou ainda devido a uma possível aglomeração do material suspenso reduzindo assim a área de contato disponível para o contaminante sulfurado, à medida que a massa de adsorvente era aumentada.

É possível ainda confirmar que dentre os adsorventes preparados o  $\text{SrNiO}_3$  apresentou maior capacidade adsortiva de enxofre, seguido do  $\text{LaNiO}_3$  cujas capacidades adsortivas foram de  $0,237 \text{ mmolS.g}_{\text{ads}}^{-1}$  e  $0,195 \text{ mmolS.g}_{\text{ads}}^{-1}$ , respectivamente. Já os adsorventes  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$  e  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$  apresentaram capacidades adsortivas de  $0,084 \text{ mmolS.g}_{\text{ads}}^{-1}$  e  $0,092 \text{ mmolS.g}_{\text{ads}}^{-1}$ , respectivamente.

Comparando com os valores obtidos para a área superficial (Tabela 4) nota-se que o aumento da capacidade de adsorção foi inversamente proporcional a área dos adsorventes sintetizados. A área superficial para os adsorventes sintetizados seguiu a seguinte ordem  $\text{SrNiO}_3 < \text{LaNiO}_3 < \text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3 < \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ , enquanto que os valores para a capacidade adsortiva,  $q$ , seguiram a respectiva ordem  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3 < \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3 < \text{LaNiO}_3 < \text{SrNiO}_3$ .

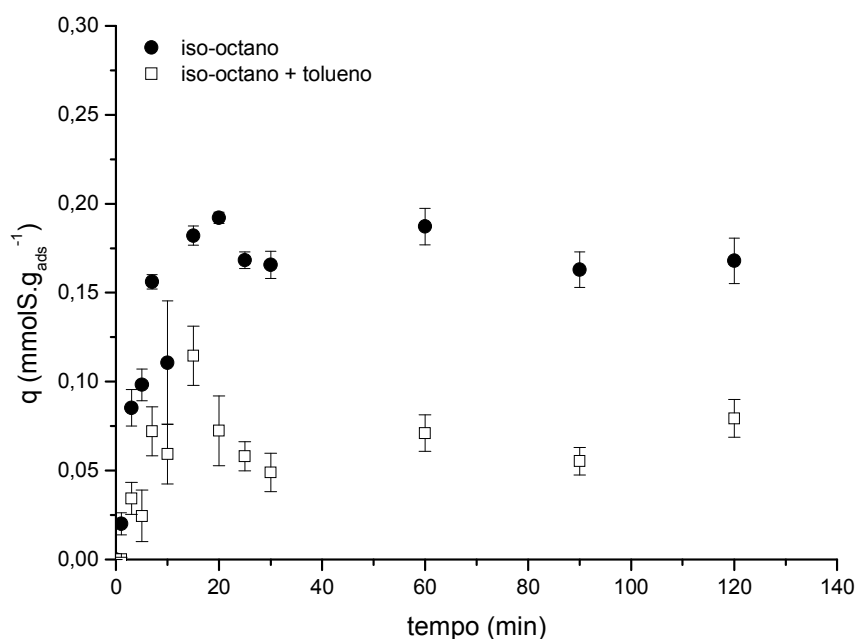
A maior capacidade de adsorção para o  $\text{SrNiO}_3$  pode estar associada com o processo de síntese dos materiais. De acordo com os difratogramas de raio-X, a substituição parcial do lantânio por estrôncio levou ao aparecimento de fases referentes a óxidos de níquel e estrôncio segregadas. A análise de FTIR evidenciou a possibilidade de não ter havido total decomposição



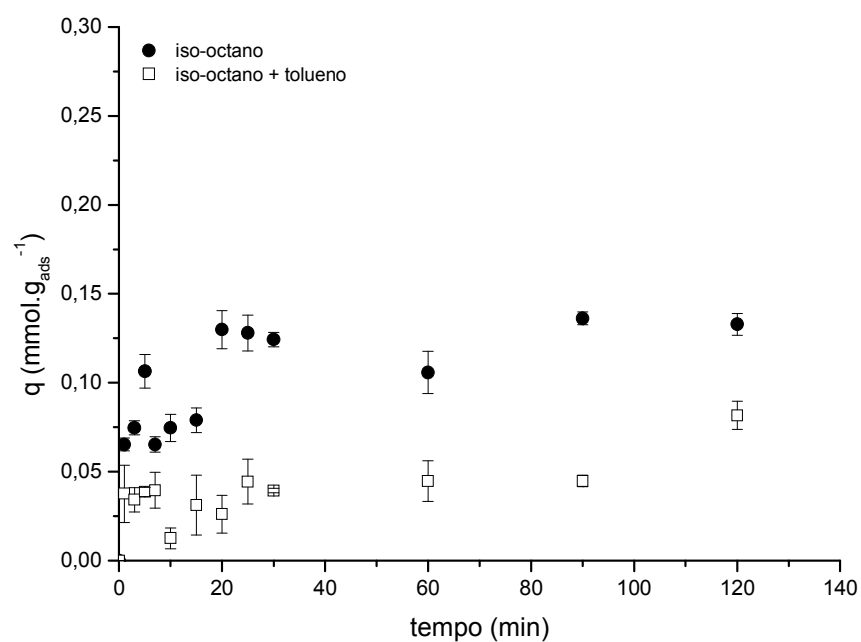
do material de partida. A existência de materiais aglomerados na superfície do adsorvente pode diminuir a adsorção do sulfurado.

#### 4.2.2. Cinética de adsorção

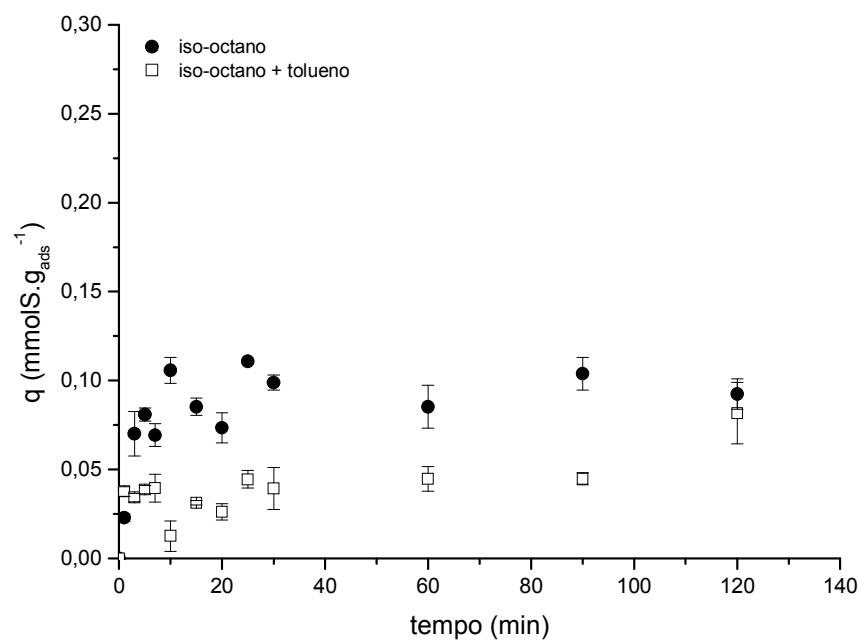
Os ensaios cinéticos com os adsorventes preparados foram realizados em banho finito com o objetivo de determinar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente. A evolução cinética é apresentada em curvas de capacidade adsortiva do benzotiofeno em função do tempo. As Figura 15 a 18 apresentam as cinéticas de adsorção realizadas com o benzotiofeno utilizando como solventes iso-octano, e uma mistura contendo iso-octano + tolueno, para os quatro adsorventes sintetizados.



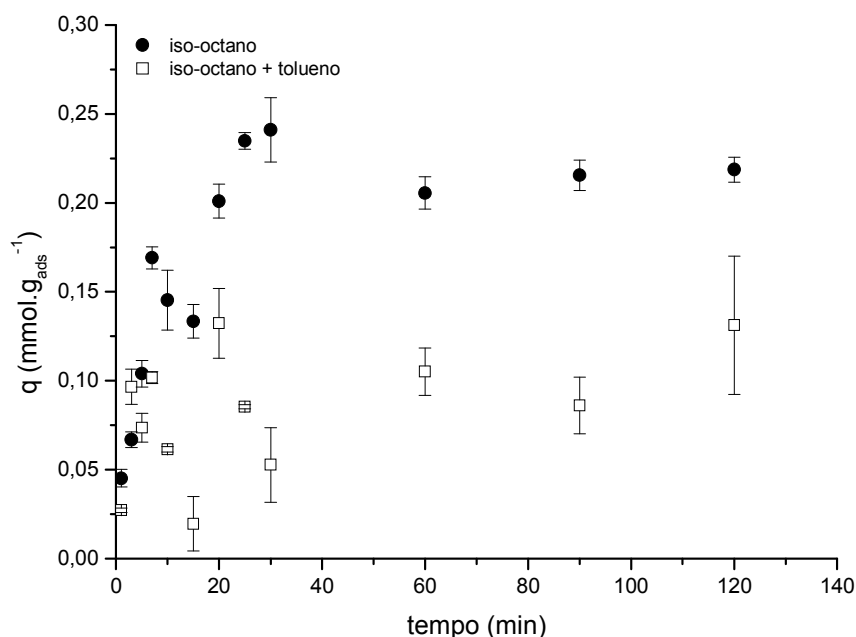
**Figura 15** – Evolução dinâmica da concentração do benzotiofeno. Condições:  $\text{LaNiO}_3$ ;  $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ;  $V = 0,2 \text{ L}$ ;  $m_{\text{ads}} = 1 \text{ g}$ .



**Figura 16** – Evolução dinâmica da concentração do benzotiofeno. Condições:  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ ;  $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ;  $V = 0,2 \text{ L}$ ;  $m_{\text{ads}} = 1 \text{ g}$ .



**Figura 17** – Evolução dinâmica da concentração do benzotiofeno. Condições:  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$ ;  $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ ;  $V = 0,2 \text{ L}$ ;  $m_{\text{ads}} = 1 \text{ g}$ .



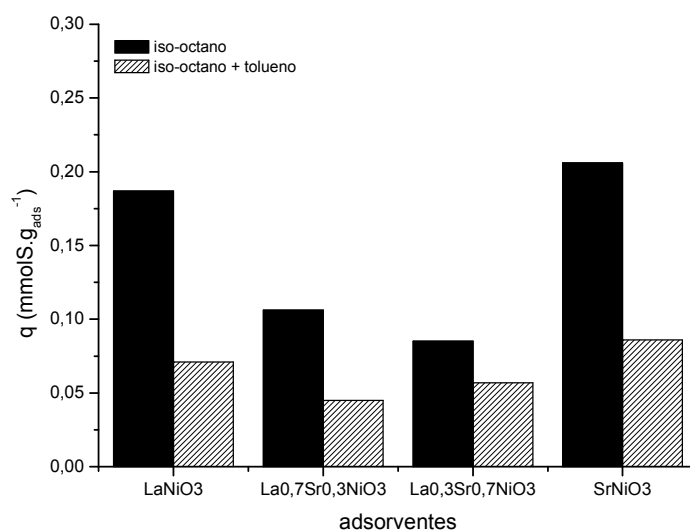
**Figura 18** – Evolução dinâmica da concentração do benzotiofeno. Condições:  $\text{SrNiO}_3$ ;  $C_0 = 6,23 \text{ mmolS.kg}^{-1}$   $V = 0,2 \text{ L}$ ;  $m_{\text{ads}} = 1 \text{ g}$ .

Analisando as Figura 15, 16, 17 e 18 percebe-se que houve maior remoção do sulfurado nos períodos iniciais de contato. A remoção do sulfurado pelo adsorvente foi rápida no início, mas diminuiu gradualmente com o tempo até alcançar o equilíbrio entre 20 e 30 minutos de tempo de contato. A maior remoção no período inicial (primeiros 10 minutos) é devido ao maior número de sítios vazios nesse período, como resultado, há um aumento no gradiente de concentração entre o adsorvato na fase líquida e na superfície do material. Este aumento no gradiente de concentração tende a aumentar a taxa de adsorção do sulfurado no estágio inicial, o mesmo perfil foi encontrado para os quatro adsorventes testados. Esses resultados mostram que o tempo de adsorção de 60 minutos é suficiente para atingir o equilíbrio.

É possível perceber ainda que a capacidade de adsorção foi maior para as perovskitas sem substituição parcial do metal La pelo Sr, embora esses materiais tenham apresentado menor área superficial. De acordo com os espectros de infravermelho os valores ligeiramente superiores para a área superficial desses adsorventes podem estar relacionados a não decomposição de matéria orgânica durante a etapa de calcinação, conforme encontrado por Wang et al. (2012).

Quando comparamos os dois solventes estudados percebe-se que a capacidade adsortiva é reduzida quando da presença do aromático, representado neste trabalho pelo tolueno. Essa

redução pode estar relacionada com uma possível competição entre o benzotiofeno e o tolueno pelos sítios do adsorvente. Esse perfil também foi observado nos trabalhos de (BAEZA et al., 2008; RODRIGUES et al., 2014; SHI et al., 2012; SUBHAN et al., 2012; TIAN et al., 2015; WANG et al., 2009), onde a capacidade de adsorção foi reduzida pela presença do composto aromático. A capacidade de adsorção, para os adsorventes estudados, em 60 minutos de tempo de contato é apresentada na Figura 19.



**Figura 19** – Comparativo da capacidade de adsorção no tempo de 60 minutos.

De acordo com Tian et al (2015) grandes quantidades de hidrocarbonetos aromáticos e olefinas estão presentes na gasolina destilada e, dessa forma, acabam atuando como competidores para a remoção de pequenas quantidades de enxofre. Esse efeito da competição pode ser observado na Figura 19, onde a capacidade adsorptiva para o benzotiofeno foi reduzida na presença do aromático para os adsorventes testados. Dentre os materiais sintetizados, o adsorvente SrNiO<sub>3</sub> apresentou maior remoção do contaminante sulfurado mesmo quando na presença do aromático. O comparativo da capacidade de adsorção para o adsorvente selecionado e outros trabalhos da literatura é apresentado na Tabela 5.

**Tabela 5** - Comparativo da capacidade de adsorção de benzotiofeno.

Adsorvente	C <sub>0</sub> (mmolS/g <sub>ads</sub> )	Área superficial BET. (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	q (mmolS.g <sup>-1</sup> )		% aromático	Autor
			Sem aromático	Com aromático		
SrNiO <sub>3</sub>	9,38	33	0,24	0,13	35	<b>Adsorvente estudado</b>
Carvão	9,38	661	0,36	0,06	20	(WANG et al., 2012)
AgNO <sub>3</sub> /MCM- 41	9,38	509	0,63	0,12	20	(WANG et al., 2012)
Cu(I)Y	9,38	1054	1,27	0,21	20	(WANG et al., 2012)
20%Ni/MMS	8,63	516	0,34	0,31	5	(SUBHAN et al., 2012)

De acordo com a Tabela 5 estudos de remoção de compostos sulfurados apresentam uma queda na capacidade de adsorção na presença de compostos aromáticos. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito de competição existente entre os compostos sulfurado e aromático pelos sítios de adsorção. Também é possível observar que o óxido misto sintetizado no presente trabalho apresenta boa capacidade adsorptiva para a remoção do sulfurado, com e sem a presença do aromático, quando comparado com outros trabalhos da literatura. Apesar da área superficial desses óxidos ser relativamente baixa isso não afetou de forma significativa a capacidade de adsorção, o que comprova que os metais têm papel fundamental na capacidade de adsorção.

#### 4.2.3. Equilíbrio de adsorção

Para o estudo de equilíbrio soluções modelo contendo diferentes concentrações do contaminante foram preparadas e mantidas em contato com os adsorventes em banho agitado por 120 minutos, para garantir que o equilíbrio da adsorção fosse atingido.

Os modelos de isoterma de adsorção têm sido adotados para avaliar a relação entre o equilíbrio adsorbato e adsorvente. Os parâmetros do ajuste obtidos pelos diferentes modelos pode ajudar a explicar o mecanismo de adsorção, heterogeneidade da superfície do adsorvente e a afinidade do adsorvente com o adsorbato. Os dados experimentais da adsorção do benzotiofeno foram ajustados pelos modelos de Langmuir (Equação 2), Freundlich (Equação 4) e Langmuir-Freundlich (Equação 5) a fim de estudar o mecanismo e características da adsorção. Todos os resultados experimentais dos compostos sulfurados foram ajustados pelo *Software Origin 8.0*, através do método de mínimos quadrados. Os parâmetros obtidos para o ajuste do equilíbrio de adsorção para o benzotiofeno utilizando como solventes iso-octano e

uma mistura contendo iso-octano e tolueno, assim como os parâmetros obtidos para o equilíbrio de adsorção para o tolueno em iso-octano estão dispostos na Tabela 6. Os ajustes para os outros adsorventes encontram-se nas nos Apêndice B.

**Tabela 6** - Valores dos parâmetros de equilíbrios das isotermas de adsorção para o adsorvente SrNiO<sub>3</sub>.

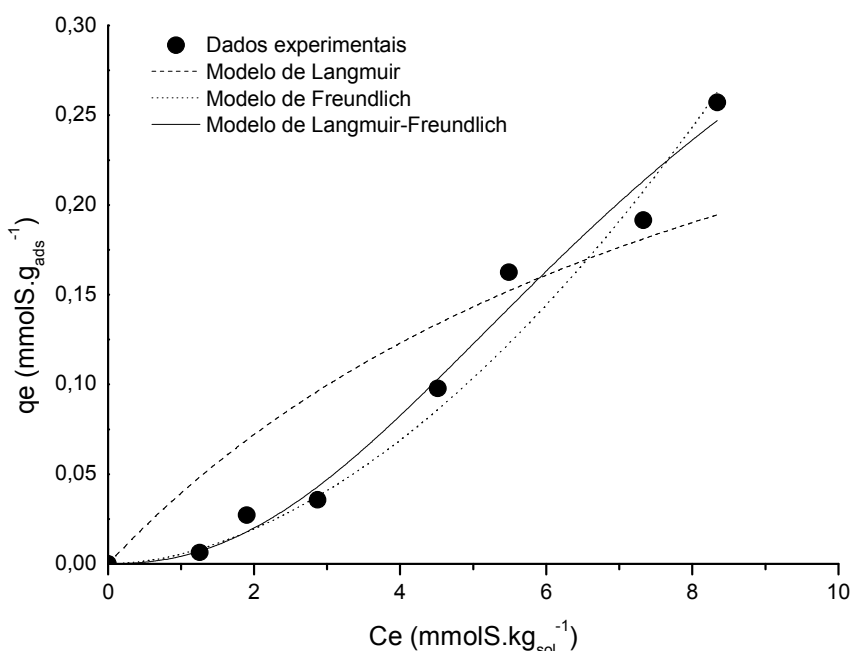
Parâmetros	Benzotiofeno/ Iso-octano	Benzotiofeno/ iso-octano + tolueno	Tolueno/Iso- octano
Modelo de Langmuir			
$q_{\max}$	841,53	0,23	156,91
$K_L$	$3,20 \cdot 10^{-5}$	0,17	0,22
$R^2$	0,9117	0,6760	0,5812
Modelo de Freundlich			
$n_F$	0,66	0,59	0,26
$K_F$	0,01	$5,00 \cdot 10^{-3}$	0,22
$R^2$	0,9755	0,8826	0,9267
Modelo de Langmuir-Freundlich			
$q_{\max}$	0,48	0,26	17403
$K_{LF}$	0,01	0,02	$1,40 \cdot 10^{-5}$
$m$	2,18	2,05	3,77
$R^2$	0,9795	0,8154	0,9307

Os valores encontrados para o coeficiente de correlação indicam que o modelo de Langmuir-Freundlich para isoterma de adsorção monocomponente apresentou bom ajuste com os dados experimentais. Os valores de  $q_{\max}$  obtidos a partir do modelo de Langmuir-Freundlich foi de 0,48 mmolS.g<sub>ads</sub><sup>-1</sup> e de 17403 mmol.g<sub>ads</sub><sup>-1</sup> para o benzotiofeno e para o tolueno, respectivamente. Por outro lado, os valores obtidos para  $K_{LF}$  foram de  $1,03 \cdot 10^{-2}$  kg<sub>sol</sub>.mmolS<sup>-1</sup> e de  $1,40 \cdot 10^{-5}$  kg<sub>sol</sub>.mmol<sup>-1</sup> para o benzotiofeno e tolueno, respectivamente. Esses valores mostram que a afinidade de adsorção é maior para o benzotiofeno que para o tolueno, apesar da capacidade máxima de adsorção para o tolueno ser muito maior que aquela obtida para o benzotiofeno, sugerindo que a adsorção do sulfurado é favorável quando comparada com a do aromático.

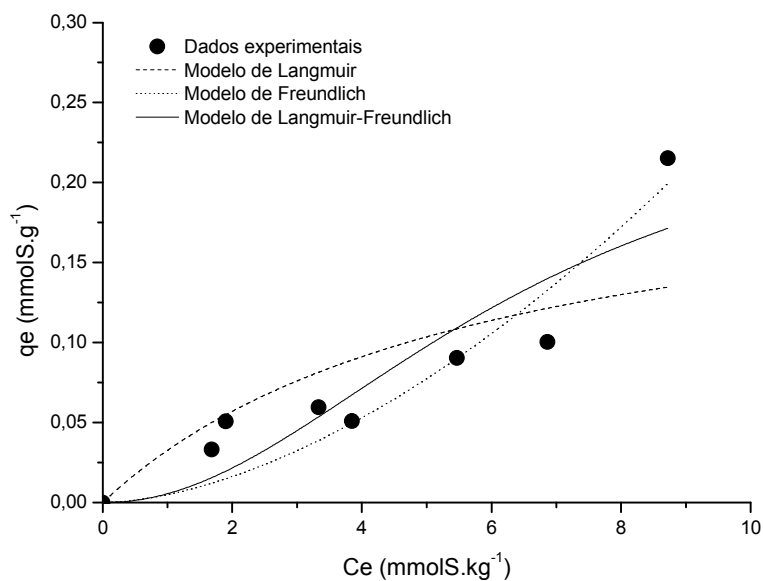
Segundo Xue et al. (2005) ao avaliar a remoção de tiofeno em heptano e em uma gasolina modelo contendo tolueno, a capacidade de adsorção foi muito maior quando da

ausência do aromático, indicando a adsorção competitiva com o sulfurado. Contudo considerou que existe uma maior seletividade para a remoção do sulfurado, uma vez que a concentração do tolueno na gasolina modelo é muito maior que a do tiofeno. Similar efeito foi observado por Wang et al. (2012) onde em todos os casos observou-se que a capacidade de adsorção era reduzida quando se adicionava o benzeno à solução.

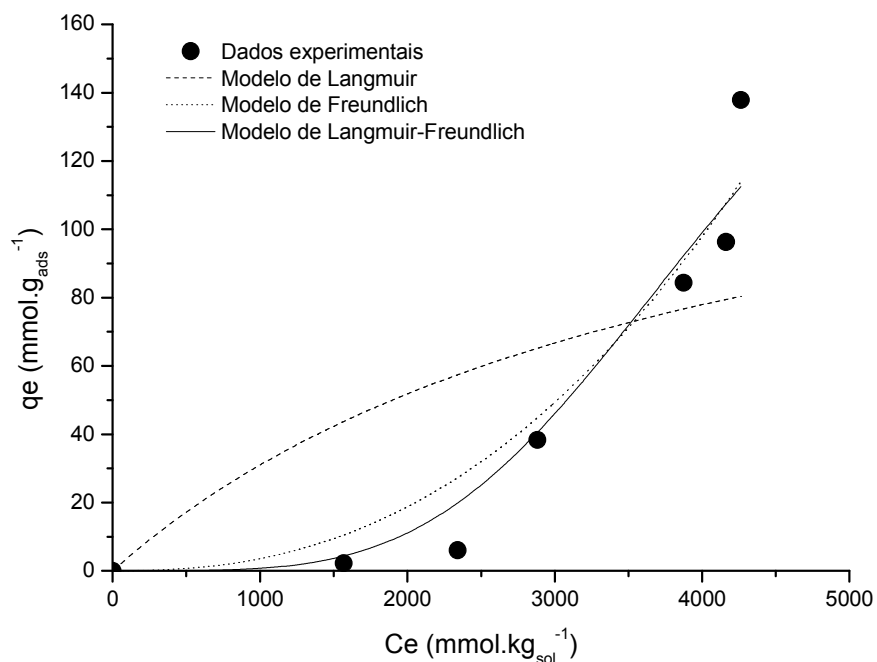
Nas Figuras 20 e 21 podemos observar o resultado típico dos ajustes para as isotermas de adsorção na remoção do sulfurado na presença e ausência do aromático, e a Figura 22 mostra o ajuste das isotermas de adsorção para o tolueno.



**Figura 20** - Modelos ajustados para a isoterma do benzotiofeno utilizando o adsorvente SrNiO<sub>3</sub>. Solvente: iso-octano.



**Figura 21** - Modelos ajustados para a isoterma do benzotiofeno utilizando o adsorvente SrNiO<sub>3</sub>. Solvente: iso-octano + de tolueno.

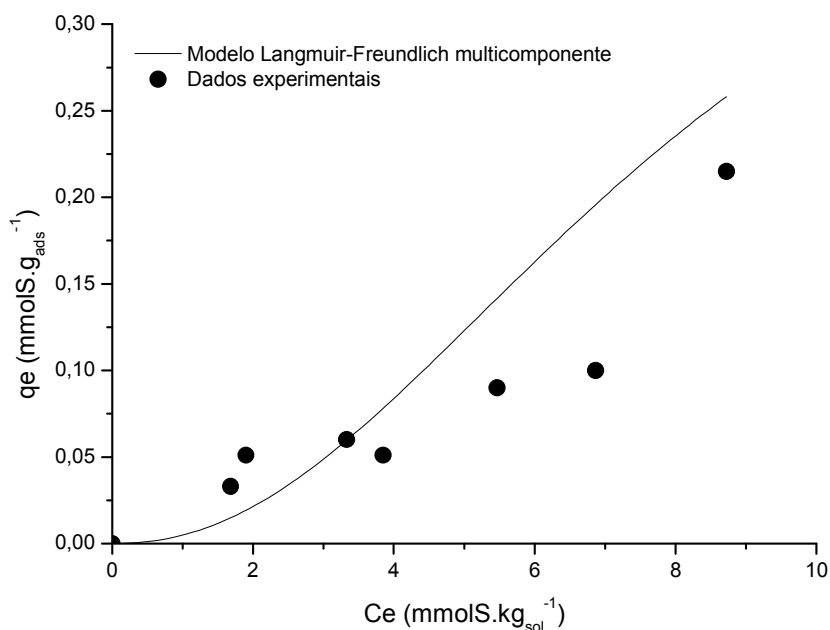


**Figura 22** - Modelos ajustados para a isoterma do tolueno utilizando o adsorvente SrNiO<sub>3</sub>. Solvente: iso-octano.



De acordo com as Figura 20, 21 e 22 pode-se confirmar que dos modelos testados, o modelo de Langmuir-Freundlich foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais para os três casos estudados, mostrando que as previsões dos modelos para o equilíbrio do benzotiofeno em iso-octano para o adsorvente  $\text{SrNiO}_3$  se aproximou de maneira satisfatória à curva de equilíbrio.

Os parâmetros extraídos dos ajustes para a isoterma de adsorção do benzotiofeno e do tolueno, sobre os adsorventes sintetizados foram utilizados para prever a adsorção multicomponente. Para validar a predição do modelo de Langmuir-Freundlich foram utilizados os dados experimentais do equilíbrio de adsorção para o benzotiofeno, na faixa de concentração de  $1,56 - 9,35 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ , utilizando como solvente a mistura contendo tolueno e iso-octano. O modelo multicomponente usando os dados das isotermas de Langmuir-Freundlich monocomponente e os dados experimentais estão apresentados na Figura 23.



**Figura 23** - Isotherma de adsorção multicomponente para a mistura benzotiofeno em iso-octano + tolueno para o adsorvente  $\text{SrNiO}_3$ .

Da Figura 23 conclui-se que o modelo de Langmuir-Freundlich multicomponente subestima a interferência do tolueno na adsorção do enxofre, uma vez que o modelo prediz uma adsorção maior que a observada experimentalmente. Isso pode estar relacionado com o fato do modelo não levar em consideração as interações entre benzotiofeno e o tolueno na competição

pelos sítios de adsorção do  $\text{SrNiO}_3$ . O modelo testado considera que cada componente ocupa os sítios de adsorção separadamente sem que haja uma interação entre eles.

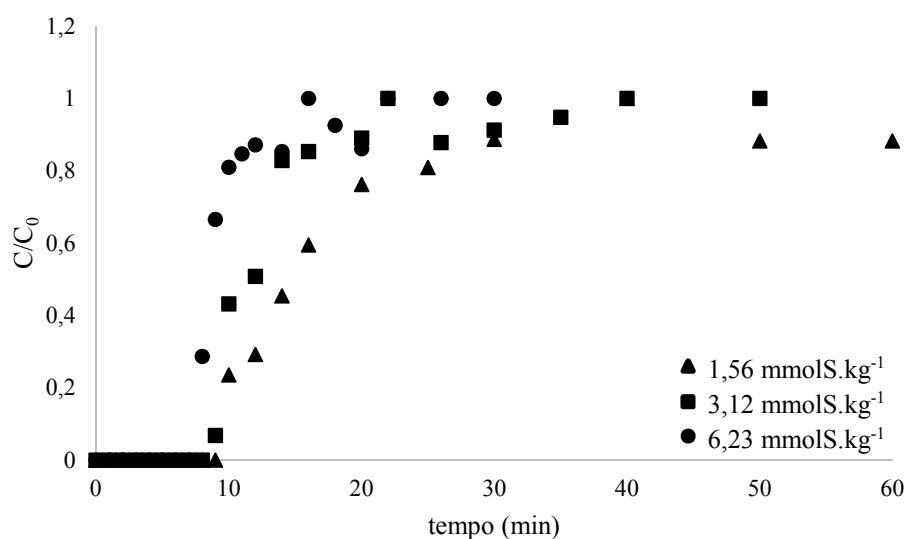
#### 4.2.4. Leito fixo

O levantamento das curvas de ruptura foi realizado em coluna empacotada de leito fixo, conforme descrito no item 3.3.6, utilizando o adsorvente  $\text{SrNiO}_3$ , o qual foi escolhido a partir dos testes em batelada. A distribuição do tamanho de partículas encontra-se no Apêndice A. Com a finalidade de verificar a influência das variáveis do processo na capacidade de adsorção do leito, foram realizadas algumas corridas de adsorção modificando-se a vazão e a concentração de entrada no leito. As características do sistema contínuo estão descritas na Tabela 7.

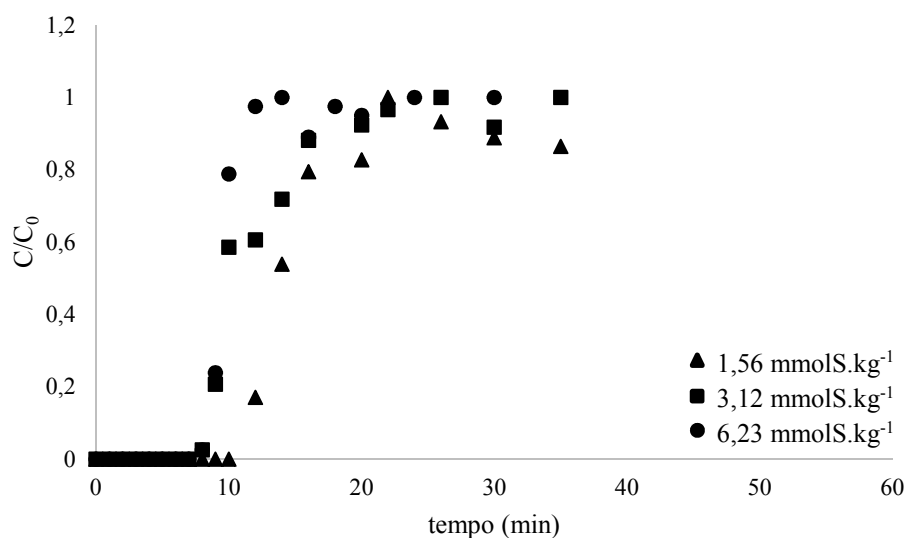
**Tabela 7** – Dados do sistema contínuo em leito fixo.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Altura do leito (cm)	25
Diametro interno da coluna (cm)	0,8
Diametro médio das partículas ( $\mu\text{m}$ )	41,70
Massa de adsorvente (g)	15
Porosidade do leito	0,2595
Vazão $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	1,5; 2,0; 2,5
Concentração de alimentação ( $\text{mmolS}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	1,56; 3,12; 6,23

As curvas de ruptura para o adsorvente  $\text{SrNiO}_3$  estão representadas nas Figuras 24, 25, 26 e 27, as quais foram obtidas utilizando-se a mistura modelo benzotiofeno/iso-octano e benzotiofeno/iso-octano + tolueno.



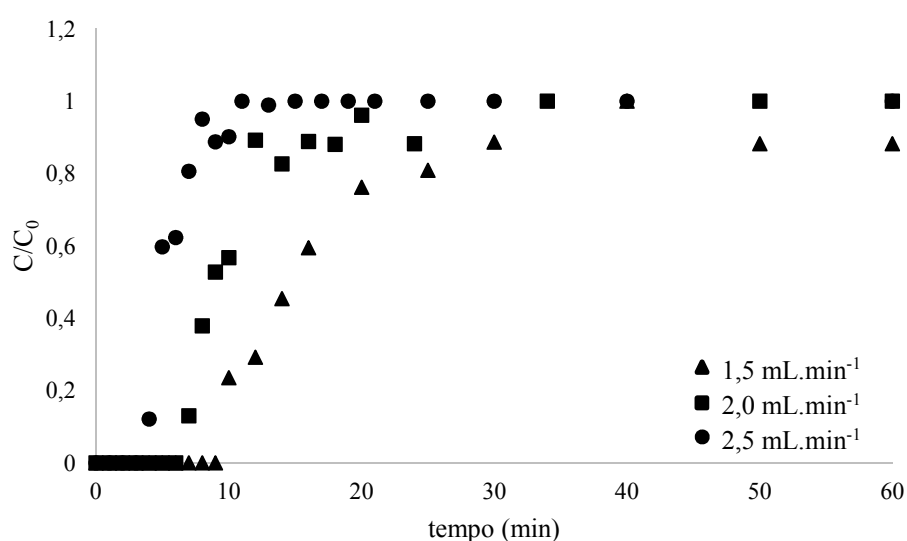
**Figura 24** - Curvas de ruptura para benzotiofeno em iso-octano para a vazão de  $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Condições:  $m_{\text{ads}} = 15 \text{ g}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\varepsilon = 0,2595$ ;  $h = 25 \text{ cm}$ ;  $D_C = 0,80 \text{ cm}$ .



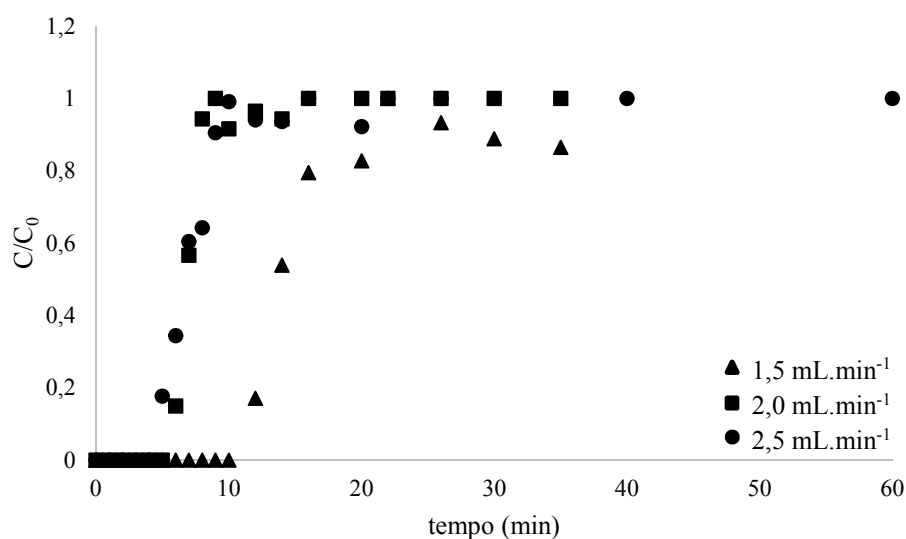
**Figura 25** - Curvas de ruptura para benzotiofeno em iso-octano + tolueno para a vazão de  $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Condições:  $m_{\text{ads}} = 15 \text{ g}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\varepsilon = 0,2595$ ;  $h = 25 \text{ cm}$ ;  $D_C = 0,80 \text{ cm}$ .

Analisando a Figura 24 verifica-se uma modificação nos perfis da curva para as três concentrações estudadas. A medida que a concentração é aumentada de  $1,56$  para  $6,23 \text{ mmolS} \cdot \text{kg}^{-1}$  ocorre uma diminuição do tempo de ruptura de  $10$  para  $8$  minutos, respectivamente, mostrando que o aumento da concentração de alimentação leva a uma saturação mais rápida do leito.

Há ainda uma redução dos tempos de ruptura para todas as concentrações de alimentação estudadas, quando havia a presença do aromático na solução (Figura 25), principalmente para a concentração mais baixa do sulfurado. Esse resultado está de acordo com os obtidos por Wang et al. (2012) que observaram que a curva de ruptura ocorria de forma mais rápida quando da presença do aromático. Isso mostra que a capacidade de adsorção do leito foi significativamente diminuída indicando que o tolueno compete com o sulfurado pelos sítios de adsorção, conforme observado no estudo do equilíbrio.



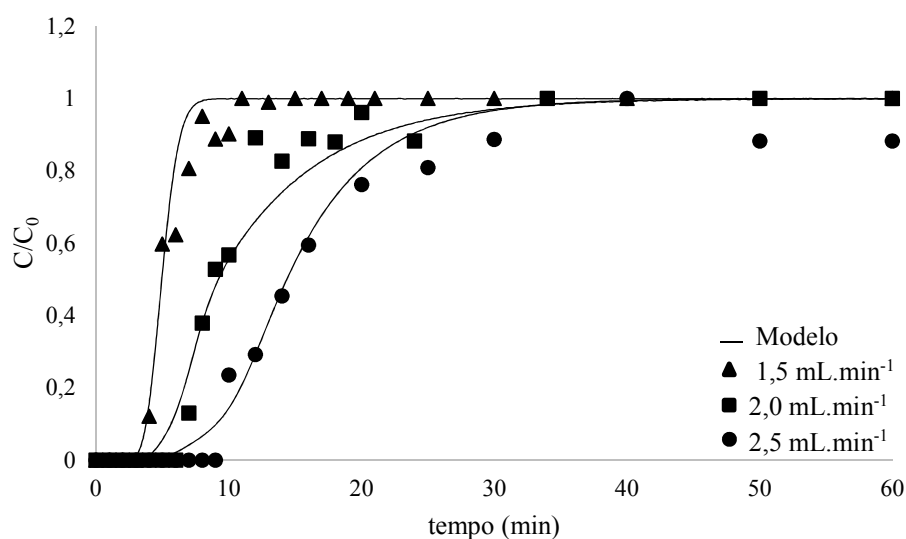
**Figura 26** - Curvas de ruptura para benzotiofeno em iso-octano para a concentração de alimentação de  $C_0 = 1,56 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ . Condições:  $m_{\text{ads}} = 15 \text{ g}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\varepsilon = 0,2595$ ;  $h = 25 \text{ cm}$ ;  $D_C = 0,80 \text{ cm}$ .



**Figura 27** - Curvas de ruptura para benzotiofeno em iso-octano e tolueno para a concentração de alimentação de  $C_0 = 1,56 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ . Condições:  $m_{\text{ads}} = 15 \text{ g}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\varepsilon = 0,2595$ ;  $h = 25 \text{ cm}$ ;  $D_c = 0,80 \text{ cm}$ .

A vazão de alimentação do leito também influenciou de forma significativa o tempo de ruptura, conforme pode ser visto na Figura 26. A medida que a vazão foi diminuída, maior foi o tempo necessário para saturar a coluna. No entanto quando o solvente continha a presença do tolueno ocorreu um deslocamento da curva de ruptura do leito, com uma maior variação do tempo de saturação. A redução do tempo de saturação está relacionada com a competição do aromático pelos sítios ativos do adsorvente devido a alta concentração deste no meio.

O coeficiente de transferência de massa global foi estimado a partir do ajuste do balanço material para a coluna de adsorção em leito fixo, considerando as hipóteses descritas no item 3.3.7. A curva ajustada está apresentada na Figura 28.



**Figura 28** – Curvas de ruptura do benzotiofeno. Efeito da vazão de alimentação. Modelo versus dados experimentais. Condições:  $m_{\text{ads}} = 15 \text{ g}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\varepsilon = 0,2595$ ;  $h = 25 \text{ cm}$ ;  $D_c = 0,80 \text{ cm}$ ;  $C_0 = 1,56 \text{ mmolS.kg}^{-1}$ .

Os coeficientes de transferência de massa global obtidos a partir de ajustes da curva de ruptura encontram-se dispostos na Tabela 8. Uma estimativa da ordem de grandeza do coeficiente de transferência de massa obtida através de correlações descritas na seção 2.4.4 assim como o módulo de Thiele modificado e do fator de resistência externa também aparece na Tabela 8.

**Tabela 8** – Coeficiente de transferência de massa global obtidos pela otimização da curva de ruptura.

Vazão ( $\text{mL.min}^{-1}$ )	$k_g \text{ (s}^{-1}\text{)}$		$\phi$	$f_{\text{ext}}$
	Ajuste do modelo	Correlação		
1,5	0,0030	0,2692	$3,08.10^{-9}$	$2,26.10^{-8}$
2,0	0,0023	0,2860	$3,08.10^{-9}$	$2,13.10^{-8}$
2,5	$1,90.10^{-06}$	0,3000	$3,08.10^{-9}$	$2,03.10^{-8}$

Conforme pode ser observado na Tabela 8, os coeficientes de transferência de massa global obtidos do ajuste do modelo (Equação 16) não assumem valores e tendências condizentes com a vazão apesar do ajuste numérico das curvas ter apresentado uma boa concordância com os dados experimentais (Figura 28). O coeficiente de transferência deveria aumentar com o aumento da vazão como indicam os valores obtidos pela correlação de Ranz e Levenspiel

(Equações 8 e 9) apropriada para o cálculo deste parâmetro. Esse resultado sugere que a transferência de massa não é a etapa controladora do processo, o que está de acordo com os valores obtidos para o critério de Weisz Prater ( $C_{WP}$ ) e o fator da resistência externa ( $f_{ext}$ ).

Visto que o regime de adsorção não é controlado pela resistência à transferência de massa assume-se a hipótese de equilíbrio instantâneo e passou-se a considerar que a coluna opera em regime de adsorção pura. O modelo cinético proposto, Equação 18, foi utilizado na Equação 16 através da taxa de adsorção, para ajustar o parâmetro referente a cinética de adsorção cujos valores encontram-se dispostos nas Tabelas 9 e 10.

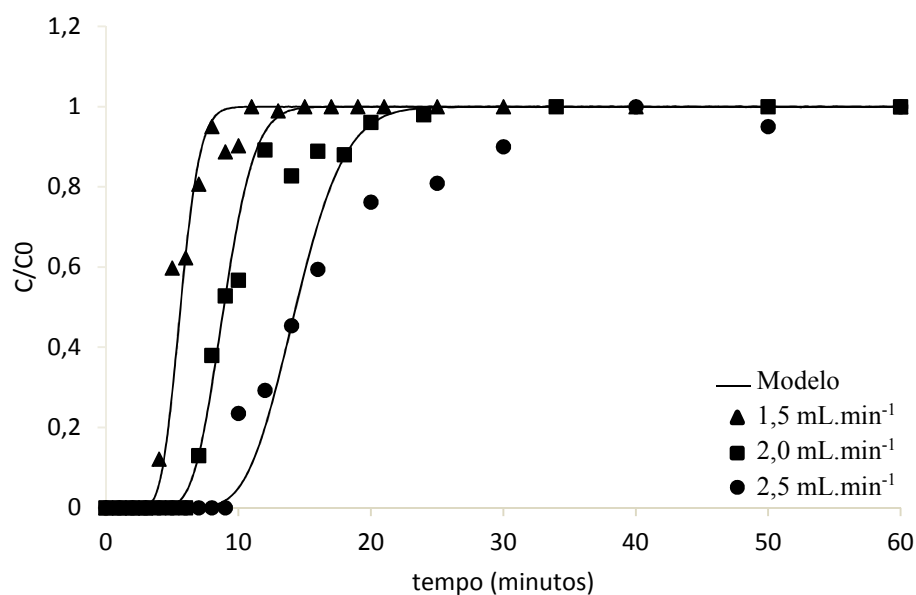
**Tabela 9** - Constante cinética de adsorção obtida a partir do ajuste do modelo. Efeito da vazão.

Solvente	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )		
	1,5	2,0	2,5
Iso-octano	$2,28.10^{-07}$	$1,83.10^{-07}$	$2,44.10^{-07}$
Tolueno + iso-octano	$1,27.10^{-08}$	$1,03.10^{-08}$	$1,18.10^{-08}$

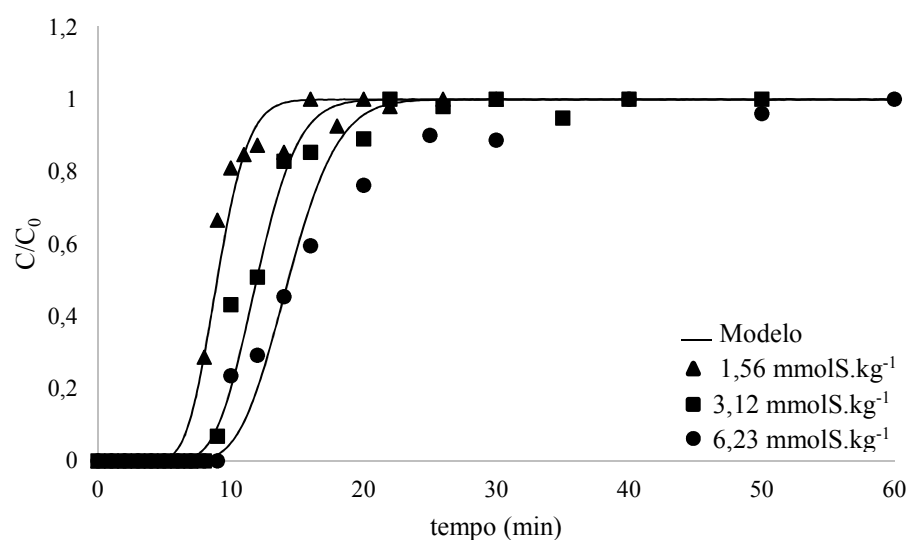
**Tabela 10** - Constante cinética de adsorção obtida a partir do ajuste do modelo. Efeito da concentração.

Solvente	Concentração de alimentação (mmolS.kg <sup>-1</sup> )		
	1,56	3,12	6,23
Iso-octano	$2,28.10^{-07}$	$2,18.10^{-07}$	$1,09.10^{-07}$
Tolueno + iso-octano	$1,27.10^{-08}$	$2,52.10^{-08}$	$1,40.10^{-08}$

Comparando-se os valores apresentados nas Tabelas 9 e 10 para constante cinética,  $k$ , percebe-se que os valores obtidos não sofreram grande influência da variação da vazão e da variação da concentração de alimentação. Estes resultados, considerando a hipótese de controle pela cinética de adsorção, e visto as ordens de grandeza de  $10^{-7}$  e de  $10^{-8}$ , respectivamente, para o solvente iso-octano e para a mistura iso-octano e tolueno, sugerem que a adsorção do benztiofeno no leito fixo se dá de forma mais lenta, possivelmente devido a competição do aromático pelos sítios de adsorção. As curvas obtidas do ajuste estão apresentadas na Figura 29 e 30.



**Figura 29** - Curvas de ruptura do benzotiofeno. Efeito da vazão. Modelo versus dados experimentais. Condições:  $m_{ads} = 15$  g;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\varepsilon = 0,2595$ ;  $h = 25$  cm;  $D_C = 0,80$  cm;  $C_0 = 1,56$  mmolS.kg<sup>-1</sup>.

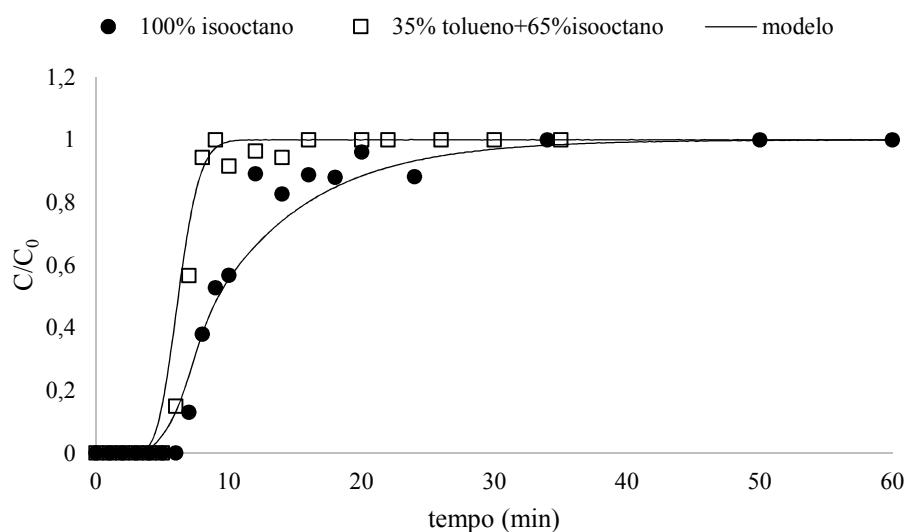


**Figura 30** – Curvas de ruptura do benzotiofeno. Efeito da concentração. Modelo versus dados experimentais. Condições:  $m_{ads} = 12$  g;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\varepsilon = 0,2595$ ;  $h = 25$  cm;  $D_C = 0,80$  cm;  $Q = 1,5$  mL.min<sup>-1</sup>.

De acordo com as Figuras 29 e 30 pode-se observar que este modelo foi capaz de descrever o comportamento da coluna de adsorção para remoção de benzotiofeno. Resultado similar foi obtido por Rodrigues et al. (2014) que avaliaram o comportamento de uma coluna



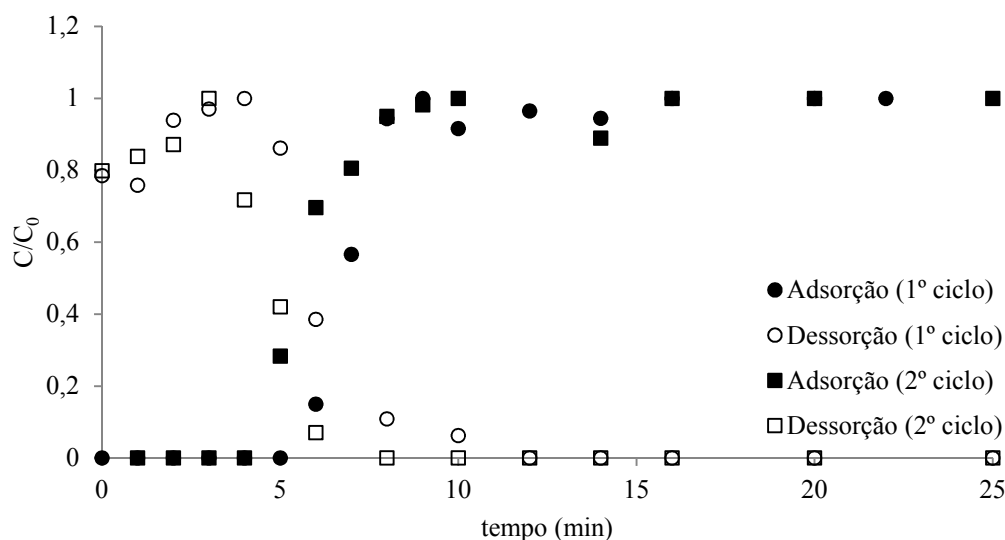
de leito fixo para remoção de benzotiofeno em iso-octano e de gasolina comercial, frente a dois adsorventes. Foi constatado que a curva de ruptura para a gasolina comercial saturou mais rápido que a curva de ruptura do benzotiofeno. Isso pode ser atribuído às espécies competindo com os sulfurados pelos sítios do adsorvente, como é o caso dos aromáticos. Na Figura 31 tem-se o perfil da curva de ruptura do benzotiofeno na presença e ausência do aromático, para as mesmas condições operacionais.



**Figura 31** - Curvas de ruptura do benzotiofeno. Efeito da concentração. Avaliação do solvente. Condições:  $m_{ads} = 12$  g;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\varepsilon = 0,2595$ ;  $h = 25$  cm;  $D_C = 0,80$  cm;  $Q = 2,0$  mL.min<sup>-1</sup> e  $C_0 = 1,56$  mmolS.kg<sup>-1</sup>.

Através da Figura 31 é possível confirmar o resultado obtido por Rodrigues et al. (2014) onde pode ser observado que a presença do tolueno na mistura modelo levou a uma saturação mais rápida do leito. Isso sugere que o tolueno compete com o benzotiofeno pelos sítios de adsorção do  $\text{SrNiO}_3$ .

Após o estudo da adsorção em leito fixo, foram realizados dois ciclos de adsorção e dessorção utilizando pentano como solvente, a partir do uso da gasolina modelo contendo 1,56 mmolS.kg<sup>-1</sup> de benzotiofeno em iso-octano + tolueno, com o objetivo de avaliar a capacidade do material adsorvente em processo contínuo. Pode ser visto através da Figura 32 os ciclos de adsorção/dessorção, sendo o primeiro ciclo correspondente ao adsorvente puro e o segundo correspondente ao adsorvente regenerado.



**Figura 32** – Ciclos de adsorção/dessorção para o benzotiofeno. Solvente iso-octano + tolueno. Condições:  $m_{ads} = 12$  g;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\varepsilon = 0,2595$ ;  $h = 25$  cm;  $D_C = 0,80$  cm  $C_0 = 1,56$  mmolS.kg<sup>-1</sup>;  $Q = 2,0$  mL.min<sup>-1</sup>.

A partir da Figura 32 é possível observar que houve uma moderada diminuição do tempo de ruptura depois do primeiro ciclo, indicando que o solvente escolhido é adequado para a etapa de regeneração da coluna. A capacidade de remoção de enxofre do leito foi de 0,0014 mmolSg<sub>ads</sub><sup>-1</sup> para 0,0012 mmolS.g<sub>ads</sub><sup>-1</sup>, ou seja, houve uma redução de 14,3 %, provavelmente devido a presença de algum contaminante que ainda tenha ficado retido na superfície do adsorvente.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1. CONCLUSÕES

Na presente pesquisa foram sintetizados adsorventes óxidos mistos tipo perovskita, pelo método dos precursores poliméricos e avaliados quanto a capacidade adsorptiva em sistema batelada, utilizando misturas modelo com o benzotiofeno como contaminante. Estudo em processo contínuo em leito fixo foi realizado para o adsorvente que apresentou melhor capacidade adsorptiva em testes de banho finito de líquido. Os resultados encontrados após avaliação dos materiais permitem concluir que:

- Os adsorventes sintetizados apresentaram área superficial variando entre 30 e 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> com evidencia da influência na incorporação do Sr<sup>2+</sup> quanto ao aparecimento de óxidos de lantânio, de níquel e/ou de estrôncio ocasionando modificação na estrutura dos materiais, comprovado pelas análises de raios X;
- Pode ser visto através ds espectros de infravermelho apresentaram bandas que podem estar relacionadas com o material de partida da síntese, indicando que a temperatura de calcinação pode não ter sido suficiente para a total decomposição desses materiais;
- A presença de tolueno nos ensaios cinéticos mostrou a redução da capacidade de adsorção do benzotiofeno, com indicação de competição destes pelos sítios de adsorção;
- Os adsorventes sintetizados apresentaram boa capacidade de adsorção do benzotiofeno, tendo o adsorvente SrNiO<sub>3</sub> apresentado quantidade adsorvida no equilíbrio, nas mesmas condições, de 0,26 mmolS.g<sub>ads</sub><sup>-1</sup> e 0,21 mmol.g<sub>ads</sub><sup>-1</sup> na ausência e presença do aromático, respectivamente;
- Dos modelos de equilíbrio de adsorção testados o de Langmuir Freundlich foi o que apresentou maior coeficiente de correlação de ajuste com os dados experimentais, fornecendo uma capacidade máxima de adsorção para o SrNiO<sub>3</sub> de 0,48 mmolS.g<sub>ads</sub><sup>-1</sup>. No entanto, o modelo de Langmuir Freundlich não descreveu completamente os dados experimentais dos ensaios multicomponente, ao se utilizar os parâmetros obtidos a partir dos ajustes monocomponente;

- Os tempos de ruptura e saturação obtidos a partir do estudo em leito fixo, para a adsorção do benzotiofeno, foram reduzidos em dois minutos quando o tolueno estava presente na mistura;
- O tempo de ruptura também foi influenciado pela variação da vazão de alimentação. A medida que a vazão de alimentação foi aumentada houve uma redução do tempo de ruptura de um minuto;
- O modelo matemático proposto para descrever a evolução do perfil de concentração do benzotiofeno no leito fixo contendo o  $\text{SrNiO}_3$  representou de forma satisfatória os dados experimentais. Os valores dos parâmetros obtidos pela isoterma de adsorção foram úteis em prever o comportamento da curva de ruptura.

## 5.2. SUGESTÕES

- Preparar os adsorventes utilizando outros métodos a fim de comparar modificação na estrutura das perovskitas;
- Substituir estrôncio por outros íons metálicos lantanídeos;
- Realizar ensaios através da técnica de temperatura programada de redução (TPR) para verificar a não estequiometria dos óxidos do tipo perovskita, através da quantificação da deficiência ou do excesso de oxigênio contido nas amostras;
- Realizar ensaios cinéticos e dinâmico com gasolina comercial;
- Propor e testar um modelo multicomponente de equilíbrio de adsorção.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 57, 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Nova gasolina reduzirá emissão de enxofre em 94%**. 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=69295&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1388693784931>> Acesso em: Julho de 2014.

ANDRÉ, Paulo Afonso. **O alto teor de enxofre do óleo diesel e seus impactos na saúde da população.** Despoluir, 2014. Disponível em: <<http://www.cntdespoluir.org.br/paginas/Artigos.aspx?n=8>> Acesso em: Julho de 2014.

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

BAEZA, P; AGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. Desulfurization by adsorption with copper supported on zircônia. **Catalysis Communication**, v. 9, 751-755, 2008.

BORBA, C.E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E.A.; VEIT, M.T.; TAVARES, C.R.G. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, 184–191, 2006.

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

CETESB. Ficha de informação Toxicológica: **Dióxido de Enxofre**. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental, 2012.

CHENG, J.; JIN, S.; ZHANG, R.; SHAO, X.; JIN, M. Enhanced adsorption selectivity of dibenzothiophene on ordered mesoporous carbon-silica nanocomposites via copper modification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 212, 137-145, 2015.

CUEL, M.F. **Modelo matemático do processo de purificação do ácido clavulânico por troca iônica em coluna de leito fixo**. Tese de Doutorado. São Carlos, SP: UFSCar, 2009.

DAUZAKER, E. R.; PALOMBO, F. Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira. **Boletim técnico Petrobras**, v. 46, 256-269, Rio de Janeiro, RJ, 2003.

DELITALA, C.; CADONI, E.; DELPIANO, D.; MELONI, D.; ALBA, M.D.; BECERRO, A.I.; FERINO, I. Liquid-phase thiophene adsorption on MCM-22 zeolites. Acidity, adsorption behaviour and nature of the adsorbed products. **Microporous and Mesoporous Materials**, V. 118, 11-20, 2009.

DULLIEN, F.A.L. **Porous Media**. Fluid Transport and Pore Structure, 2ª Edição, Academic Press Inc., 1992, 574 p.

ERTL, G.; KNOZINGER, H.; SCHUTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2ª Edição, Wiley-VCH, 2008, 3270p.

FARAH, M.A. **Petróleo e seus derivados**. LTC, 2012, 282p.

FERNANDES, J.D.G.; MELO, D.M.A.; ZINNER, L.B.; SALUSTIANO, C.M.; SILVA, Z.R.; MARTINELLI, A.E.; CERQUEIRA, M.; ALVES JÚNIOR, C.; LONGO, E.; BERNARDI, M.I.B. Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO<sub>3</sub> perovskite via Pechini method. **Materials Letters**, v. 53, 122–125, 2002.

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO. FISPQ: BR0051: **Gasolina Comum**. Petrobras Distribuidora S.A., 2012.

FISHER, B.; GENOSSAR, J.; CHASHKA, K. B.; KNIZHNIK, A.; PATLAGAN, L.; REISNER, G. M. Variable Range Hopping in A<sub>2</sub>MnReO<sub>6</sub> (A = Ca, Sr, Ba). **Journal of Applied Physics**, v.104, n. 3, p. 033716, 2008.

FGV PROJETOS. **O mercado do petróleo: Oferta, refino e preço**. Rio de Janeiro, RJ, 2012.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, 2–10, 2010.

FOGLER, H.S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4ª Edição, LTC, 2013.

FOUST, A. S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das operações unitárias**. 2ª Edição, LTC, 1982, 670 p.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2ª Edição, Academic Press Inc. LTD, 1982, 382 p.

HERNANDEZ-MALDONADO, A. J.; QI, G.; YANG, R. T. Desulfurization of commercial fuels by  $\pi$ -complexation: Monolayer CuCl/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, 212-218, 2005.

HIROSE, K.; BRODHOLT, J.; LAY, T.; YUEN, D. **Post-perovskite- the last mantle phase transition**. 1ª Edição, John Wiley, 2007.

KAO, C.F.; JENG, C.L. Preparation and characterisation of lanthanum nickel strontium oxides by combined coprecipitation and molten salt reactions. **Ceramics International**, v. 26, 237-243, 2000.

KIM, K.T.; KIM, G.H.; WOO, J.C.; KIM, C.I. Characteristics of Nickel-doped Zinc Oxide thin films prepared by sol–gel method. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, 5650–5653, 2008.

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

LIU, X.; WANG J.; LI, Q.; JIANG, S.; ZHANG, T.; JI, S. Synthesis of rare earth metal-organic frameworks (Ln-MOFs) and their properties of adsorption desulfurization. **Journal of rare earths**, v. 32, 189, 2014.

LUZ, Adriana D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos btx multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Tese de doutorado. Florianópolis, SC: UFSC, 2012.

MA, X.; VELU, S.; KIM, J. H.; SONG, C. Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, 137-147, 2005.

MARTINELLI, D.M.H.; MELO, D.M.A.; PEDROSA, A.M.G; MARTINELLI, A.G.; MELO, M.A.F.; BATISTA, M.K.S.; BITENCOURT, R.C. Use of Perovskite-Type Lanthanum Nickelate Synthesized by the Polymeric Precursor Method in the Steam Reforming Reaction of Methane. **Materials Sciences and Applications**, v. 3, 363-368, 2012.

MATOS, M.G.N; DINIZ, V.G.; ABREU, C.A.M.; KNOECHELMANN, A.; SILVA, V.L. Bioadsorption and ion exchange of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  solutions with algae. **Adsorption**, v.15, 75-80, 2009.

McCABE, W.L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. India: MacGraw-Hill, 2005. 1152 p. ISBN-13 978-0071247108.

MELO JÚNIOR, A. S. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron**. Tese de Doutorado, Campinas, SP: Unicamp, 2007.

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

OLIVEIRA, F.S.; PIMENTEL, P.M.; OLIVEIRA, R.M.P.B; MELO, D.M.A.; MELO, M.A.F. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthesized using gelatin as organic precursor. **Materials Letters**, v. 64, 2700–2703, 2010.



PAMPLONA, N. **Nova gasolina está longe dos padrões internacionais**. Brasil Economico. Disponível em: < [http://brasileconomico.ig.com.br/ultimas-noticias/nova-gasolina-esta-longe-dos-padroes-internacionais\\_138112.html#>](http://brasileconomico.ig.com.br/ultimas-noticias/nova-gasolina-esta-longe-dos-padroes-internacionais_138112.html#>) Acessado em: Julho de 2014.

PECHINI, M.P.; U.S. Patent 3.330.697, **1967**.

PERUZZO, Lucile C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Dissertação de mestrado. Florianópolis, SC: UFSC. 2003.

PETROBRAS. **Gasolina**. 2015. Disponível em: < <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/gasolina/>> Acesso em: Agosto de 2015.

POLING, B. E., J. M. PRAUSNITZ, E J. P. O'CONNELL. **The Properties of Gases and Liquids**. 5 th. New York: McGraw-Hill, 2007, 768 p.

RIBEIRO, J. P. ; BORGES, F. M. M.; PIMENTEL, P. M.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MELO, D. M. A.; BICUDO, T. C. Síntese e estudo microestrutural de perovsquitas tipo  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MO}_3$  (M: Co e Mn) para aplicação em catálise automotiva. **Cerâmica**, v. 57, 348-351, 2011.

RODRIGUES, A. K. O.; RAMOS, J. E. T.; CAVALCANTE JR., C. L.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; AZEVEDO, D.C.S. Pd-loaded mesoporous silica as a robust adsorbent in adsorption/desorption desulfurization cycles. **Fuel**, v. 126, 96-103, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley and Sons, 1984, 378 p.

SANTOS, J. C.; PEDROSA, A.M.G.; MESQUITA, M. E. Síntese da perovsqita do tipo  $\text{LaNiO}_3$  através do método dos precursores quelantes usando edta: otimização do teor de agente quelante. **Química Nova**, v. 8, 1339-1342, 2011.

SCHMAL, Martin. **Catálise heterogênea**. Sinergia Editora, 2011, 376 p.

SHAFEEYAN, M.S.; DAUD, W.M.A.W.; SHAMIRI, A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical engineering research and design**, v. 92, 961–988, 2014.

SHI, Y.; YANG, X.; TIAN, F.; JIA, C.; CHEN, Y. Effects of toluene on thiophene adsorption over NaY and Ce(IV)Y zeolites. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, 421-425, 2012.

SILVA, G.R.O.; SANTOS, J.C.; MARTINELLI, D.M.H.; PEDROSA, A.M.G.; SOUZA, M.J.B.; MELO, D.M.A. Synthesis and Characterization of  $\text{LaNi}_{(x)}\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_3$  Perovskites via Complex Precursor Methods. **Materials Sciences and Applications**, v. 1, 39-45, 2010.

SILVA, J. P. F. F. **Caracterização de compostos aromáticos em gasolina comercial**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: UERJ, 2009.

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

SOUZA, C. D. R.; SILVA, S. D.; SILVA, MARCELINO A. V.; D'AGOSTO, M. A.; BARBOZA, A. P. Inventory of conventional air pollutants emissions from road transportation for the state of Rio de Janeiro. **Energy Police**, v. 53, 125-135, 2013.

SUBHAN, F.; LIU, B.S.; ZHANG, Q.L.; WANG, W.S. Production of ultra-low-sulfur gasoline: An equilibrium and kinetic analysis on adsorption of sulfur compounds over Ni/MMS sorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239–240, 370–380, 2012.

SUN, G.; XU, X. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 36, 808-812, 1997.

TANABE, E. Y.; ASSAF, E. M. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. **Química Nova**, v. 32, 1129-1133, 2009.

TAHERI, Z.; SEYED-MATIN, N.; SAFEKORDI, A.A.; NAZARI, K.; ZARRIN PASHNE, S.Z. A comparative kinetic study on the oxidative coupling of methane over LSCF perovskite-type catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 354, 143–152, 2009.

TIAN, F.; FU, Z.; ZHANG, H.; ZHANG, J.; CHEN, Y.; JIA, C. Thiophene adsorption onto metal–organic framework HKUST-1 in the presence of toluene and cyclohexene. **Fuel**, v. 158, 200-206, 2015.

TIEN, Chi. **Adsorption calculations and modeling**. Butterworth-Heinemann, 1930, 244 p.

VASALA, S.; KARPPINEN, M. A2B'B'O6 perovskites: A review. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 43, 1-36, 2015.

WANG, J.; FANG X; XIE, W.; MEI, Z.; ZHANG, Q.; CAI, J.; CAI, W. The enhanced adsorption of dibenzothiophene onto cerium/nickel-exchanged zeolite Y. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, 538-543, 2009.

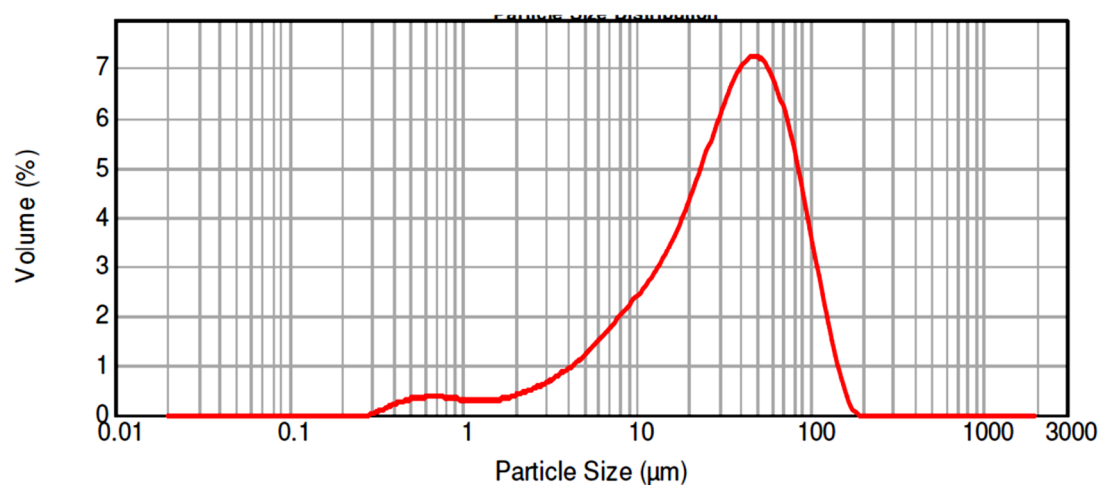
WANG, L.; SUN, B. YANG, F. H.; YANG, R. T. Effects of aromatics on desulfurization of liquid fuel by  $\pi$ -complexation and carbon adsorbents. **Chemical Engineering Science**, v. 73, 208-217, 2012.

XUE, M.; CHITRAKAR, R.; SAKANE, K; HIROTSU, T.; OOI, K.; YOSHIMURA, Y.; FENG, Q.; SUMIDA, N. Selective adsorption of thiophene and 1-benzothiophene on metal-ion-exchanged zeolites in organic medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 285, 487–492, 2005.

ZAMBONI, A.; VISCONDI, G.; CUNHA, K. B. **1º Diagnóstico da rede de monitoramento da qualidade do ar no Brasil. Instituto de Energia e Meio Ambiente**. 2014. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Diagnostico\\_Rede\\_de\\_Monitoramento\\_da\\_Qualidade\\_do\\_Ar.pdf](http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Diagnostico_Rede_de_Monitoramento_da_Qualidade_do_Ar.pdf)>. Acesso em: Setembro de 2014.

ZHANG, Z. Y.; SHI, T.B.; JIA, C.Z.; JI, W.J.; CHEN, Y.; HE, M.Y. Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 82, 1-10, 2008.

## **APÊNDICES**

**APÊNDICE A** – Distribuição do tamanho de partículas.**Figura 33** – Distribuição do tamanho de partículas para o adsorvente  $\text{SrNiO}_3$ .

**APÊNDICE B** – Isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K dos adsorventes preparados.

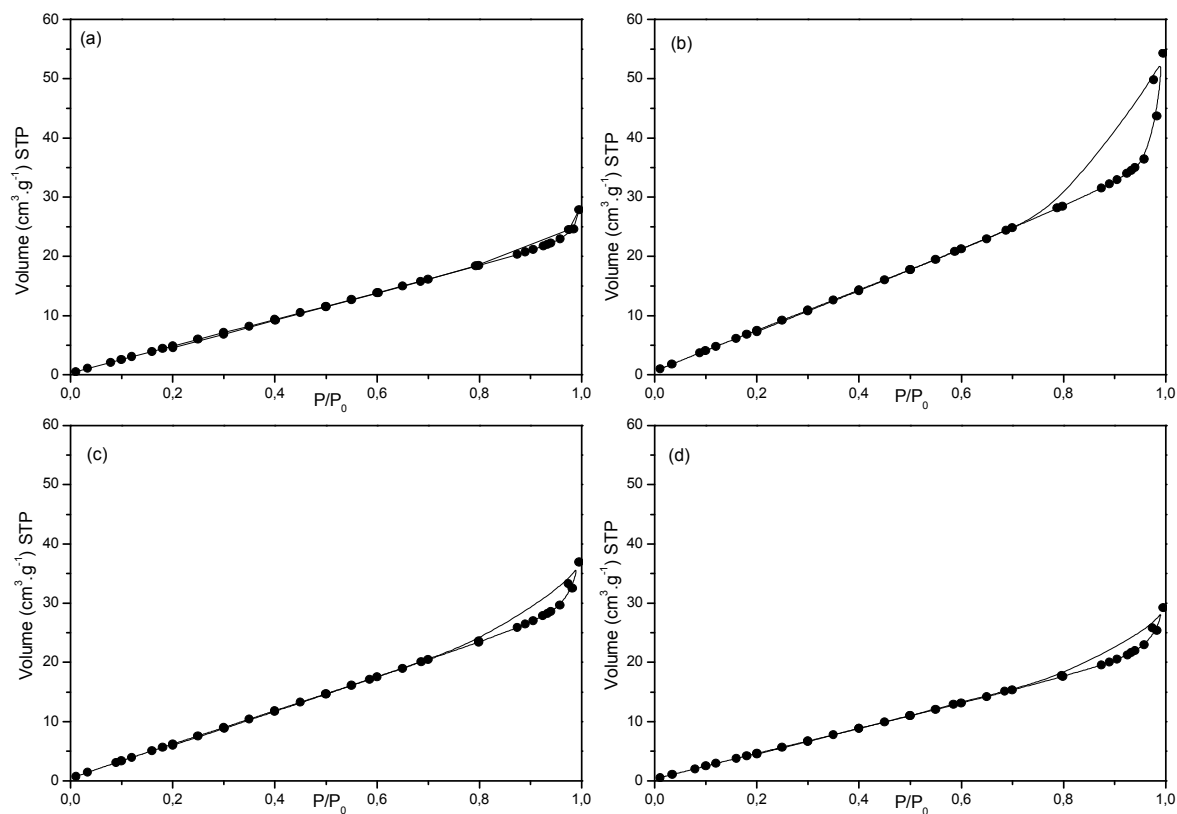


Figura 34 – Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K dos adsorventes (a)  $\text{LaNiO}_3$ ; (b)  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{NiO}_3$ ; (c)  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{NiO}_3$  e (d)  $\text{SrNiO}_3$ .

**APÊNDICE C** – Resultados experimentais do estudo da concentração de adsorvente.

**Tabela 11** – Relação da capacidade de adsorção para cada adsorvente sintetizado em função da dose de adsorvente.  $C_0 = 200$  ppmS;  $V = 0,04$  L.

Dose de adsorvente (mg.L <sup>-1</sup> )	Capacidade adsortiva (mmolS.g <sup>-1</sup> )			
	LaNiO <sub>3</sub>	La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> NiO <sub>3</sub>	La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> NiO <sub>3</sub>	SrNiO <sub>3</sub>
0,2	0,195	0,084	0,092	0,237
0,3	0,126	0,058	0,069	0,156
0,4	0,086	0,064	0,091	0,122
0,5	0,072	0,053	0,061	0,095

**APÊNDICE D** – Resultados experimentais do estudo da cinética de adsorção.

**Tabela 12** - Dados dos ensaios para a cinética de adsorção do benzotiofeno em isooctano.  $C_0 = 200$  ppmS;  $V = 0,2$  L;  $m_{ads} = 1$  g.

Tempo (min)	Capacidade adsortiva (mmolS.g <sup>-1</sup> )			
	LaNiO <sub>3</sub>	La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> NiO <sub>3</sub>	La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> NiO <sub>3</sub>	SrNiO <sub>3</sub>
0	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,020	0,023	0,065	0,045
3	0,085	0,070	0,075	0,067
5	0,098	0,081	0,107	0,104
7	0,156	0,069	0,065	0,169
10	0,111	0,106	0,075	0,145
15	0,182	0,085	0,079	0,133
20	0,192	0,073	0,130	0,201
25	0,168	0,111	0,128	0,235
30	0,166	0,099	0,124	0,241
60	0,187	0,085	0,106	0,206
90	0,163	0,104	0,136	0,215
120	0,168	0,092	0,133	0,219

**Tabela 13** - Dados dos ensaios para a cinética de adsorção do benzotiofeno em 35% de tolueno e 65% de isooctano.  $C_0 = 200$  ppmS;  $V = 0,2$  L;  $m_{ads} = 1$  g.

Tempo (min)	Capacidade adsortiva (mmolS.g <sup>-1</sup> )			
	LaNiO <sub>3</sub>	La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> NiO <sub>3</sub>	La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> NiO <sub>3</sub>	SrNiO <sub>3</sub>
0	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,000	0,044	0,038	0,027
3	0,034	0,087	0,034	0,097
5	0,025	0,072	0,039	0,074
7	0,072	0,071	0,040	0,102
10	0,059	0,072	0,013	0,061
15	0,115	0,085	0,031	0,020
20	0,072	0,083	0,026	0,132
25	0,058	0,056	0,045	0,085
30	0,049	0,085	0,039	0,053
60	0,071	0,057	0,045	0,105
90	0,055	0,094	0,045	0,086
120	0,079	0,077	0,082	0,131



**APÊNDICE E** – Resultados experimentais do estudo equilíbrio de adsorção.

**Tabela 14** – Dados dos ensaios para o equilíbrio de adsorção para o  $\text{LaNiO}_3$ .  $V = 0,04 \text{ L}$ ;  $m_{\text{ads}} = 0,2 \text{ g}$ ;  $t = 2 \text{ h}$ .

Sem tolueno		Com tolueno	
$C_e$ (mmolS.L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmolS.g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmolS.L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmolS.g <sup>-1</sup> )
0	0	0,000	0,000
1,258	0,006	1,669	0,035
1,865	0,032	2,011	0,036
2,820	0,043	3,501	0,036
4,698	0,072	4,055	0,026
5,647	0,140	5,703	0,058
7,051	0,230	7,007	0,081
8,398	0,249	9,102	0,163

**Tabela 15** – Dados dos ensaios para o equilíbrio de adsorção para o  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ .  $V = 0,04 \text{ L}$ ;  $m_{\text{ads}} = 0,2 \text{ g}$ ;  $t = 2 \text{ h}$ .

Sem tolueno		Com tolueno	
$C_e$ (mmolS.L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmolS.g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmolS.L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmolS.g <sup>-1</sup> )
0	0	0,000	0,000
1,180	0,017	1,696	0,032
1,918	0,025	1,918	0,048
2,569	0,077	3,387	0,052
4,707	0,071	3,815	0,055
5,690	0,134	5,531	0,082
7,759	0,132	6,717	0,121
8,335	0,178	8,532	0,151

**Tabela 16** – Dados dos ensaios para o equilíbrio de adsorção para o  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{NiO}_3$ .  $V = 0,04$  L;  $m_{\text{ads}} = 0,2$  g;  $t = 2$  h.

Sem tolueno		Com tolueno	
$C_e$ (mmolS.L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmolS.g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmolS.L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmolS.g <sup>-1</sup> )
0	0	0,000	0,000
1,108	0,027	1,665	0,036
1,883	0,030	1,968	0,042
2,619	0,071	3,418	0,048
4,777	0,062	3,896	0,044
5,709	0,132	5,482	0,088
6,979	0,240	6,878	0,099
8,420	0,246	8,762	0,209

**Tabela 17** – Dados dos ensaios para o equilíbrio de adsorção para o  $\text{SrNiO}_3$ .  $V = 0,04$  L;  $m_{\text{ads}} = 0,2$  g;  $t = 2$  h.

Sem tolueno		Com tolueno	
$C_e$ (mmolS.L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmolS.g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmolS.L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmolS.g <sup>-1</sup> )
0	0	0,000	0,000
1,255	0,006	1,685	0,033
1,902	0,027	1,902	0,051
2,871	0,036	3,333	0,060
4,516	0,098	3,848	0,051
5,487	0,162	5,467	0,090
7,329	0,192	6,865	0,100
8,342	0,257	8,721	0,215

**APÊNDICE F** – Ajuste dos modelos de equilíbrio de adsorção.

**Tabela 18** - Valores dos parâmetros de equilíbrios das isotermas de adsorção para o benzotiofeno. Solvente: iso-octano.

	<b>LaNiO<sub>3</sub></b>	<b>La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>NiO<sub>3</sub></b>	<b>La<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>NiO<sub>3</sub></b>	<b>SrNiO<sub>4</sub></b>
<b>Langmuir</b>				
q <sub>max</sub>	6,2405	1012,8	774,87	<b>841,53</b>
K <sub>L</sub>	0,0032	2,65E-5	3,50E-5	<b>3,20E-5</b>
R <sup>2</sup>	0,8984	0,8734	0,8469	<b>0,9117</b>
<b>Freundlich</b>				
n <sub>F</sub>	1,0107	0,5943	0,6510	<b>0,6584</b>
K <sub>F</sub>	0,0202	0,0074	0,0098	<b>0,0104</b>
R <sup>2</sup>	0,8983	0,9623	0,8998	<b>0,9755</b>
<b>Langmuir-Freundlich</b>				
q <sub>max</sub>	0,2863	0,2051	0,3622	<b>0,4824</b>
K <sub>LF</sub>	0,0089	0,0052	0,0018	<b>0,0103</b>
m	1,0775	2,3946	1,5855	<b>2,1805</b>
R <sup>2</sup>	0,9572	0,9590	0,9244	<b>0,9795</b>

**Tabela 19** - Valores dos parâmetros de equilíbrios das isotermas de adsorção para o tolueno. Solvente: iso-octano.

	<b>LaNiO<sub>3</sub></b>	<b>La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>NiO<sub>3</sub></b>	<b>La<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>NiO<sub>3</sub></b>	<b>SrNiO<sub>4</sub></b>
<b>Langmuir</b>				
q <sub>max</sub>	107,810	108,037	134,425	<b>156,909</b>
K <sub>L</sub>	0,2711	0,2380	0,2388	<b>0,2245</b>
R <sup>2</sup>	0,4672	0,5974	0,5064	<b>0,5812</b>
<b>Freundlich</b>				
n <sub>F</sub>	0,6805	0,5999	0,5999	<b>0,2655</b>
K <sub>F</sub>	0,3950	0,2864	0,3205	<b>0,2212</b>
R <sup>2</sup>	0,9068	0,9011	0,8167	<b>0,9267</b>
<b>Langmuir-Freundlich</b>				
q <sub>max</sub>	17627	11169	21632	<b>17403</b>
K <sub>LF</sub>	9,05E-5	1,74E-4	3,27E-4	<b>1,404E-5</b>
m	3,7087	3,9500	3,1670	<b>3,77</b>
R <sup>2</sup>	0,9637	0,9046	0,8499	<b>0,9307</b>

**APÊNDICE G** – Resultados experimentais para os estudo em leito fixo.

**Tabela 20** – Dados das curvas de ruptura para o benzotiofeno usando o isooctano como solvente.  $C_0 = 50$  ppmS.

Q = 1,5 mL.min <sup>-1</sup>		Q = 2,0 mL.min <sup>-1</sup>		Q = 2,5 mL.min <sup>-1</sup>	
Tempo (min)	C/C <sub>0</sub>	Tempo (min)	C/C <sub>0</sub>	Tempo (min)	C/C <sub>0</sub>
0	0,000	0	0,000	0	0,000
1	0,000	1	0,000	1	0,000
2	0,000	2	0,000	2	0,000
3	0,000	3	0,000	3	0,000
4	0,000	4	0,000	4	0,121
5	0,000	5	0,000	5	0,597
6	0,000	6	0,000	6	0,623
7	0,000	7	0,130	7	0,807
8	0,000	8	0,379	8	0,950
9	0,000	9	0,528	9	0,888
10	0,235	10	0,568	10	0,902
12	0,292	12	0,892	12	0,990
14	0,454	14	0,827	15	1,000
16	0,595	16	0,889	17	1,000
20	0,762	18	0,880	19	1,000
25	0,809	20	0,961	21	1,000
30	0,887	24	0,883	25	1,000
40	1,000	34	1,000	30	1,000
50	0,882	50	1,000	40	1,000
60	0,882	60	1,000	60	1,000

**Tabela 21** – Dados das curvas de ruptura para o benzotiofeno usando 35% de tolueno e 65% de isooctano como solvente.  $C_0 = 50$  ppmS.

Q = 1,5 mL.min <sup>-1</sup>		Q = 2,0 mL.min <sup>-1</sup>		Q = 2,5 mL.min <sup>-1</sup>	
Tempo (min)	C/C <sub>0</sub>	Tempo (min)	C/C <sub>0</sub>	Tempo (min)	C/C <sub>0</sub>
0	0,000	0	0,000	0	0,000
1	0,000	1	0,000	1	0,000
2	0,000	2	0,000	2	0,000
3	0,000	3	0,000	3	0,000
4	0,000	4	0,000	4	0,000
5	0,000	5	0,000	5	0,177
6	0,000	6	0,150	6	0,344
7	0,000	7	0,566	7	0,605
8	0,000	8	0,943	8	0,642
9	0,000	9	1,000	9	0,906
10	0,000	10	0,916	10	0,991
12	0,171	12	0,965	12	0,941
14	0,539	14	0,944	14	0,936
16	0,795	16	1,000	16	1,000
20	0,827	20	1,000	20	0,923
22	1,000	22	1,000	22	1,000
25	0,933	25	1,000	25	1,000
30	0,889	30	1,000	30	1,000
35	0,865	35	1,000	35	1,000
40	1,000	40	1,000	40	0,000

**Tabela 22** – Dados das curvas de ruptura para o benzotiofeno usando o isooctano como solvente.  $Q = 1,5 \text{ mL.min}^{-1}$ .

$C_0 = 50 \text{ ppmS}$		$C_0 = 100 \text{ ppmS}$		$C_0 = 200 \text{ ppmS}$	
Tempo (min)	$C/C_0$	Tempo (min)	$C/C_0$	Tempo (min)	$C/C_0$
0	0,000	0	0,000	0	0,000
1	0,000	1	0,000	1	0,000
2	0,000	2	0,000	2	0,000
3	0,000	3	0,000	3	0,000
4	0,000	4	0,000	4	0,000
5	0,000	5	0,000	5	0,000
6	0,000	6	0,000	6	0,000
7	0,000	7	0,000	7	0,000
8	0,000	8	0,000	8	0,287
9	0,000	9	0,068	9	0,666
10	0,235	10	0,432	10	0,810
12	0,292	12	0,508	11	0,847
14	0,454	14	0,828	12	0,872
16	0,595	16	0,853	14	0,853
20	0,762	20	0,891	16	1,000
25	0,809	22	1,000	18	0,926
30	0,887	26	0,878	20	0,861
40	1,000	30	0,912	22	1,000
50	0,882	35	0,948	26	1,000
60	0,882	40	1,000	30	1,000

**Tabela 23** – Dados das curvas de ruptura para o benzotiofeno usando 35% de tolueno e 65% de isooctano como solvente.  $Q = 1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

$C_0 = 50 \text{ ppmS}$		$C_0 = 100 \text{ ppmS}$		$C_0 = 200 \text{ ppmS}$	
Tempo (min)	$C/C_0$	Tempo (min)	$C/C_0$	Tempo (min)	$C/C_0$
0	0,000	0	0,000	0	0,000
1	0,000	1	0,000	1	0,000
2	0,000	2	0,000	2	0,000
3	0,000	3	0,000	3	0,000
4	0,000	4	0,000	4	0,000
5	0,000	5	0,000	5	0,000
6	0,000	6	0,000	6	0,000
7	0,000	7	0,000	7	0,000
8	0,000	8	0,026	8	0,025
9	0,000	9	0,207	9	0,239
10	0,000	10	0,586	10	0,789
12	0,171	12	0,607	12	0,975
14	0,539	14	0,719	14	1,000
16	0,795	16	0,881	16	0,891
20	0,827	20	0,924	18	0,976
22	1,000	22	0,967	20	0,951
26	0,933	26	1,000	24	1,000
30	0,889	30	0,918	30	1,000
35	0,865	35	1,000	35	1,000
40	1,000	40	0,821	40	1,000



**Tabela 24** – Dados das curvas de ruptura benzotiofeno usando 35% de tolueno e 65% de isooctano como solvente para o teste de regeneração do leito.  $Q = 2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $C_0 = 50 \text{ ppmS}$ .

1º ciclo				2º ciclo			
Adsorção		Dessorção		Adsorção		Dessorção	
Tempo (min)	$C/C_0$	Tempo (min)	$C/C_0$	Tempo (min)	$C/C_0$	Tempo (min)	$C/C_0$
0	0,000	0	0,785	1	0,000	0	0,798
1	0,000	1	0,759	2	0,000	1	0,839
2	0,000	2	0,939	3	0,000	2	0,872
3	0,000	3	0,970	4	0,000	3	1,000
4	0,000	4	1,000	5	0,283	4	0,718
5	0,000	5	0,862	6	0,696	5	0,421
6	0,150	6	0,385	7	0,806	6	0,070
7	0,566	8	0,109	8	0,950	8	0,000
8	0,943	10	0,062	9	0,982	10	0,000
9	1,000	12	0,000	10	1,000	12	0,000
10	0,916	14	0,000	14	0,889	14	0,000
12	0,965	16	0,000	16	1,000	16	0,000
14	0,944	20	0,000	20	1,000	20	0,000
16	1,000	25	0,000	25	1,000	25	0,000
20	1,000	30	0,000	30	1,000	30	0,000
22	1,000	40	0,000	40	1,000	40	0,000
26	1,000	50	0,000	50	1,000	50	0,000
30	1,000	60	0,000	60	1,000	60	0,000