

**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**



Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Luciana Souza da Silva

**Comportamento de contaminantes sulfurados e nitrogenados encontrados  
em carga real de diesel em estudos de adsorção em leito fixo**

Rio de Janeiro

2012

Luciana Souza da Silva

**Comportamento de contaminantes sulfurados e nitrogenados encontrados em  
carga real de diesel em estudos de adsorção em leito fixo**



..., como  
atenção do  
ma de Pós-  
Química,  
do Rio de  
concentração:  
leo e Meio

C

Rio de Janeiro  
2012

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

S586 Silva, Luciana Souza da

Comportamento de contaminantes sulfurados e nitrogenados encontrados em carga real de diesel em estudos de adsorção em leito fixo. / Luciana Souza Silva. – 2012.

119 f.

Orientador: Marco Antonio Gaya de Figueiredo

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Cromatografia de gás - Teses. 2. Dessulfurização – Teses. 3. Adsorção – Teses I. Figueiredo, Marco Antonio Gaya de II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 545.544.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

---

Assinatura

---

Data

Luciana Souza da Silva

**Comportamento de contaminantes sulfurados e nitrogenados encontrados em  
carga real de diesel em estudos de adsorção em leito fixo**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 14 de dezembro de 2012.

Orientador:

Prof. Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo  
Instituto de Química - UERJ

Banca Examinadora:

---

Profa. Dra. Claudia de Oliveira Veloso  
Instituto de Química - UERJ

---

Profa. Dra. Lúcia Regina Raddi de Araújo  
Instituto de Química - UERJ

---

Dra. Sandra Shirley Ximeno Chiaro  
CENPES - PETROBRÁS

Rio de Janeiro

2012

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Juvenal (*in memoriam*) e Thereza, ao meu marido, Willians, e ao meu filho, Pedro, pelo incentivo e compreensão.

## RESUMO

Silva, Luciana Souza da. *Comportamento de contaminantes sulfurados e nitrogenados encontrados em carga real de diesel em estudos de adsorção em leito fixo*. 2012. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

A presença de contaminantes sulfurados e nitrogenados em derivados de petróleo ocasionam tanto problemas ambientais, devido à formação de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, quanto problemas operacionais nas refinarias devido à corrosão em equipamentos e inibição de catalisadores em unidades de hidrotreatamento. A adsorção seletiva é um processo que vem sendo amplamente estudado na remoção desses contaminantes em correntes petroquímicas, seja como uma alternativa para a essulfurização/desnitrogenação, podendo também ser utilizada para uma remoção parcial desses contaminantes como um pré-tratamento para o processo de hidrotreatamento, tornando o processo menos severo e com menor custo. O presente trabalho avaliou o comportamento de contaminantes sulfurados e nitrogenados em testes de leito fixo realizados na seleção de adsorventes comerciais. Para o estudo de adsorção, uma carga de diesel foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas a fim de que as famílias de contaminantes presentes nas cargas de diesel fossem identificadas. As cargas foram pré-tratadas com extração em fase sólida utilizando alumina neutra com separação de três frações distintas, em hexano, rica em hidrocarbonetos, em clorofórmio, rica em sulfurados e em clorofórmio/metanol, rica em nitrogenados. Este pré-tratamento permite a identificação dos contaminantes sem a interferência dos hidrocarbonetos presentes nas cargas. Foram identificados anilinas, indóis, carbazóis, quinolinas, benzotiofenos e dibenzotiofenos, e fenóis. Foi possível observar também que a carga possui um elevado teor de hidrocarbonetos poliaromáticos, tais como naftalenos. Após a caracterização da carga, o comportamento das famílias de compostos nitrogenados, sulfurados e aromáticos durante o processo de adsorção em diferentes adsorventes comerciais: duas argilas (Argila A e B) e uma sílica. O estudo mostrou que os compostos nitrogenados presentes na carga de diesel, anilinas e quinolinas, foram seletivamente removidos e também os nitrogenados neutros, indóis e carbazóis, porém em menor quantidade. Os compostos sulfurados, benzotiofenos e dibenzotiofenos, apresentaram pouca afinidade com os adsorventes.

Palavras-chave: Dessulfurização. Desnitrogenação. Adsorção. Diesel. Cromatografia gasosa.

## ABSTRACT

Silva, Luciana Souza da. *Behavior of sulfur and nitrogen contaminants found in real diesel feed in adsorptions studies in fixed bed*. 2012. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

The presence of sulfur and nitrogen contaminants in petroleum causes environmental problems due to the formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub>, operational problems due to refinery equipment corrosion and poisoning of catalysts in hydrotreating units. The selective adsorption is a process which has been widely studied on removal of contaminants in petrochemical streams, either as an alternative to desulfurization / denitrogenation, which can also be used for partial removal of these contaminants as a pretreatment process for hydrotreating, making the process less severe and less costly. This study evaluated the behavior of these contaminants in tests carried out in a fixed bed tests for the selection of commercial adsorbents aiming at selective removal in a diesel feed. For the adsorption study, the diesel feed was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in which families of contaminants were identified. The diesel sample were pretreated with solid phase extraction using neutral alumina with separation of three distinct fractions, hexane, rich in hydrocarbons, chloroform, rich in sulfur and chloroform / methanol rich in nitrogen. This pretreatment allows identification of contaminants without interference from hydrocarbons present in the diesel feed. Anilines, indoles, carbazoles, quinolines, benzothiophenes, dibenzothiophenes and phenols were identified. It was possible to observe that the diesel sample has a high content of polyaromatic hydrocarbons such as naphthalenes. After the characterization of the diesel sample, the behavior of families of nitrogen compounds, and aromatic sulfur compounds during the process of adsorption on different commercial adsorbents: two clays (Clay A and B) and one silica were studied. The study showed that the nitrogen compounds in diesel sample, anilines and quinolines were selectively removed and also the neutral nitrogen compounds, indoles and carbazoles, but at a lower quantity. The sulfur compounds, benzothiophenes and dibenzothiophenes didn't show affinity for the adsorbents used.

Keywords: Desulfurization. Denitrogenation. Adsorption. Diesel. Gas chromatography.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Compostos de enxofre analisados pelo método ASTM D 5623.....	29
Figura 2-	Compostos de enxofre encontrados em querosene de aviação.....	29
Figura 3-	Distribuição de sulfurados de amostras de nafta de fontes não convencionais e nafta de petróleo.....	30
Figura 4-	Esquema Geral do sistema GC x GC.....	31
Figura 5-	Diagramas de contorno.....	32
Figura 6-	Separação em grupos de hidrocarbonetos utilizando GC x GC em uma amostra de diesel. As bandas de alquil benzenos com 13 átomos de carbono (C13), com 14 átomos de carbono (C14) e com 15 átomos de carbono (C15) são destacadas.....	33
Figura 7-	Análise detalhada de óleo leve de reciclo com modulador diferencial de fluxo.....	34
Figura 8-	Análise de sulfurados por GC x GC-SCD.....	35
Figura 9-	Análise de nitrogenados por GC x GC-NCD em derivado de carvão	36
Figura 10-	Curvas de ruptura de naftaleno, 1-MN (1-metil-naftaleno), DBT, DMDBT, indol e quinolina em alumina ativada estudado por Kim et al.(2006).....	37
Figura 11-	Curvas de ruptura de naftaleno, 1-MN (1-metil-naftaleno), DBT, DMDBT, indol e quinolina em carvão ativado estudado por Kim et al.(2006).....	37
Figura 12-	Curvas de ruptura de naftaleno, 1-MN (1-metil-naftaleno), DBT, DMDBT, indol e quinolina no adsorvente NiO/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> estudado por Kim et al.(2006).....	38
Figura 13-	Capacidades de adsorção para aluminas.....	39
Figura 14-	Capacidades de adsorção para carvões ativados.....	40
Figura 15-	Curvas de ruptura de diferentes compostos em carvão ativado (AC3).....	40
Figura 16-	Curvas de ruptura de diferentes compostos em carvão ativado	



	(AC4).....	41
Figura 17-	Efeito do tempo de contato na remoção de enxofre em alumina para diferentes concentrações iniciais de enxofre (C0).....	42
Figura 18-	Isotermas de adsorção para DBT, BT e 4,6-DMDBT para o adsorvente C300.....	43
Figura 19-	Cromatograma de diesel comercial por GC-PFPD.....	45
Figura 20-	Capacidades de adsorção de enxofre em carvões em diferentes concentrações de aromáticos em carga modelo de diesel e em diesel comercial.....	45
Figura 21-	Curvas de ruptura para DBT, naftaleno e benzeno. A carga continha 52 ppm de enxofre como DBT, 700 ppm de naftaleno e 20% vol de benzeno.....	46
Figura 22-	Quantidade adsorvida de dibenzotiofeno (%).....	47
Figura 23-	Quantidade adsorvida de benzotiofeno (%).....	47
Figura 24-	Cromatogramas de compostos de enxofre em diesel: (a) inicial e (b) amostra tratada.....	48
Figura 25-	Adsorção de DBT utilizando fibra de carvão ativado em diferentes solventes.....	49
Figura 26-	Adsorção de DBT utilizando carvão ativado granular em diferentes solventes.....	49
Figura 27-	Cromatogramas de GC-MS da curva de ruptura de diferentes DBTs durante a dessulfurização de gasóleo a 850 ppm de enxofre usando adsorvente Ni/NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	50
Figura 28-	Cromatogramas de GC-MS da curva de ruptura de diferentes BTs durante a dessulfurização de gasóleo a 850 ppm de enxofre usando adsorvente Ni/NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	51
Figura 29-	Unidade de bancada utilizada nos testes de leito fixo. Fotografia e esquema da unidade. TI – indicador de temperatura; TIC – indicador e controlador de temperatura; MP – módulo de potência....	56
Figura 30-	Aparelhagem de extração em fase sólida.....	57
Figura 31-	Cromatograma de íons totais da carga de diesel.....	62
Figura 32-	Cromatograma dos íons característicos de alquilbenzenos (91, 105, 119, 133 m/z) e parafinas (43, 57 m/z) na carga de diesel.....	62

Figura 33-	Cromatograma dos íons característicos de alquilnaftalenos (128, 142, 156, 170 m/z) e parafinas (43, 57 m/z) na carga de diesel.....	63
Figura 34-	Cromatograma dos íons característicos de alquildibenzotiofenos (184, 198, 212, 226 m/z) na carga de diesel.....	65
Figura 35-	Cromatograma 2D da carga de diesel.....	66
Figura 36-	Esquema de extração em fase sólida.....	67
Figura 37-	Cromatograma da mistura de padrões. 1-benzotiofeno; 2-quinolina; 3-1-metilnaftaleno; 4-hexadecano; 5-dibenzotiofeno; 6-carbazol.....	67
Figura 38-	Cromatograma da Fração 1 do teste de extração em fase sólida com padrões. 4-hexadecano.....	68
Figura 39-	Cromatograma da Fração 2 do teste de extração em fase sólida com padrões. 1-benzotiofeno; 3-1-metilnaftaleno; 5-dibenzotiofeno.....	68
Figura 40-	Cromatograma da Fração 3 do teste de extração em fase sólida com padrões. 2-quinolina; 6-carbazol.....	69
Figura 41-	Cromatograma de íons totais da Fração 1 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	70
Figura 42-	Cromatograma dos íons característicos de alquilbenzenos (91, 105, 119, 133 m/z) e parafinas (43, 57 m/z) da Fração 1 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	71
Figura 43-	Cromatograma dos íons característicos de alquilnaftalenos (128,142, 156 m/z) e parafinas (43, 57 m/z) da Fração 1 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	71
Figura 44-	Cromatograma de íons totais da Fração 2 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	72
Figura 45-	Cromatograma dos íons característicos de benzotiofenos (134,148,162,176 m/z) da Fração 2 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	73
Figura 46-	Cromatograma dos íons característicos de alquildibenzotiofenos (184, 198, 212, 226 m/z) da Fração 2 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	74
Figura 47-	Cromatograma dos íons característicos de alquilnaftalenos (128, 142, 156, 170 m/z) da Fração 2 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	75

Figura 48-	Cromatograma dos íons característicos de alquilbenzenos (91, 105, 119, 133 m/z) da Fração 2 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	75
Figura 49-	Comparação do espectro de massas do benzotiofeno, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).....	76
Figura 50-	Comparação do espectro de massas do dibenzotiofeno, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).....	76
Figura 51-	Cromatograma de íons totais da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	77
Figura 52-	Cromatograma dos íons característicos de anilinas (93, 107, 121, 135 m/z) da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	78
Figura 53-	Cromatograma dos íons característicos de quinolinas (129, 143, 157, 171 m/z) da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	79
Figura 54-	Cromatograma dos íons característicos de indóis (117, 131, 145, 159 m/z) da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	80
Figura 55-	Cromatograma dos íons característicos de carbazóis (167, 181, 195, 209 m/z) da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	81
Figura 56-	Comparação do espectro de massas da anilina, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).....	82
Figura 57-	Comparação do espectro de massas da quinolina, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).....	83
Figura 58-	Comparação do espectro de massas do indol, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).....	83
Figura 59-	Comparação do espectro de massas do carbazol, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).....	84
Figura 60-	Cromatograma dos íons característicos de alquilfenóis (94, 108, 122, 136 m/z) da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.....	85
Figura 61-	Comparação do espectro de massas do fenol, na carga de diesel (a) e	

	padrão NIST (b).....	86
Figura 62-	Curva de ruptura para enxofre total em diferentes adsorventes.....	90
Figura 63-	Curva de ruptura para nitrogênio total em diferentes adsorventes.....	90
Figura 64-	Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. BT- benzotiofeno; C1 BT - benzotiofeno monoalquilado; C2 BT - benzotiofeno dialquilado ; C3 BT - benzotiofeno trialquilado.....	92
Figura 65-	Variação da composição da carga de diesel durante adsorção argila Tonsil CO Jet. DBT- dibenzotiofeno; C1 DBT - dibenzotiofeno monoalquilado; C2 DBT - dibenzotiofeno dialquilado ; C3 DBT - dibenzotiofeno trialquilado.....	93
Figura 66-	Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. ANI - anilina ; C1 ANI - anilina monoalquilada; C2 ANI - anilina dialquilada ; C3 ANI - anilina trialquilada.....	94
Figura 67-	Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. QUI - quinolina ; C1 QUIN - quinolina monoalquilada; C2 QUIN - quinolina dialquilada ; C3 QUIN - quinolina trialquilada.....	94
Figura 68-	Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. IND - indol ; C1 IND - indol monoalquilado; C2 IND - indol dialquilado ; C3 IND - indol trialquilado.....	95
Figura 69-	Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. CARB - carbazol ; C1 CARB - carbazol monoalquilado; C2 CARB - carbazol dialquilado; C3 CARB - carbazol trialquilado.....	96
Figura 70-	Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. FEN - fenol ; C1 FEN - fenol monoalquilado; C2 FEN - fenol dialquilado ; C3 FEN - fenol trialquilado.....	97
Figura 71-	Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila F-24. BT- benzotiofeno; C1 BT - benzotiofeno monoalquilado; C2 BT - benzotiofeno dialquilado ; C3 BT - benzotiofeno trialquilado.....	98

Figura 72-	Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila F-24. DBT- dibenzotiofeno; C1 DBT - dibenzotiofeno monoalquilado; C2 DBT - dibenzotiofeno dialquilado; C3 DBT - dibenzotiofeno trialquilado.....	99
Figura 73-	Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila F-24. anilina; C1 ANI - anilina monoalquilada; C2 ANI - anilina dialquilada ; C3 ANI - anilina trialquilada. ....	100
Figura 74-	Variação da composição da carga de diesel na adsorção na argila F-24. QUI - quinolina ; C1 QUIN - quinolina monoalquilada; C2 QUIN - quinolina dialquilada; C3 QUIN - quinolina trialquilada.....	101
Figura 75-	Variação da composição da carga de diesel na adsorção na argila F-24. IND - indol; C1 IND - indol monoalquilado; C2 IND - indol dialquilado ; C3 IND - indol trialquilado.....	102
Figura 76-	Variação da composição da carga de diesel na adsorção na argila F-24. CARB - carbazol ; C1 CARB - carbazol monoalquilado; C2 CARB - carbazol dialquilado ; C3 CARB - carbazol trialquilado.	102
Figura 77-	Variação da composição da carga de diesel na adsorção na argila F-24. FEN - fenol; C1 FEN - fenol monoalquilado; C2 FEN - fenol dialquilado; C3 FEN - fenol trialquilado.....	103
Figura 78-	Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. BT- benzotiofeno; C1 BT - benzotiofeno monoalquilado; C2 BT - benzotiofeno dialquilado; C3 BT - benzotiofeno trialquilado.....	104
Figura 79-	Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. DBT- dibenzotiofeno; C1 DBT - dibenzotiofeno monoalquilado; C2 DBT - dibenzotiofeno dialquilado; C3 DBT - dibenzotiofeno trialquilado.....	105
Figura 80-	Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. ANI - anilina; C1 ANI - anilina monoalquilada; C2 ANI - anilina dialquilada; C3 ANI - anilina trialquilada.....	106
Figura 81-	Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. QUIN - quinolina; C1 QUIN - quinolina monoalquilada; C2 QUIN - quinolina dialquilada; C3 QUIN - quinolina trialquilada.....	106
Figura 82-	Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. IND - indol ; C1 IND - indol monoalquilado; C2 IND – indol	

	dialquilado ; C3 IND - indol trialquila.....	107
Figura 83-	Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. CARB - carbazol; C1 CARB - carbazol monoalquilado; C2 CARB - carbazol dialquilado; C3 CARB - carbazol trialquilado.....	108
Figura 84-	Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. FEN - fenol; C1 FEN - fenol monoalquilado; C2 FEN - fenol dialquilado; C3 FEN - fenol trialquilado.....	109
Figura 85-	Cromatograma em 2D do Produto Tratado com a argila Tonsil CO Jet.....	110
Figura 86-	Cromatograma em 2D do Produto Tratado com sílica.....	110
Figura 87-	Cromatograma em 2D do Produto Tratado com a argila F-24.....	110

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Metodologias ASTM de caracterização de derivados de petróleo por GC.....	24
Tabela 2-	Compostos aromáticos analisados pela ASTM D 5769.....	26
Tabela 3-	Propriedades texturais de amostras de carvão e suas performances na dessulfurização e denitrogenação.....	44
Tabela 4-	Propriedades da carga de diesel.....	53
Tabela 5-	Adsorventes comerciais utilizados.....	54
Tabela 6-	Solventes, reagentes e padrões utilizados.....	54
Tabela 7-	Condições cromatográficas A utilizadas nas Frações 1 e 2.....	58
Tabela 8-	Condições cromatográficas B utilizadas na Fração 3.....	58
Tabela 9-	Condições cromatográficas para GC x GC.....	59
Tabela 10-	Parâmetros estudados no desenvolvimento da metodologia GC x GC-FI.....	59
Tabela 11-	Características texturais dos adsorventes utilizados.....	60
Tabela 12-	Composição química dos adsorventes utilizados (% em massa)....	61
Tabela 13-	Íons característicos de compostos sulfurados e nitrogenados encontrados em diesel.....	64
Tabela 14-	Composição de hidrocarbonetos na carga de diesel.....	66
Tabela 15-	Recuperação dos padrões na extração em fase sólida.....	69
Tabela 16-	Compostos sulfurados e nitrogenados encontrados na carga de diesel.....	87
Tabela 17-	Compostos fenólicos encontrados na carga de diesel.....	88
Tabela 18-	Parâmetros dos testes em leito fixo.....	89
Tabela 19-	Teor de hidrocarbonetos dos produtos tratados nos processos de adsorção.....	111

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AED	Detector de emissão atômica (atomic emission detector)
BT	Benzotiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetil dibenzotiofeno
FID	Detector de ionização em chama (flame ionization detector)
FPD	Detector fotométrico de chama (flame photometric detector)
GC	Cromatografia gasosa (gas chromatography)
GC-FID	Cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização em chama (gas chromatography/ flame ionization detector)
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (gas chromatography/ mass selective detector)
GC-NPD	Cromatografia gasosa acoplada ao detector de nitrogênio e fósforo (gas chromatography/ nitrogen phosphorous detector)
GC-SCD	Cromatografia gasosa acoplada ao detector seletivo de enxofre (gas chromatography/sulphur chemiluminescence detector)
GC x GC	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (comprehensive bidimensional gas chromatography)
HDT	Hidrotratamento catalítico
MSD	Espectrômetro de massas (mass selective detector)
NCD	Detector quimilunescente de nitrogênio (nitrogen chemiluminescence detector)
NPD	Detector de nitrogênio e fósforo (nitrogen phosphorous detector)
NPD	Detector de nitrogênio e fósforo (nitrogen phosphorous detector)
PFPD	Detector fotométrico de chama pulsado (pulsed flame photometric detector)
PAH	Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares
SCD	Detector quimilunescente de enxofre ( sulphur chemiluminescence detector)



## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	19
1	<b>PESQUISA BIBLIOGRÁFICA.....</b>	24
1.1	<b>Caracterização de derivados de petróleo por cromatografia gasosa.....</b>	24
1.1.1	<u>Cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização em chama (GC-FID).....</u>	25
1.1.2	<u>Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).....</u>	26
1.1.3	<u>Cromatografia gasosa acoplada a detectores seletivos.....</u>	28
1.1.4	<u>Cromatografia gasosa bidimensional abrangente.....</u>	31
1.2	<b>Monitoramento de contaminantes em adsorção seletiva.....</b>	36
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	53
2.1	<b>Materiais.....</b>	53
2.1.1	<u>Carga de Diesel.....</u>	53
2.1.2	<u>Adsorventes.....</u>	53
2.1.3	<u>Solventes, reagentes e padrões.....</u>	54
2.2	<b>Metodologias.....</b>	55
2.2.1	<u>Análise textural.....</u>	55
2.2.2	<u>Análise química por fluorescência de raios-x.....</u>	55
2.2.3	<u>Determinação de enxofre e nitrogênio total.....</u>	55
2.2.4	<u>Testes de adsorção em leito fixo.....</u>	56
2.2.5	<u>Extração em fase sólida.....</u>	56
2.2.6	<u>Análise cromatográfica acoplada à espectrometria de massas.....</u>	57
2.2.7	<u>Análise cromatográfica bidimensional abrangente (GCxGC).....</u>	58
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	60
3.1	<b>Caracterização dos adsorventes.....</b>	60
3.1.1	<u>Análise textural.....</u>	60
3.1.2	<u>Análise química por fluorescência de raios-x.....</u>	60
3.2	<b>Caracterização da carga de diesel.....</b>	61
3.2.1	<u>Determinação de enxofre e nitrogênio total.....</u>	61
3.2.2	<u>Análise direta por GC-MS.....</u>	61
3.2.3	<u>Análise da carga de diesel por GCxGC-FID.....</u>	65
3.2.4	<u>Extração em fase sólida.....</u>	66

3.2.4.1	Separação de compostos sulfurados e nitrogenados – Teste com padrões.....	66
3.2.4.2	Separação de compostos sulfurados e nitrogenados – Carga de diesel..	69
3.3	<b>Testes em leito fixo</b> .....	88
3.3.1	<u>Curvas de ruptura</u> .....	88
3.3.2	<u>Monitoramento de contaminantes nos testes em leito fixo</u> .....	91
3.3.2.1	Adsorção na argila Tonsil CO Jet.....	92
3.3.2.2	Adsorção na argila F-24.....	97
3.3.2.3	Adsorção na sílica.....	103
3.3.2.4	Análise por GCxGC-FID dos produtos tratados.....	109
3.4	<b>Discussão dos resultados</b> .....	111
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	114
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	116

## INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes sulfurados e nitrogenados em derivados de petróleo ocasionam tanto problemas ambientais, devido à formação de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, quanto problemas operacionais nas refinarias devido à corrosão em equipamentos e envenenamento de catalisadores em unidades de hidrotreatamento. O hidrotreatamento catalítico (HDT) tem sido empregado na remoção desses contaminantes onde são removidos simultaneamente compostos de enxofre e de nitrogênio. A presença de compostos nitrogenados tem sido reportada como inibidora do HDT (Yang et al., 2004) diminuindo a eficiência desse processo, sendo necessária a sua remoção em correntes petroquímicas.

O elevado consumo de combustíveis fósseis é um problema ambiental com diversos efeitos nocivos à saúde humana. Um dos derivados de petróleo mais consumidos mundialmente é o diesel, extensamente utilizado em transportes rodoviários. No Brasil, foi o combustível mais vendido em 2011, um volume de 43 bilhões de litros. Deste modo, a produção de combustíveis mais limpos se faz necessária. Para atender a essa demanda, pesquisas têm sido desenvolvidas para produzir combustíveis a níveis ultrabaixos de contaminantes. Processos alternativos ao HDT como dessulfurização oxidativa (Garcia-Gutierrez et al. 2008; Shiraishi et al., 2003), biodessulfurização (S. Abbad-Andaloussi et al., 2003), adsorção seletiva (Park et al., 2008; A. Stanislaus et al., 2010) e dessulfurização extrativa utilizando solventes e líquidos iônicos (Zhang et al., 2004), têm sido estudados para remover os compostos nitrogenados e sulfurados presentes no diesel e em outros derivados de petróleo. Os compostos de enxofre a serem removidos em cargas de diesel estão divididos em dois grupos, benzotiofenos com substituintes alquilados e dibenzotiofenos com substituintes alquilados. Já os compostos nitrogenados são três tipos, não-heterocíclicos (anilinas e aminas alifáticas), heterocíclicos com anéis de 5 membros (piridinas, quinolinas e acridinas) e heterocíclicos com anéis de 6 membros (pirróis, indóis e carbazóis).

Dos processos alternativos ao HDT, a adsorção seletiva de contaminantes apresenta-se como uma abordagem promissora na dessulfurização e desnitração profundas devido às vantagens em relação ao processo de hidrotreatamento, sem consumo de hidrogênio e com a possibilidade de regeneração do adsorvente, reduzindo os custos dos processos. Este processo consiste na remoção de contaminantes através de sua adsorção na superfície de sólidos porosos. Vários estudos vêm sendo desenvolvidos para selecionar adsorventes que eficientemente removam os compostos indesejáveis, e principalmente aqueles que não são removidos com HDT, chamados de recalitrantes (Jeon et al., 2009). Os adsorventes mais

utilizados em processos de adsorção são aluminas (Hernandez-Maldonado et al, 2005; Jeevanandam et al., 2005), sílica-aluminas (Velu et al., 2005; Hernandez et al., 2010), zeólitas (Bhadari et al., 2006; Wang et al.,2009), argilas (Baraúna, 2006) e carvões ativados (Muzic et al., 2010; Alhamed & Bamufleh, 2009; Wen et al., 2010; Wang et al., 2012; Fallah & S. Azizian, 2012; Seredych & Bandosz, 2011).

Os estudos em adsorção são usualmente conduzidos utilizando cargas modelo, ou seja, compostos nitrogenados ou sulfurados representativos da carga que se deseja tratar ou cargas reais, para avaliar o processo de adsorção e a capacidade de remoção do adsorvente utilizado. Entretanto quando os resultados obtidos para carga modelo são aplicados às cargas reais não apresentam um bom resultado, no que diz respeito à capacidade de remoção. Esse fato indica uma competição dos componentes das cargas reais com os contaminantes a serem removidos.

Sano et al. (2004) propuseram a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados por adsorção em carvão ativado como pré-tratamento para dessulfurização de um gásóleo, como carga real. Foi utilizado um carvão ativado com elevada área superficial ( $\sim 2972 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Os resultados utilizando o gásóleo como carga real, mostraram que o processo de adsorção foi muito mais efetivo na remoção de sulfurados do que o processo de hidrotreamento e que o carvão utilizado foi capaz de remover nitrogenados e recalcitrantes sulfurados simultaneamente.

A utilização de metais suportados em diversos adsorventes é uma ferramenta que modifica as características do sólido com o objetivo de promover uma remoção mais eficiente. No trabalho de Ma et al. (2005), foi utilizado um material adsorvente formado por cobre suportado em zeólita (Cu (I)-Y-zeólita) para a remoção de sulfurados em uma amostra de gasolina comercial. Os resultados obtidos mostraram que em uma carga modelo contendo tiofeno em iso-octano, a capacidade do adsorvente foi de 17,8 mg de enxofre/ g de adsorvente e o resultado obtido para gasolina comercial foi de 0,22 mg de enxofre/ g de adsorvente, indicando que outros componentes, como aromáticos e olefinas, da gasolina podem estar competindo com os contaminantes de enxofre pelos sítios de adsorção através da complexação  $\pi$ .

Em trabalho de Selvavathi et al. (2008), carvões ativados tiveram suas capacidades de adsorção aumentadas com a acidificação com  $\text{HNO}_3$  e foram comparados com níquel suportado em carvão ativado, zeólita Y, sílica e alumina. Os resultados mostraram elevadas capacidades de adsorção dos carvões modificados quando comparadas aos adsorventes suportados com níquel. Os resultados indicam que a ocupação dos poros pelo metal, reduz efetivamente a adsorção das moléculas presentes no diesel e também devido ao impedimento

estérico dos grupamentos alquila presentes no 4,6-dimetildibenzotiofeno (46-DMDBT) presente no diesel estudado. Embora a capacidade de adsorção dos carvões ativados modificados tenham sido maior para a carga modelo quando comparada ao diesel real, os resultados mostraram que a remoção de compostos mais refratários do diesel é favorecida utilizando esses adsorventes modificados.

A dificuldade na remoção de compostos recalcitrantes em derivados de petróleo, principalmente em diesel, fez surgir uma nova classe de adsorventes, polímeros de coordenação mesoporosos (“MCP”) (Cychosz et al., 2009). Esses adsorventes apresentaram capacidades de adsorção elevadas e alta seletividade não encontrada em outros adsorventes como zeólitas e carvão ativado. Além dessas características, também podem ser utilizados para dessulfurização de diesel para aplicação em células combustíveis, que requerem teores de enxofre baixíssimos. Os estudos foram conduzidos utilizando carga modelo e foi adicionado tolueno ao solvente para simular uma carga real de diesel e os resultados mostram que mesmo na presença de aromáticos os adsorventes se mostraram seletivos para o recalcitrante 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Para avaliar a remoção de sulfurados em carga real de diesel, Seredych et al. (2009) mostraram a influência de arenas na remoção de sulfurados utilizando carga modelo de diesel e carvões sintéticos e comerciais. Foram utilizados dibenzotiofeno (DBT) e 46-DMDBT, naftaleno e 1-metilnaftaleno em decano e hexadecano, como carga modelo. As curvas de ruptura apresentadas no trabalho mostraram que a presença dos diaromáticos na carga modelo não afetou significativamente a capacidade de adsorção dos adsorventes estudados e os resultados sugerem que a quantidade adsorvida está relacionada principalmente ao volume de microporos dos adsorventes estudados podendo ser aplicados a cargas reais de diesel.

Bu et al. (2011) compararam uma carga real e uma carga modelo de diesel utilizando diversos carvões ativados como adsorventes. No estudo foi avaliada a competição entre os compostos sulfurados e os hidrocarbonetos poliaromáticos encontrados no diesel e também foram comparados os carvões em relação às suas características texturais. Os resultados indicaram que carvões mesoporosos apresentam capacidade de adsorção maiores do que aquelas apresentadas para carvões microporosos. Baseado nesse trabalho concluiu-se que a seletividade de adsorção dos adsorbatos aumenta na seguinte ordem: naftaleno < fluoreno < DBT < 4,6-DMDBT < antraceno < fenantreno.

Em trabalho recente, Xiao et al. (2012), estudaram os efeitos de aromáticos, aditivos, nitrogenados e umidade na adsorção seletiva de compostos sulfurados em carvão ativado com o objetivo de elucidar os mecanismos que envolvem o processo de adsorção em uma carga

real. Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PAH), como fenantreno mostraram efeito inibidor relevante mesmo a uma concentração menor que 1% em peso. Já monoaromáticos como butilbenzeno, mesmo a uma concentração de 10 % p/p , apresentaram pouco efeito inibidor devido uma menor influência do seu sistema  $\pi$ . O tamanho do anel aromático, refletido no número de elétrons  $\pi$ , desempenha um papel importante na competição de aromáticos em carvões ativados. Aditivos, compostos nitrogenados e umidade também mostraram efeito inibidor na remoção de sulfurados. Os resultados obtidos por Xiao et al. (2012), sugerem que a adsorção de compostos sulfurados na superfície do carvão é dominada pelas interações  $\pi$  e a força das interações depende da quantidade desses elétrons ou do tamanho dos anéis aromáticos, bem como o número de grupos doadores de elétrons. Os autores indicaram a necessidade da utilização de diferentes adsorventes utilizando um leito multicamadas na dessulfurização ultraprofunda de correntes de diesel.

Diversos trabalhos tem sido publicados utilizando cargas reais (Kim et al., 2006; Kumagai et al., 2010), porém em sua grande maioria utilizando cargas modelo ou avaliando somente enxofre e nitrogênio totais dessas cargas. Os resultados, como visto, variam negativamente quando aplicado às cargas reais, já que essas cargas oriundas de petróleo são amostras de alta complexidade possuindo em sua composição substâncias de diferentes naturezas e diversos teores, dificultando a comparação com cargas modelo. A caracterização das cargas a serem tratadas tem papel fundamental nos estudos de adsorção para que modelos mais eficientes sejam desenvolvidos e adsorventes sejam desenvolvidos para atuarem eficientemente na remoção de contaminantes em correntes de petróleo. Apesar da influência de compostos nitrogenados no processo de remoção de enxofre, tanto convencionais como os alternativos.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar uma carga de diesel em relação aos seus contaminantes majoritários nitrogenados e sulfurados através da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e avaliar o comportamento desses contaminantes em estudos de adsorção em leito fixo em diferentes adsorventes. O conhecimento do comportamento dos diferentes contaminantes frente aos estudos de adsorção pode fornecer informações relevantes para a eficiência do processo de adsorção .

Na sequência do trabalho serão apresentadas as técnicas cromatográficas utilizadas na caracterização de derivados de petróleo e a utilização de tais técnicas nos estudos de adsorção (Capítulo 1). Nos demais capítulos serão apresentados os materiais e as metodologias (Capítulo 2) utilizados na execução deste trabalho e serão apresentados e discutidos (Capítulo

3) os resultados obtidos. E por fim, serão apresentadas as principais conclusões e as sugestões (Capítulo 4) para trabalhos futuros.

## 1 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Caracterização de derivados de petróleo por cromatografia gasosa

As amostras de derivados de petróleo são matrizes altamente complexas, devido a sua grande quantidade e variedade de componentes. Os compostos presentes nessas amostras são: hidrocarbonetos saturados, alcanos cíclicos, aromáticos, componentes contendo heteroátomos (S, N e O), hidrocarbonetos insaturados, além de compostos com estruturas combinadas, como aromáticos e naftênicos (Schoenmakers et al.; 2000). Os compostos insaturados não ocorrem naturalmente no petróleo e são formados em processos térmicos e craqueamento catalítico. O conhecimento da composição detalhada de derivados de petróleo é de extrema importância pois esse conhecimento determina como as correntes serão encaminhadas no processo de refino, estabelece as condições ótimas do processo e identifica quais compostos provocam envenenamento de catalisadores, diminuindo a eficiência dos processos.

A identificação dos componentes dessas matrizes requer técnicas analíticas com alto grau de separação e seletividade. A cromatografia gasosa, seja convencional ou em duas dimensões, é a técnica mais empregada na elucidação de matrizes complexas, devido à utilização de modernas colunas capilares com elevado poder de resolução dos componentes da amostra. Várias metodologias propostas ASTM (“American Society for Testing Materials”) têm sido empregadas na caracterização de derivados petroquímicos utilizando a cromatografia gasosa convencional. A Tabela 1 mostra algumas metodologias ASTM utilizadas na caracterização de derivados de petróleo.

Tabela 1: Metodologias ASTM de caracterização de derivados de petróleo por GC.

Método ASTM	Aplicação	Descrição
D2887	Destilados médios e pesados	Distribuição de pontos de ebulição das frações de petróleo por GC.
D5580	Gasolina	Benzeno, tolueno, etil-benzeno, xilenos, C9+ aromáticos e aromáticos totais por GC.
D5623	Destilados leves	Compostos sulfurados em destilados líquidos leves por GC com detector seletivo.
D5599	Gasolina	Oxigenados em gasolina por GC com detector de ionização em chama seletivo para oxigênio.
D5769	Gasolina	Benzeno, tolueno, e aromáticos totais por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.



Tabela 1: Metodologias ASTM de caracterização de derivados de petróleo por GC.(continuação).

Método ASTM	Aplicação	Descrição
D6730	Destilados médios	Determinação de parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftênicos, isoolefinas e olefinas.

A cromatografia gasosa convencional (Neto; Nunes, 2003) utiliza uma coluna capilar recheada com uma fase estacionária, na qual a amostra percola com o auxílio de uma fase móvel, um gás de arraste, ocorrendo a separação dos componentes. Vários detectores são utilizados na cromatografia gasosa como: detector de ionização em chama, fotométrico de chama, fotométrico de chama pulsado, de emissão atômica, de quimiluminescência de enxofre, de quimiluminescência de nitrogênio, de nitrogênio e fósforo e de espectrometria de massas, dentre outros.

Nos itens a seguir serão detalhados os detectores mais utilizados na caracterização de derivados de petróleo.

#### 1.1.1 Cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização em chama (GC-FID)

A determinação de hidrocarbonetos por cromatografia gasosa é usualmente feita utilizando o FID como detector e através dessa técnica é possível, por exemplo, detalhar a composição química baseada na distribuição dos pontos de ebulição, substituindo o método de destilação convencional. O princípio básico de funcionamento do FID é o de que o efluente da coluna, misturado com hidrogênio e queimado ao ar, produz uma chama com energia suficiente para ionizar as moléculas do soluto que tenham potenciais de ionização baixos, formando um plasma. As espécies iônicas produzidas são coletadas por eletrodos e a corrente elétrica resultante é amplificada e enviada para um sistema de registro. Esse detector possui grande aplicabilidade, sendo um detector quase universal, sendo também o detector mais popular, de uso corrente.

Devido a essa popularidade várias metodologias foram desenvolvidas pela ASTM utilizando FID como detector, como a ASTM D 2887 e a ASTM D 6730, ambas as metodologias são aplicadas na determinação de hidrocarbonetos (Tabela 1).

### 1.1.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas tem contribuído enormemente na análise de um grande número de misturas de compostos orgânicos no que diz respeito a sua identificação. Essa técnica juntamente com GC são ferramentas úteis para análise correntes de petróleo e de seus derivados (Hsu, 2003).

Na espectrometria de massas, o componente eluído da coluna de cromatografia gasosa é bombardeado com um feixe ionizante possibilitando a fragmentação do componente em uma grande diversidade de íons. Os íons são separados em um analisador e submetidos a um campo elétrico. A interação dos fragmentos iônicos com o campo elétrico faz com que apenas íons de determinada relação massa/carga ( $m/z$ ) passem pelo analisador sem colidirem com o mesmo. Variando-se o campo elétrico é possível efetuar uma varredura através de ampla faixa de espectro de massas de interesse.

A metodologia ASTM D 5769 que utiliza GC-MS na análise de aromáticos é capaz de identificar e quantificar os compostos listados na Tabela 2.

Tabela 2: Compostos aromáticos analisados pela ASTM D 5769.

Composto	Íon	Composto	Íon
Benzeno	78	Indano	117
Tolueno	91	n-butilbenzeno	134
Etilbenzeno	106	naftaleno	128
m-xileno	106	1-m-naftaleno	142
p-xileno	106	2-m-naftaleno	142
o-xileno	106	Aromáticos C10	134
i-propilbenzeno	120	Aromáticos C11	148
n-propilbenzeno	120	Aromáticos C12	162

A técnica de GC-MS foi utilizada por H. Yang et al. (2002) para correlacionar e prever o índice de cetanos e a densidade de diesel com a sua composição através de redes neurais. G.Liu et al. (2007) estabeleceu a relação composição-propriedade de 80 amostras de querosene de aviação utilizando redes neurais. As composições químicas foram determinadas por GC-MS e agrupadas em 8 classes de hidrocarbonetos, incluindo n-parafinas, isoparafinas, monocicloparafinas, dicicloparafinas, alquilbenzenos, naftalenos, tetralinas e hidroaromáticos.

O espectrômetro de massas pode ser considerado universal e ao mesmo tempo seletivo, pois para determinados compostos é possível empregar o modo monitoramento de íons selecionados, que permite que somente os íons de interesse sejam monitorados, excluindo da análise os demais.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas é uma técnica muito utilizada para identificar compostos presentes em combustíveis fósseis, principalmente na determinação de compostos nitrogenados e sulfurados presentes nessas matrizes. Dependendo dos compostos a serem identificados e da matriz na qual estão contidos, a determinação pode ser feita diretamente ou com tratamento prévio da amostra. As técnicas de separação (Cheng et al., 2004; Yang et al., 2008) são empregadas para possibilitar a identificação de componentes, eliminando possíveis interferentes.

A técnica de cromatografia por troca de ligante (Panda et al., 2003; Rudzeriski, 2005), como um tratamento prévio da amostra, tem sido utilizada para eliminar os interferentes poliaromáticos, permitindo a identificação de compostos sulfurados por GC-MS.

Laredo et al. (2002) utilizaram separações em série para caracterizar gásóleo e óleo leve de reciclo de petróleo mexicano. Foi feita uma extração em sílica gel ácida para separação dos compostos nitrogenados básicos e não básicos e o extrato contendo os compostos não básicos foi tratado, em alumina neutra, para a separação dos hidrocarbonetos aromáticos. As determinações foram feitas por GC-MS e foram identificados quinolinas, indóis e carbazóis na amostra de gásóleo, e indóis e carbazóis na amostra de óleo leve de reciclo.

Mushrush et al. (1999) identificaram e quantificaram compostos nitrogenados em destilados médios de petróleo, bitumem e xisto. A identificação foi feita por GC-MS após tratamento ácido e separação em três frações distintas, duas frações de compostos nitrogenados não básicos e uma fração de compostos nitrogenados básicos. Foram identificados carbazóis, indóis, pirróis, piridinas, quinolinas e tetrahydroquinolinas.

Oliveira (2004) estudou várias técnicas de extração, entre elas a extração ácida (Cheng et al., 2004) de compostos nitrogenados em gásóleo pesado e resíduo atmosférico de petróleo brasileiro, e as técnicas analíticas de GC-MS e GC-NPD. Foram identificados alquilquinolinas, alquilbenzoquinolinas, tetrahydrodibenzoquinolinas, alquil carbazóis e alquilbenzocarbazóis nas amostras estudadas.

A extração em fase sólida foi utilizada por Yang (2008) para determinar nitrogenados em óleo diesel. A técnica utilizou alumina para concentração dos compostos nitrogenados

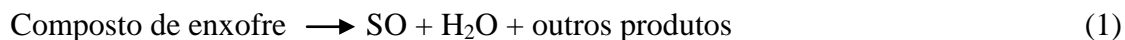
presentes na amostra e mais de 80 compostos, como anilinas, quinolina, indóis e carbazóis, foram identificados por GC-MS.

### 1.1.3 Cromatografia gasosa acoplada a detectores seletivos

Os compostos de enxofre são frequentemente analisados diretamente por cromatografia gasosa usando uma variedade de detectores comerciais tais como detector fotométrico de chama (FPD), detector de emissão atômica (AED), detector seletivo de enxofre (SCD) (Hsu, 2003).

O detector FPD atua através da medida do espectro de emissão de luz, emitida pelos compostos quando queimados em uma chama rica em hidrogênio. Essas espécies quimioluminescentes emitem luz a comprimentos de onda característicos para cada elemento (no FPD, fósforo ou enxofre). Quando espécies contendo fósforo ou enxofre entram na chama, a emissão ocorre e a luz é transmitida através de um filtro (que seleciona o espectro de emissão a ser medido) para um fotomultiplicador. Os compostos fosforados emitem luz verde, e os sulfurados emitem luz azul.

O FPD tem sido largamente utilizado (Wise et al., 2003) nas análises de compostos de enxofre e mais recentemente o detector pulsado fotométrico de chama (PFPD), porém esses detectores vem sendo substituídos pelo detector seletivo utilizando quimioluminescência, já citado anteriormente, o SCD (Hua et al., 2004; Xiaolan, 2003). O funcionamento desse detector baseia-se na quimioluminescência da reação de ozônio com óxido de enxofre produzido na combustão do analito (Equações 1 e 2).



A luz produzida na reação com ozônio (Equação 2) é filtrada e detectada em um tubo multiplicador e o sinal é amplificado e enviado a um sistema de dados.

O detector seletivo fornece uma resposta linear para os compostos de enxofre e a interferência de hidrocarbonetos é mínima quando comparado ao FPD. A ASTM adotou o SCD como base da metodologia de compostos de enxofre (Figura 1) em correntes leves de petróleo, ASTM D 5623 .

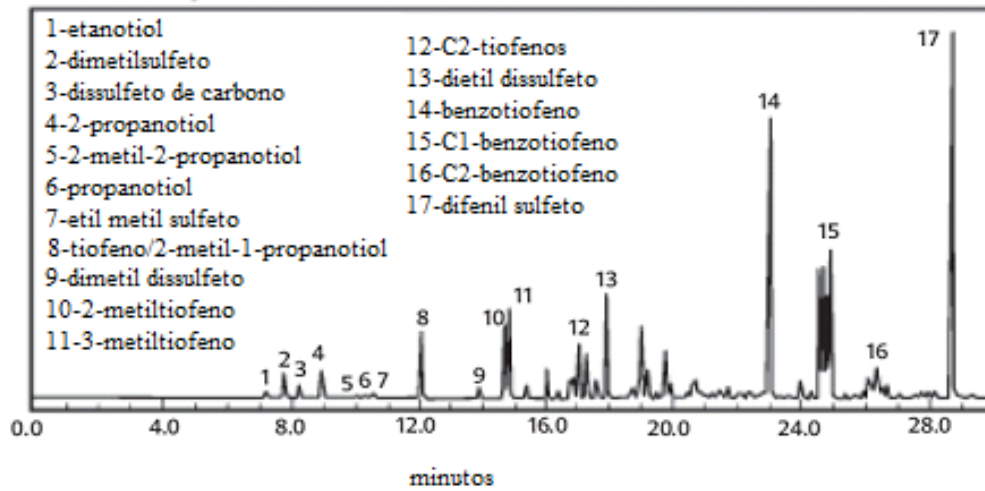


Figura 1: Compostos de enxofre analisados pelo método ASTM D 5623.

As metodologias baseadas em cromatografia gasosa com detectores seletivos são capazes de identificar e quantificar várias séries de compostos de enxofre como mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos.

A identificação de compostos de enxofre, em geral, é feita pela comparação do tempo de retenção de padrões de referência utilizando detectores seletivos ou espectrometria de massas. A quantificação desses compostos é feita utilizando o SCD que fornece uma resposta linear para todos os compostos.

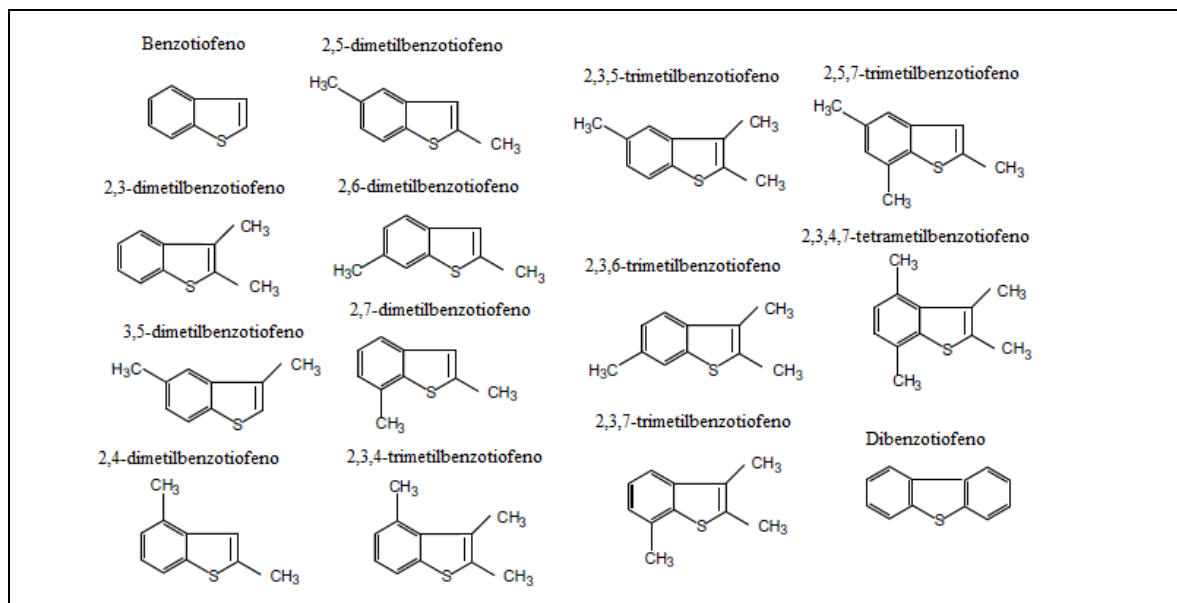


Figura 2: Compostos de enxofre encontrados em querosene de aviação (I. C. Lee, 2008).

A utilização simultânea das duas técnicas possibilitou a identificação e quantificação de dezesseis compostos de enxofre em amostras de querosene de aviação (I. C. Lee, 2008). Alguns compostos identificados são mostrados na Figura 2.

Em estudo utilizando o GC-SCD em diversas naftas de carvão, bitumem e xisto (Keogh, 1992) foram identificadas várias classes de compostos de enxofre e os componentes majoritários encontrados foram tiofenos e benzotiofenos. A Figura 3 mostra a distribuição de diversas classes de compostos de enxofre em naftas de fontes não convencionais.

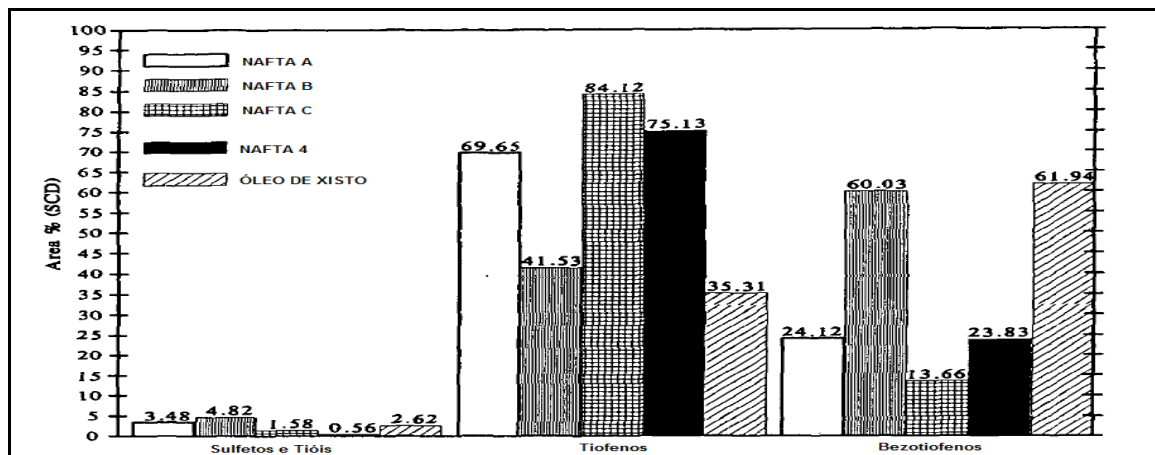


Figura 3: Distribuição de sulfuretos de amostras de nafta de fontes não convencionais e nafta de petróleo. (Keogh, 1992)

O detector AED tem sido empregado na determinação de sulfuretos e outros elementos. A utilização da destilação simulada foi proposta por Link e Zandhuis (2006) utilizando GC-AED baseando-se na metodologia ASTM-D2887 em querosene de aviação. O estudo demonstrou que a metodologia desenvolvida fornece resultados comparáveis à destilação convencional.

A detecção de compostos de nitrogênio tem sido feita utilizando cromatografia acoplada à espectrometria de massas (Laredo, 2002), aos detectores específicos para nitrogênio, o NCD e o NPD (Oliveira, 2004). O NCD possui o mesmo princípio de funcionamento do SCD, havendo formação de óxido de nitrogênio no lugar do óxido de enxofre no SCD. Já o NPD opera com um sal, geralmente de rubídio, ou cerâmica que contenha esse metal. Ao ser aquecido no detector, o rubídio é lançado para a fase gasosa. Se a amostra a ser analisada contiver átomos de nitrogênio ou fósforo, radicais são produzidos, tais como, CN e PO ou PO<sub>2</sub>, ionizando o rubídio metálico e formando ânions, os quais são descarregados em detectores, gerando uma sinal detectável e proporcional a presença desses átomos nas moléculas de interesse (Neto; Nunes, 2003).

Apesar de serem empregados detectores seletivos e técnicas de separação na determinação de componentes heteroátomos em derivados de petróleo, muitas vezes não é possível obter uma resolução desejável e uma identificação satisfatória. A cromatografia gasosa convencional tem sido substituída pela cromatografia gasosa em duas dimensões (bidimensional) com o objetivo de aumentar a resolução analítica e o poder de identificação com o uso dos diversos detectores.

#### 1.1.4 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente

A cromatografia gasosa em duas dimensões, denominada como cromatografia gasosa multidimensional abrangente (GCxGC) tem como característica principal a utilização sequencial de duas colunas cromatográficas, uma convencional e a outra curta, como as que são utilizadas em cromatografia rápida, onde todo o efluente da primeira coluna ou uma parte representativa do mesmo é conduzido para a segunda através de um modulador (Figura 4). O sistema de modulação entre as duas colunas causa uma compressão da banda cromatográfica que elui da primeira coluna, e esta banda é direcionada para a coluna curta, de forma que a separação na segunda coluna é extremamente rápida (Santos, 2007).

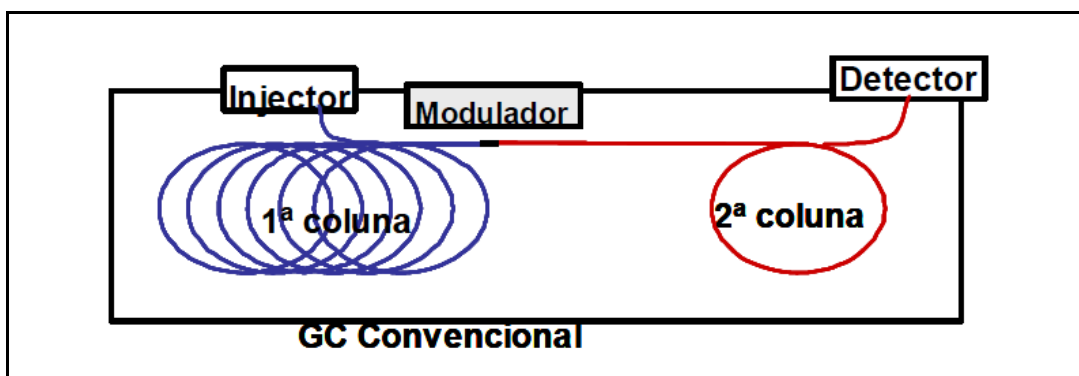


Figura 4: Esquema Geral do sistema GC x GC (Santos, 2007).

Na literatura, são apresentadas caracterizações de diversas frações de petróleo e identificação de classes químicas específicas através da GCxGC (Muhlen et al., 2006). Para esses tipos de amostras, a estrutura apresentada nos cromatogramas de GCxGC é uma característica fundamental, por permitir a clara separação e identificação dos compostos por classe química.

O resultado se apresenta na forma de diagramas de contorno que são gráficos tridimensionais obtidos a partir do sinal do detector x tempo de retenção na primeira coluna x tempo de retenção na segunda coluna. Os diagramas são formados conforme mostrado na Figura 5 (Pedroso et al., 2009).

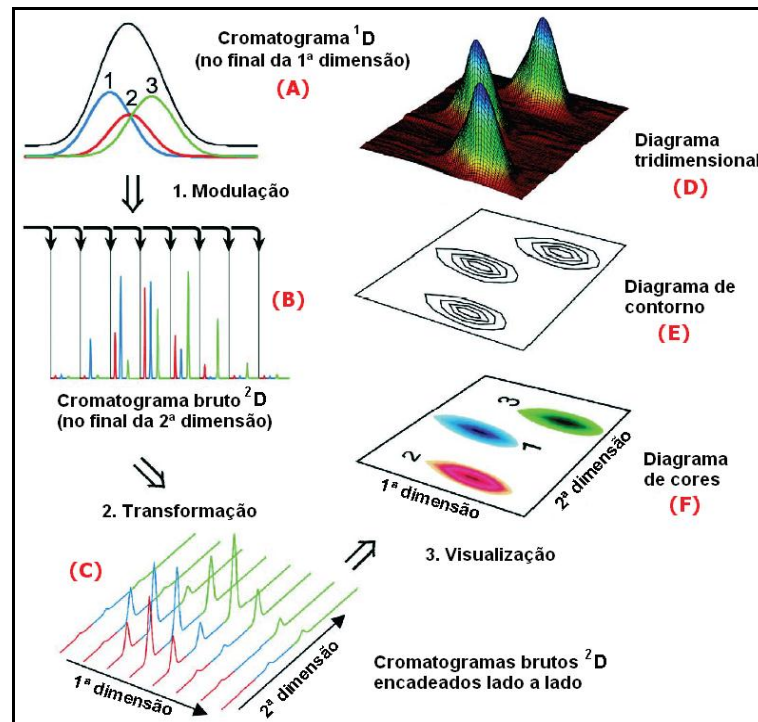


Figura 5: Diagramas de contorno.(Pedroso et al., 2009)

Esta técnica vem sendo amplamente utilizada como ferramenta analítica na elucidação de amostras complexas cujos constituintes não são completamente resolvidos pela técnica em uma dimensão.

Um sistema GCxGC-FID foi utilizado por Frysinger et al. (2002) na caracterização de amostras de gasolina para identificação de hidrocarbonetos. Nas amostras de gasolina, foi possível separar e identificar MTBE (Metil-Terc-Butil-Éter), benzeno, tolueno, alquilbenzenos, naftaleno e C1-naftalenos, em um tempo menor que a análise em uma dimensão. Os grupos aromáticos são normalmente designados pelo número de átomos de carbono substituintes, como benzenos com um átomo de carbono substituinte – benzenos C1 (tolueno), com dois átomos de carbono substituintes – benzenos C2 (etil-benzenos e xilenos), e assim por diante.

Em outro trabalho, Frysinger et al. (2002) utilizou o sistema GC x GC na identificação de BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos) e todos os compostos aromáticos pesados



presentes em amostras de gasolina. Neste trabalho, o grupo de aromáticos com oito carbonos inclui os C2-benzenos, e o grupo aromáticos C9 abrange vários isômeros estruturais de um e dois anéis aromáticos. Os compostos aromáticos quantificados por GCxGC foram C3-benzenos, C4-benzenos, C5-benzenos e C5+ (5 ou mais carbonos substituintes), naftaleno, C1-naftaleno e C2-naftaleno. Os resultados do método desenvolvido foram comparados com os obtidos através de métodos ASTM, apresentando diferenças devido às formas de cálculo da linha de base e ao estabelecimento de diferentes padrões, visto que os métodos ASTM empregam sistemas multicolumnas.

Cavagnino et al. (2003) desenvolveram um método analítico para determinação de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) em óleo diesel usando um sistema GCxGC-FID. Para comprovar a eficiência do sistema proposto, foi utilizada uma mistura certificada de PAH em óleo diesel. A identificação dos compostos da mistura bem como os resultados quantitativos foi compatível com os dados certificados.

A caracterização detalhada de destilados médios de petróleo é de grande importância nos processos de refino. Vandeuve et al. (2005) comparam a cromatografia bidimensional abrangente (GCxGC) com as metodologias ASTM na determinação de grupos de hidrocarbonetos e na análise detalhada dessas amostras.

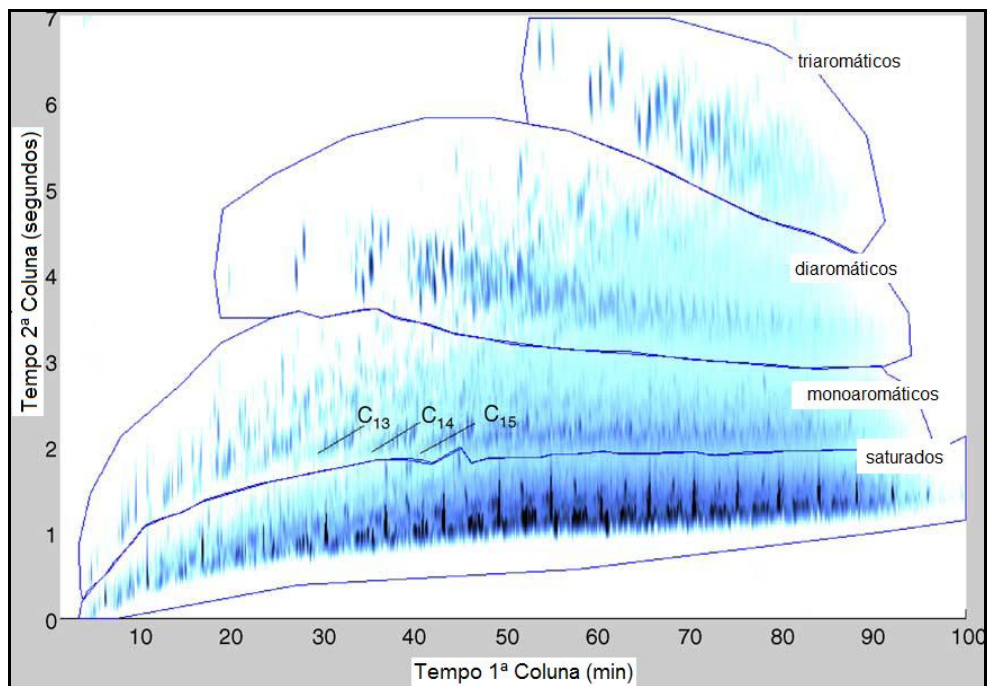


Figura 6: Separação em grupos de hidrocarbonetos utilizando GC x GC em uma amostra de diesel. As bandas de alquil benzenos com 13 átomos de carbono (C13), com 14 átomos de carbono (C14) e com 15 átomos de carbono (C15) são destacadas. (Vandeuve et al. 2005)

Foi possível identificar quatro diferentes bandas de eluição (Figura 6), de hidrocarbonetos saturados, mono-, di- e triaromático. A metodologia se mostrou eficaz quando comparada às metodologias ASTM e a curva de destilação foi obtida em similaridade à ASTM 2887.

Grande parte dos trabalhos divulgados na literatura sobre GCxGC utilizam moduladores térmicos (Adahcour et al., 2008) e recentemente alguns trabalhos estão sendo divulgados utilizando moduladores baseados em válvulas, como o modulador de diferencial de fluxo (Seeley, 2012). Semard et al (2011) comparam a composição de hidrocarbonetos de amostras de óleo leve de reciclo utilizando o modulador diferencial de fluxo e o modulador criogênico. A separação das bandas de eluição de compostos saturados, mono-, di-, tri- e tetraaromáticos mostrada na Figura 7 alcançou resultado próximo ao obtido com o modulador criogênico.

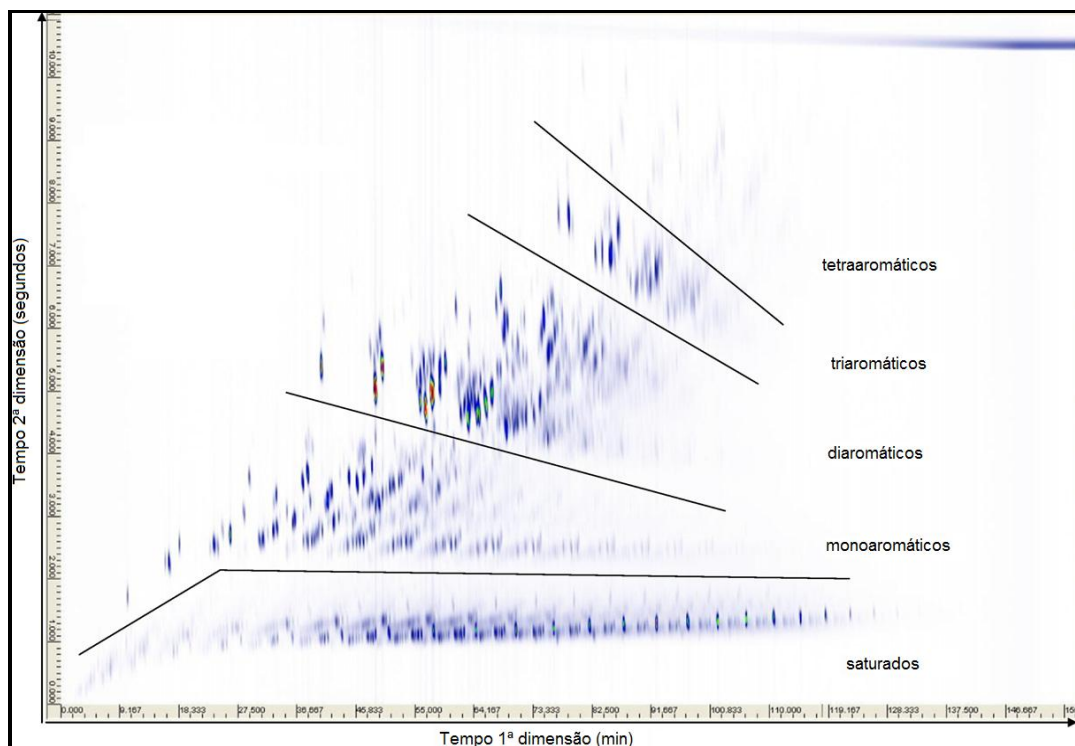


Figura 7: Análise detalhada de óleo leve de reciclo com modulador diferencial de fluxo. (Semard et al., 2011).

Mesmo com o alto poder resolutivo da GCxGC, em alguns casos, observa-se uma co-eluição de componentes. Uma alternativa à co-eluição é a utilização da espectrometria de massas com o detector por tempo de voo (TOFMS) (van Deursen et al., 2000). Essas duas ferramentas juntas são capazes de resolver e identificar os componentes das mais diversas

matrizes por mais complexas que sejam. Este tipo de técnica tem sido utilizada, além de hidrocarbonetos, na análise de compostos sulfurados e nitrogenados (Marriot et al., 2012).

Com o crescimento da GCxGC, o acoplamento com o detector de seletivo de enxofre por quimiluminescência (SCD) foi utilizado por Hua et al. (2004) para identificar compostos sulfurados em diesel. Foi possível observar a separação das famílias de tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos e benzonaftotiofenos, como mostra a Figura 8, e foram identificados 30 compostos sulfurados.

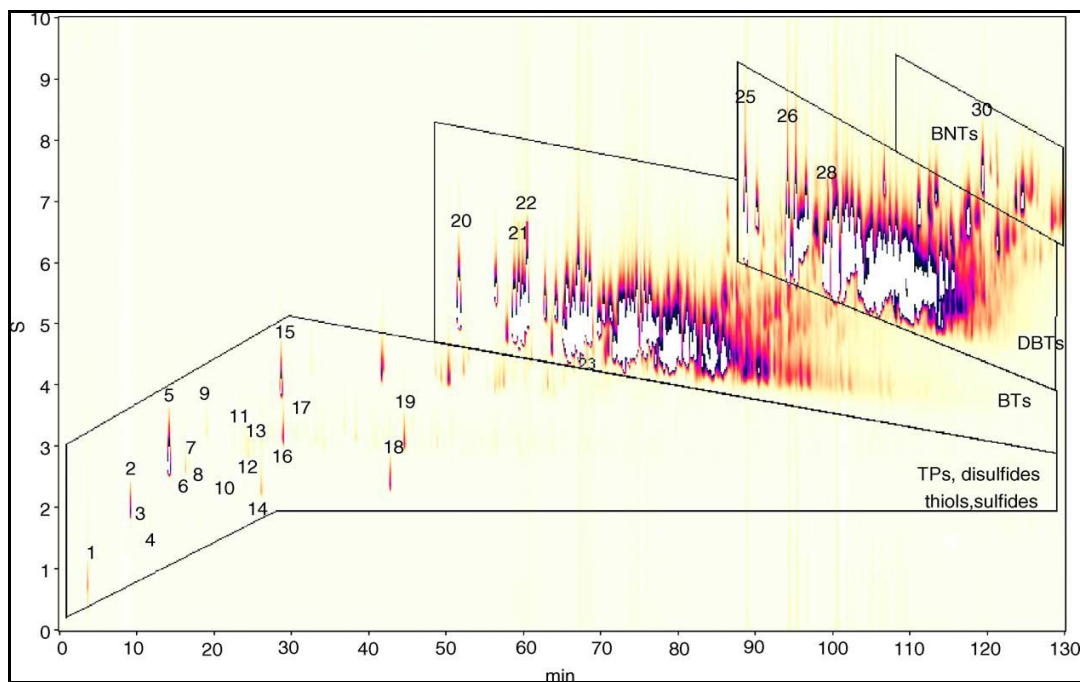


Figura 8: Análise de sulfurados por GC x GC-SCD.(Hua et al., 2004)

Estes resultados mostraram o potencial analítico de resolução e seletividade dessa metodologia na aplicação em outras correntes de petróleo e outros detectores acoplados a GCxGC podem ser utilizados na identificação de compostos de enxofre em petróleo e derivados (Von Muhlen et al., 2006).

Adam et al. (2009) analisaram amostras de destilados médio de petróleo por GC x GC-NCD para a especificação de compostos nitrogenados por tipo (básicos e neutros) e por famílias em diesel e derivados de carvão. Nas amostras de derivados de carvão foram encontrados indóis, carbazóis, anilinas, piridinas e quinolinas cuja separação é mostrada na Figura 9.

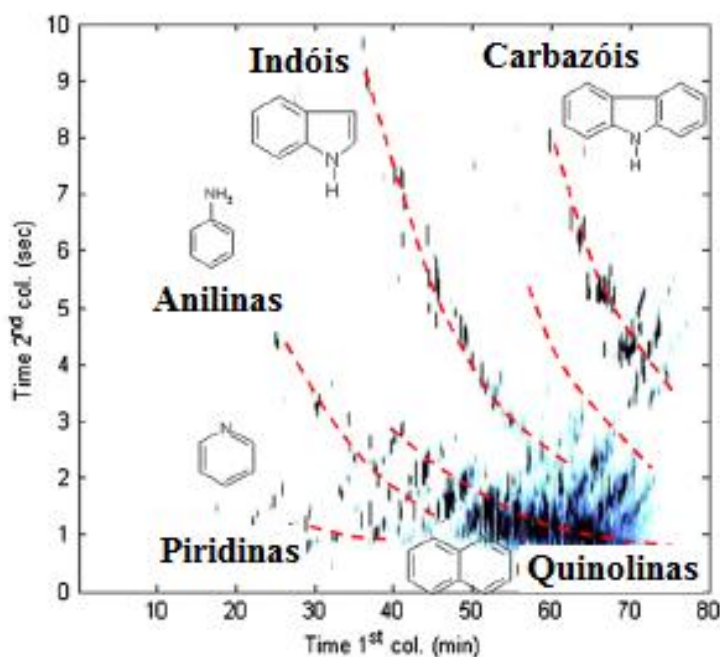


Figura 9: Análise de nitrogenados por GC x GC-NCD em derivado de carvão (Adam et al., 2009).

## 1.2 Monitoramento de contaminantes em adsorção seletiva

A cromatografia gasosa acoplada a diversos detectores tem sido largamente utilizada em estudos de adsorção para monitorar compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos em cargas modelo e em cargas reais de derivados de petróleo. Diversos detectores são utilizados como: FID, FPD, PFPD, MS e AED. A seguir serão apresentados trabalhos em adsorção utilizando essas técnicas em estudos cinéticos, de equilíbrio e na obtenção de curvas de ruptura para diferentes adsorventes comerciais e/ou modificados. O comportamento de contaminantes representativos de derivados de petróleo tem sido avaliado em estudos de adsorção para elucidar os mecanismos que envolvem esse processo bem como as interações do adsorbato com o adsorvente estudado.

Kim et al. (2006) utilizaram uma carga modelo de diesel para avaliar a remoção de DBT, 4,6-DMDBT, indol e quinolina na presença de naftaleno e 1-metilnaftaleno utilizando três adsorventes, carvão ativado, alumina ativada e óxido de níquel suportado ( $\text{NiO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Os contaminantes foram quantificados por GC-FID e os resultados obtidos para cada adsorvente foram avaliados como curvas de ruptura (Figuras 10 a 12).

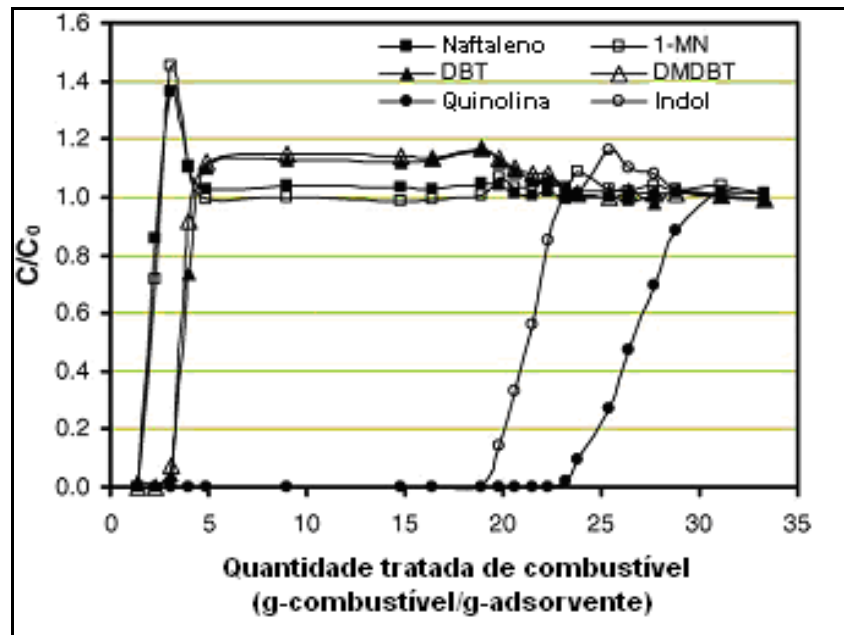


Figura 10: Curvas de ruptura de naftaleno, 1-MN (1-metil-naftaleno), DBT, DMDBT, indol e quinolina em alumina ativada estudado por Kim et al.(2006).

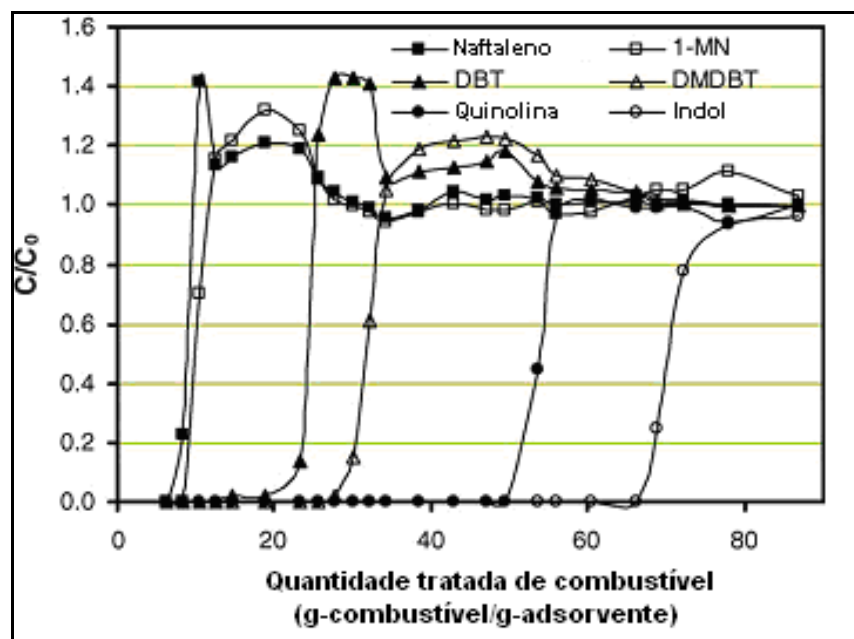


Figura 11: Curvas de ruptura de naftaleno, 1-MN (1-metil-naftaleno), DBT, DMDBT, indol e quinolina em carvão ativado estudado por Kim et al.(2006).

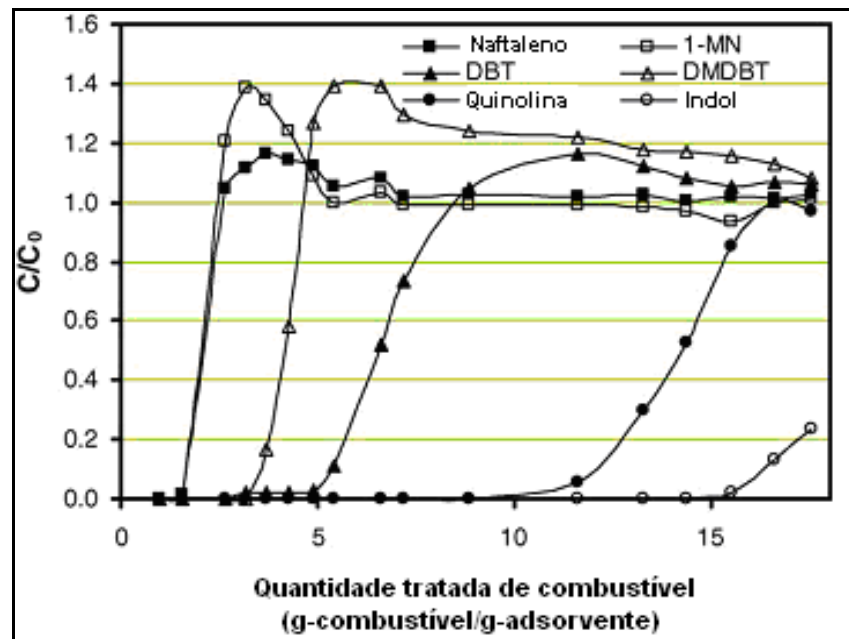


Figura 12: Curvas de ruptura de naftaleno, 1-MN (1-metil-naftaleno), DBT, DMDBT, indol e quinolina no adsorvente NiO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudado por Kim et al.(2006).

Os resultados obtidos por Kim et al. (2006) mostraram que os compostos nitrogenados avaliados foram preferencialmente removidos pelos adsorventes estudados e que o carvão ativado estudado possui uma excelente seletividade para o refratário 4,6- DMDBT. Os mecanismos que envolvem a adsorção nos três adsorventes mostraram-se diferentes. Uma maior seletividade na remoção de DBT em relação ao 4,6-DMDBT indica que uma interação direta entre o heteroátomo e a superfície do níquel suportado (NiO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sofre influência dos grupamentos alquila presentes na molécula de 4,6-DMDBT podendo desempenhar um papel importante na remoção de compostos sulfurados, sem grupamentos alquila, de correntes de hidrocarbonetos, como gasolina, querosene e querosene de aviação. A seletividade na adsorção da alumina ativada (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) envolve tanto interação eletrostática, como interação ácido-base, favorecendo a remoção dos compostos nitrogenados. A adsorção no carvão ativado promoveu o melhor resultado, inclusive do 4,6-DMDBT, indicando uma grande interação entre o heteroátomo e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente.

Shalaby et al. (2009) desenvolveram adsorventes de alta performance a partir da ativação química de carvões de diferentes fontes e através da análise de componentes sulfurados, DBT e 4,6-DMDBT em hidrocarbonetos, por GC-FID, foi possível determinar as capacidades de adsorção para os adsorventes estudados para cada contaminante avaliado.No estudo realizado por Shalaby et al. (2009) o melhor adsorvente para DBT e 4,6-DMDBT foi



aquele que possuía o maior teor de compostos oxigenados em sua superfície, quando comparado aos adsorventes comerciais estudados.

O efeito do teor de oxigenados na remoção de nitrogenados foi estudado por Almarri et al. (2009) que avaliaram sete carvões ativadas e 3 aluminas ativadas na remoção de nitrogenados em presença de compostos sulfurados e compostos aromáticos. A capacidade de adsorção e a seletividade desses adsorventes foram quantitativamente medidas com o auxílio da cromatografia gasosa acoplada ao detector por ionização em chama (GC-FID). Foram avaliados, em uma carga modelo, os seguintes compostos: DBT, 4,6-DMDBT, indol, quinolina, naftaleno, 1-metil-naftaleno e fluoreno em decano como solvente. As aluminas mostraram uma seletividade moderada para os compostos nitrogenados avaliados e uma seletividade muito baixa para compostos sulfurados e aromáticos (Figura 13).

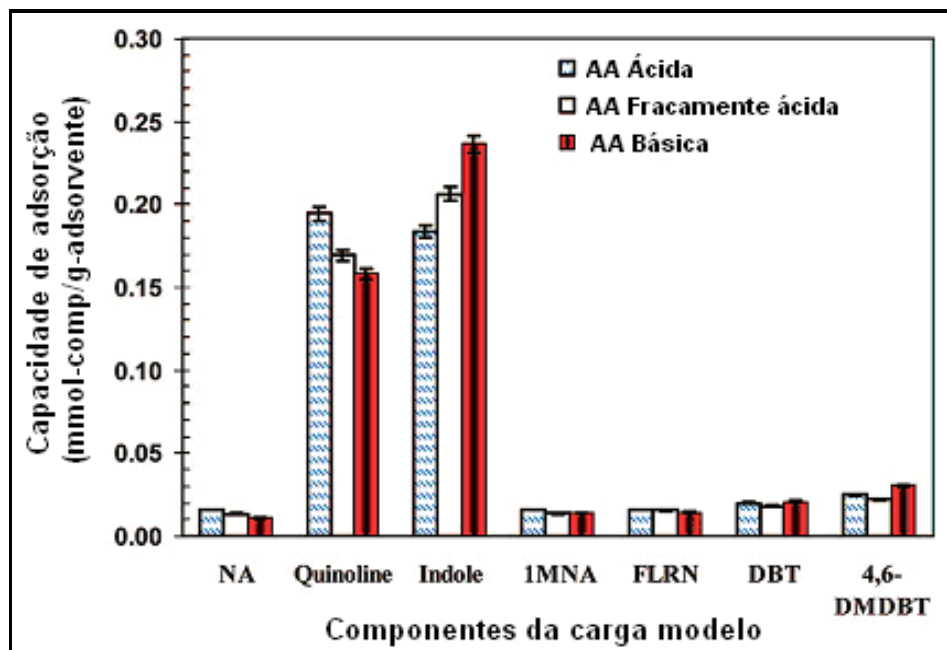


Figura 13: Capacidades de adsorção para aluminas. (Almarri, 2009)

A Figura 14 mostra os resultados obtidos para as capacidades de adsorção dos carvões ativados avaliados e aqueles que apresentaram as maiores capacidades para compostos nitrogenados e sulfurados são aqueles com maiores áreas superficiais e maiores teores de oxigenados em sua superfície.

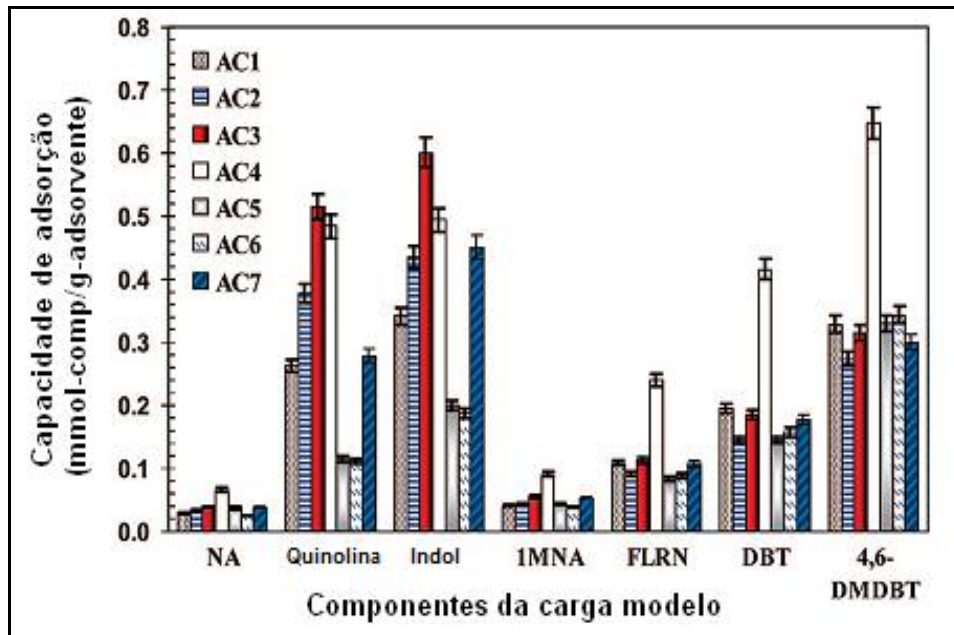


Figura 14: Capacidades de adsorção para carvões ativados. (Almarri, 2009)

Os adsorventes com melhor desempenho para nitrogenados e sulfurados, AC3 e AC4 foram avaliados em testes de leito fixo. As curvas de ruptura (Figuras 15 e 16) obtidas confirmaram os resultados de seletividade obtidos nos ensaios de capacidade de adsorção.

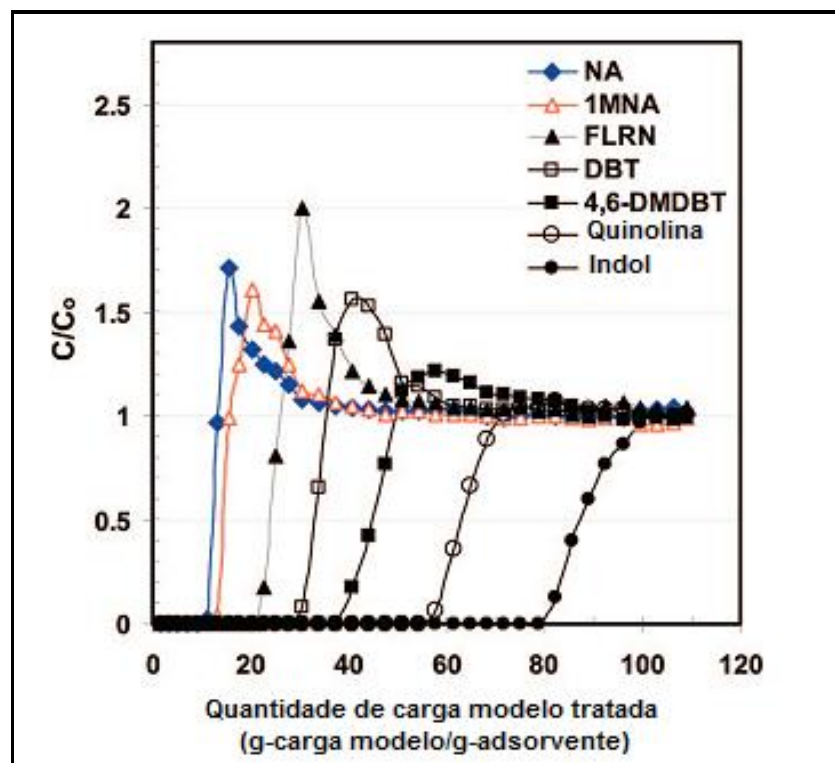


Figura 15: Curvas de ruptura de diferentes compostos em carvão ativado (AC3). (Almarri, 2009)



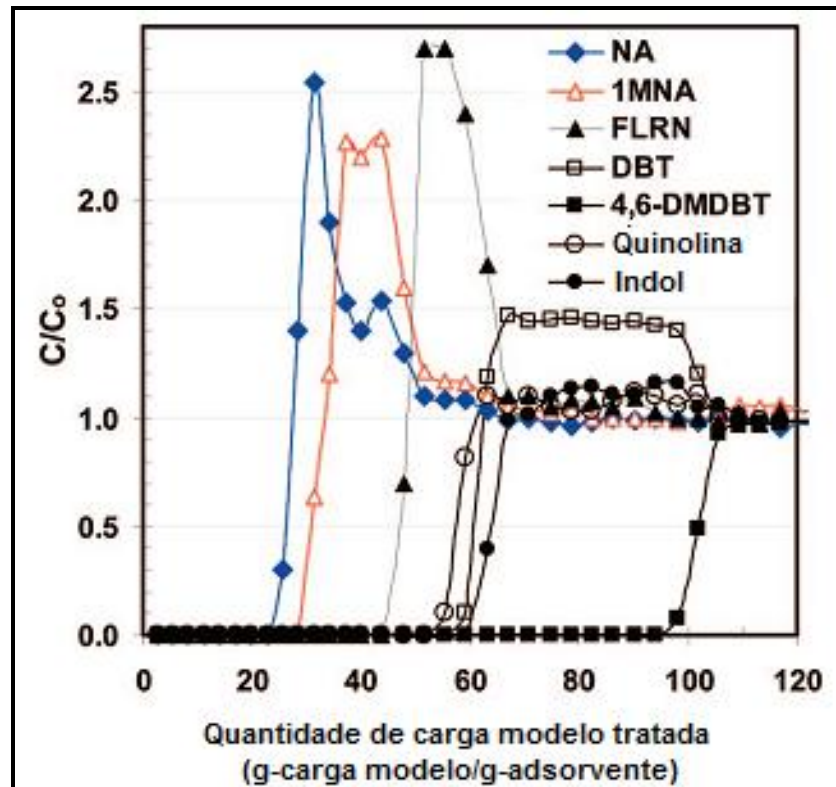


Figura 16: Curvas de ruptura de diferentes compostos em carvão ativado (AC4).

O efeito de oxigenados na superfície de carvões também foi estudado por Na et al. (2011), em doze amostras de carvões ativados, onde verificou que os grupos ácidos, principalmente os ácidos carboxílicos, são os principais responsáveis pela remoção de compostos nitrogenados básicos e neutros e que a performance da adsorção pode ser aumentada utilizando compostos oxigenados suportados na superfície do carvão. Estudos realizados por Zhou (2009) apresentaram resultados similares.

Srivastav (2009) avaliou o comportamento do refratário DBT na adsorção em alumina. Foram feitos estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção utilizando GC-FID para monitorar o comportamento de dibenzotiofeno em hexano, como solvente. O trabalho teve como principal objetivo obter dados cinéticos, de equilíbrio e a termodinâmica do processo de adsorção, complementando o estudo feito por Kim et al. (2006).

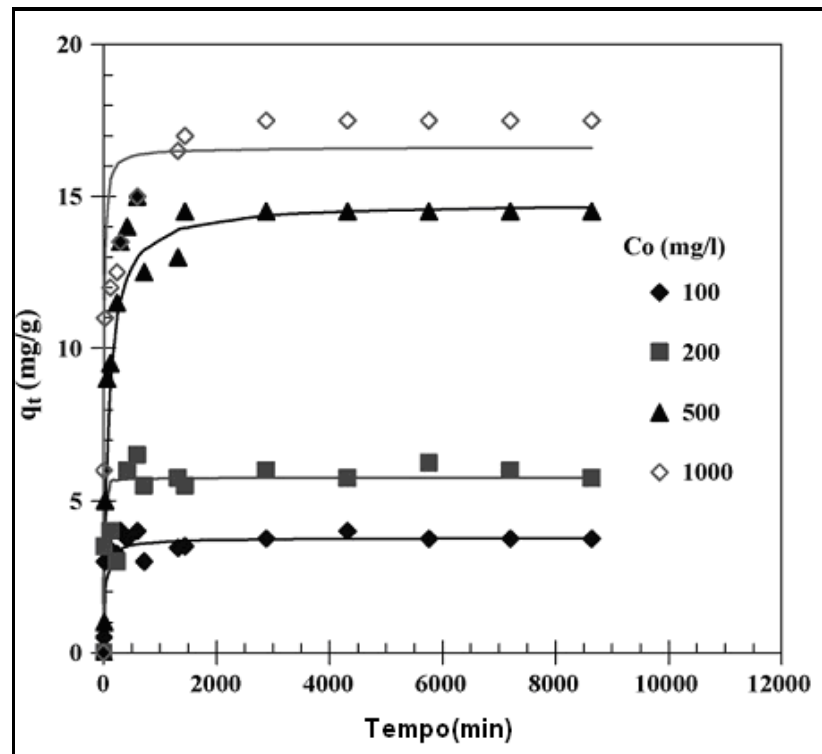


Figura 17: Efeito do tempo de contato na remoção de enxofre em alumina para diferentes concentrações iniciais de enxofre ( $C_0$ ). (Srivastav, 2009)

A partir dos estudos cinéticos feitos por Srivastav (2009), observa-se pela Figura 17 que o DBT é removido rapidamente nos 30 primeiros minutos do ensaio e que a remoção cessa depois de 24 h de contato com a alumina estudada. Segundo o autor, no estágio inicial a superfície dos sítios de adsorção é rapidamente ocupada, e em seguida os sítios que não foram ocupados foram difíceis de serem atingidos devido às forças de repulsão existentes entre o soluto adsorvido e a carga. Além disso, as moléculas do DBT foram preferencialmente adsorvidas em macroporos e mesoporos, dificultando a adsorção nos microporos do adsorvente, provocando uma diminuição da velocidade da remoção.

Blanco-Brieva (2011) estudou a eficiência de adsorventes metalo-orgânicos (“MOF”) comerciais comparativamente à zeólita-Y na remoção de BT, DBT e 4,6-DMDBT em 2, 2, 4-trimetil pentano, no qual os compostos sulfurados estudados foram determinados separadamente por GC-FID. Estudos iniciais foram realizados para selecionar o melhor adsorvente na remoção de DBT. O melhor adsorvente, denominado C300, foi avaliado na remoção de BT e 4,6-DMDBT. As isotermas (Figura 18) obtidas nos estudos de adsorção

mostraram, apesar do impedimento estérico, uma maior capacidade de adsorção para DBT quando comparado ao BT. O autor destacou que os resultados obtidos podem ser atribuídos a uma dupla adsorção, química e física, desse composto.

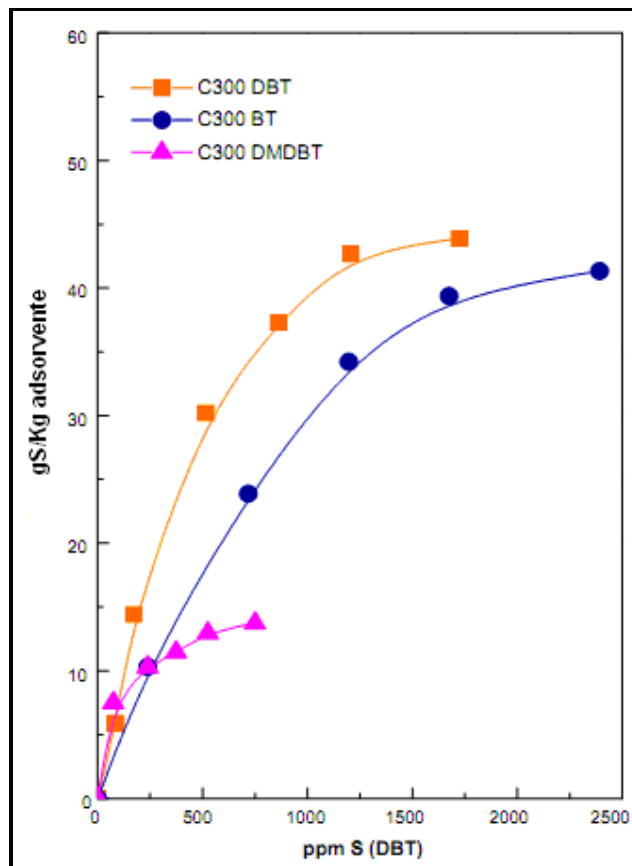


Figura 18: Isotermas de adsorção para DBT, BT e 4,6-DMDBT para o adsorvente C300. (Blanco-Brieva, 2011)

Bo Sun (2010) estudou, concomitantemente, compostos sulfurados (BT e DBT) e compostos nitrogenados básicos (piridina e quinolina) em uma carga modelo para avaliar carvões microporosos na remoção desses contaminantes utilizando GC-FID. Os resultados obtidos para o adsorvente microporoso foram comparados a um carvão mesoporoso (MC) e um carvão ativado comercial (AC). As características texturais dos adsorventes testados são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades texturais de amostras de carvão e suas performances na dessulfurização e denitrogenação (Bo Sun, 2010).

<b>Amostra</b>	<b>Área Específica BET (cm<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume total de poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Volume de microporos (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Tamanho de poros (nm)</b>	<b>Remoção de BT (%)</b>	<b>r<sub>DBT</sub> (%)</b>	<b>r<sub>piridina</sub> (%)</b>	<b>r<sub>quinolina</sub> (%)</b>
<b>AC</b>	1394	0.67	0.51	-	45.1	100	31.4	50.3
<b>MC</b>	1339	1.68	0.41	15	53.5	100	27.5	56.9
<b>C<sub>DAH-45</sub></b>	598	0.33	0.25	0.50-0.59	60.2	100	30.0	81.7

r: taxa de remoção

As características texturais de um adsorvente como área superficial, volume de poros e tamanho de poros são conhecidas como fatores importantes na performance de um adsorvente. Entretanto, os resultados obtidos para o adsorvente desenvolvido C<sub>DAH-45</sub> fornecem uma indicação de que elevada área superficial e grande tamanho de poros e volume de poros não são indispensáveis para alcançar uma alta performance na dessulfurização e desnitrogenação por adsorção. A presença de macroporos, indicada nos estudos de equilíbrio e a uniformidade dos microporos do adsorvente C<sub>DAH-45</sub> foram os principais fatores indicados pelo autor para o melhor desempenho do adsorvente microporoso desenvolvido.

O efeito de aromáticos na remoção de sulfurados utilizando carvões com porosidade controlada como adsorventes, foi estudado por Jeon et al. (2009) com o uso da técnica GC-PFPD na determinação de BT, DBT e 4,6-DMDBT em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, como solventes. A técnica foi utilizada tanto na quantificação dos compostos estudados em carga modelo quanto na identificação de compostos sulfurados presentes em diesel comercial (Figura 19).

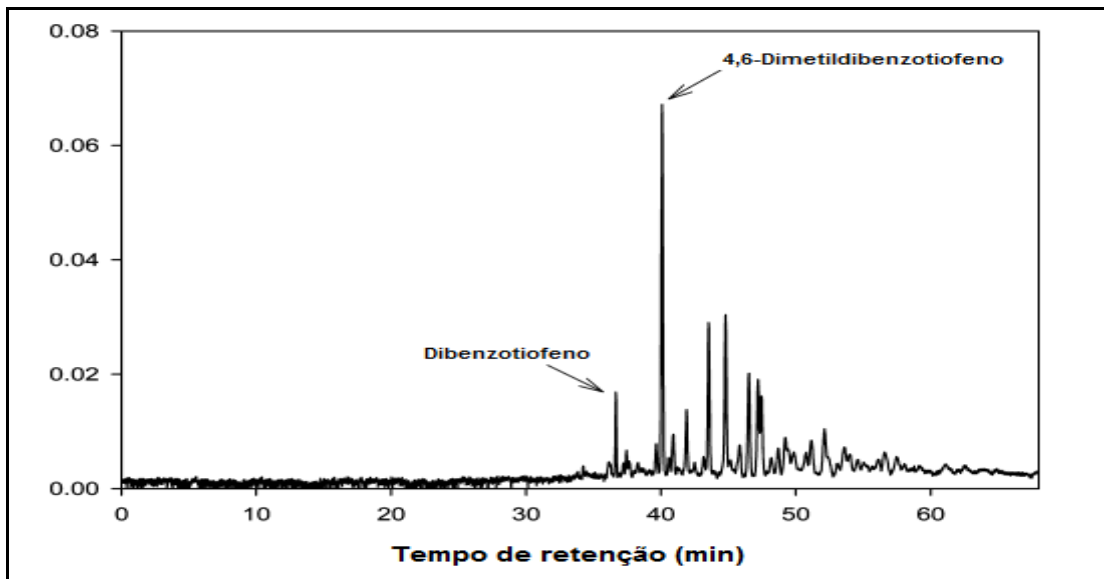


Figura 19: Cromatograma de diesel comercial por GC-PFPD. (Jeon et al., 2009)

No estudo realizado por Jeon et al. (2009), uma carga modelo foi utilizada para avaliar a influência de aromáticos na capacidade de adsorção dos adsorventes estudados. Verificou-se que as capacidades de adsorção diminuem com o aumento do teor de aromáticos (Figura 20), e não sofrem alteração com o aumento da área superficial dos adsorventes.

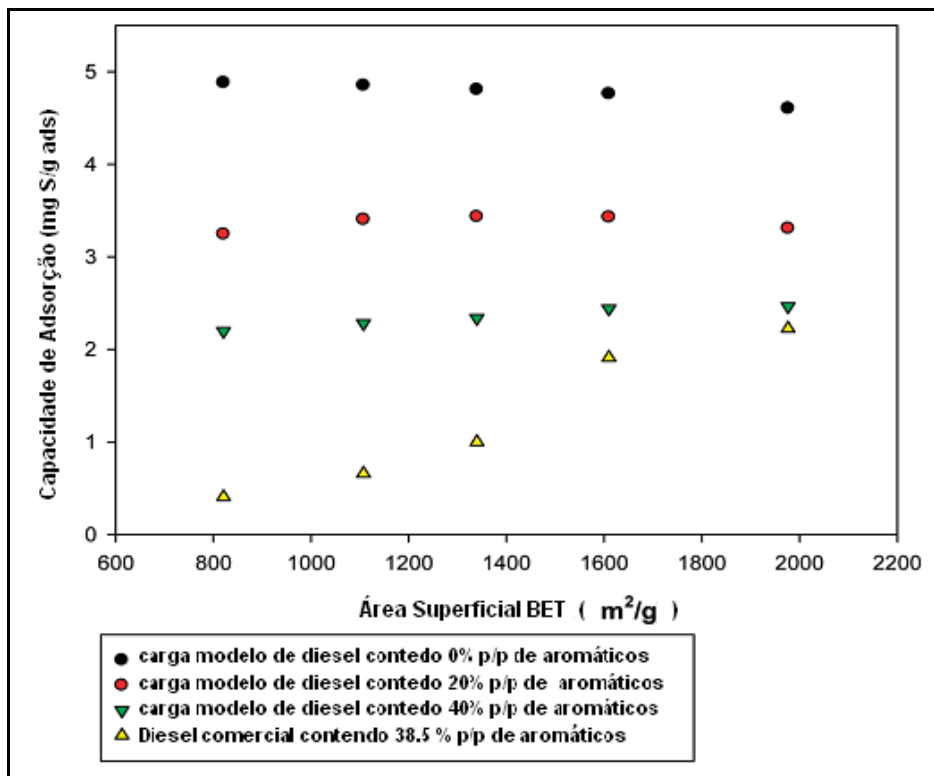


Figura 20: Capacidades de adsorção de enxofre em carvões em diferentes concentrações de aromáticos em carga modelo de diesel e em diesel comercial. (Jeon et al., 2009)

No entanto, observa-se que para o diesel comercial a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da área superficial. No caso da carga modelo, as moléculas estudadas são menores que as encontradas na carga real, sendo facilmente removidas devido ao tamanho similar dos microporos nas amostras de adsorventes estudadas. As amostras com maiores áreas específicas são aquelas com maior tamanho de poros facilitando a adsorção das moléculas maiores encontradas no diesel comercial.

Com objetivo similar ao de Jeon et al. (2009), Shi et al. (2011) avaliaram o efeito de aromáticos na remoção de DBT em adsorventes metalo-orgânicos (“MOFs”). Para o estudo foi utilizado isoctano como solvente e benzeno e naftaleno como co-solventes. As técnicas de GC-PFPD e GC-FID foram empregadas na determinação de DBT e de hidrocarbonetos, respectivamente. O trabalho mostrou que elevados teores de aromáticos a níveis similares aos encontrados em uma carga real tem efeito significativo na capacidade de adsorção do composto sulfurado. A Figura 21 mostra a curva de ruptura de uma carga modelo com 52 ppm de enxofre, 700 ppm de naftaleno e 20 % vol. de benzeno. Observa-se uma rápida saturação dos componentes da carga, confirmando que concentrações elevadas de aromáticos drasticamente limitam a adsorção.

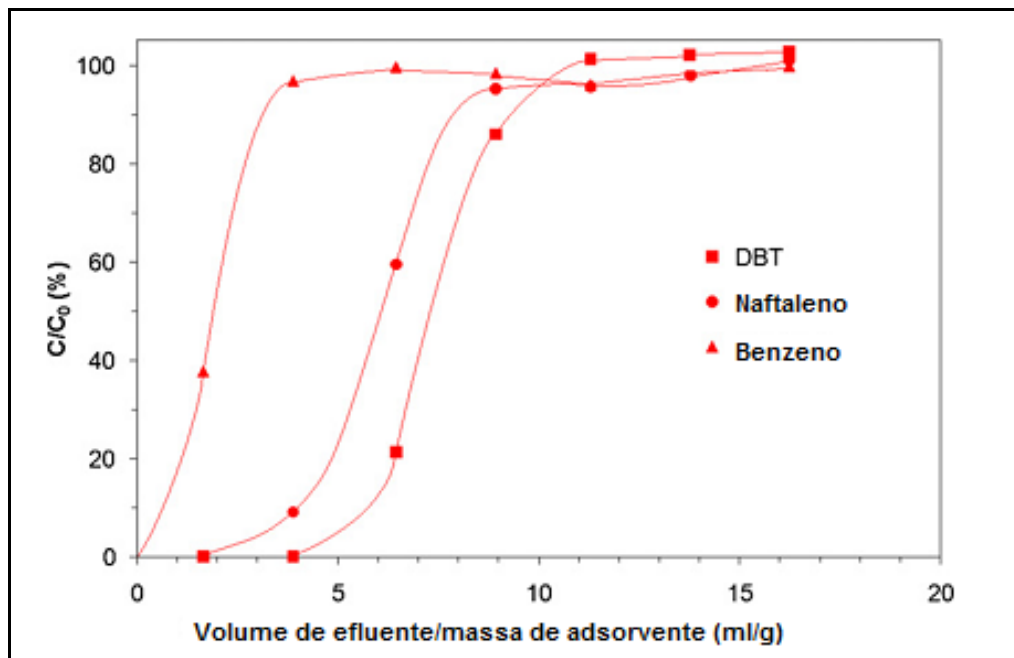


Figura 21: Curvas de ruptura para DBT, naftaleno e benzeno. A carga continha 52 ppm de enxofre como DBT, 700 ppm de naftaleno e 20% vol de benzeno. (Shi et al., 2011)

A remoção de BT e DBT utilizando aluminas (ácida, básica e neutra) como adsorventes foi estudada por Scherer et al. (2009) utilizando a técnica de GC-PFPD. Uma

amostra de diesel comercial foi dopada com os compostos citados com o objetivo de empregar uma matriz similar aos óleos tratados nas refinarias. Os estudos de remoção em função do tempo indicaram que o DBT é adsorvido em quantidade superior ao BT, indicando uma maior interação com as aluminas estudadas (Figuras 22 e 23).

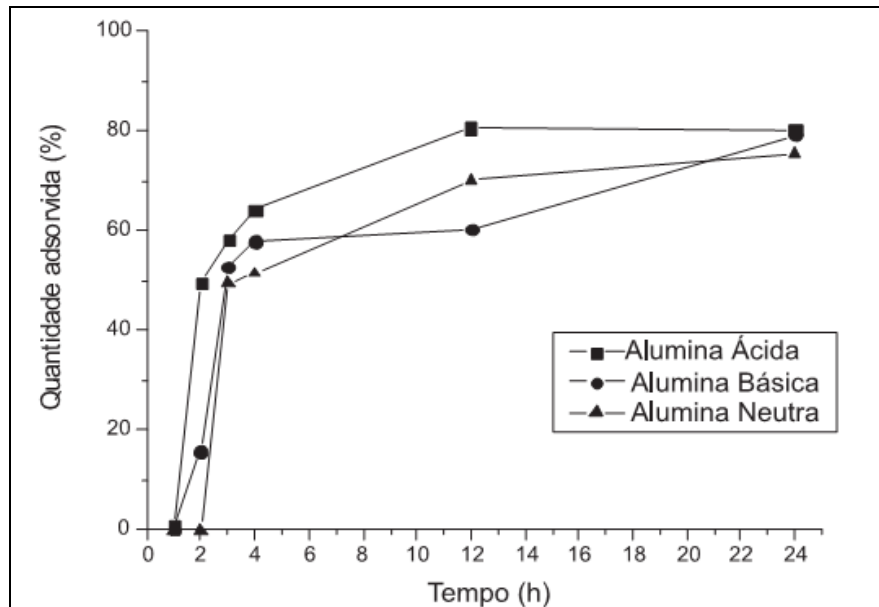


Figura 22: Quantidade adsorvida de dibenzotiofeno (%).(Scherer et al., 2009)

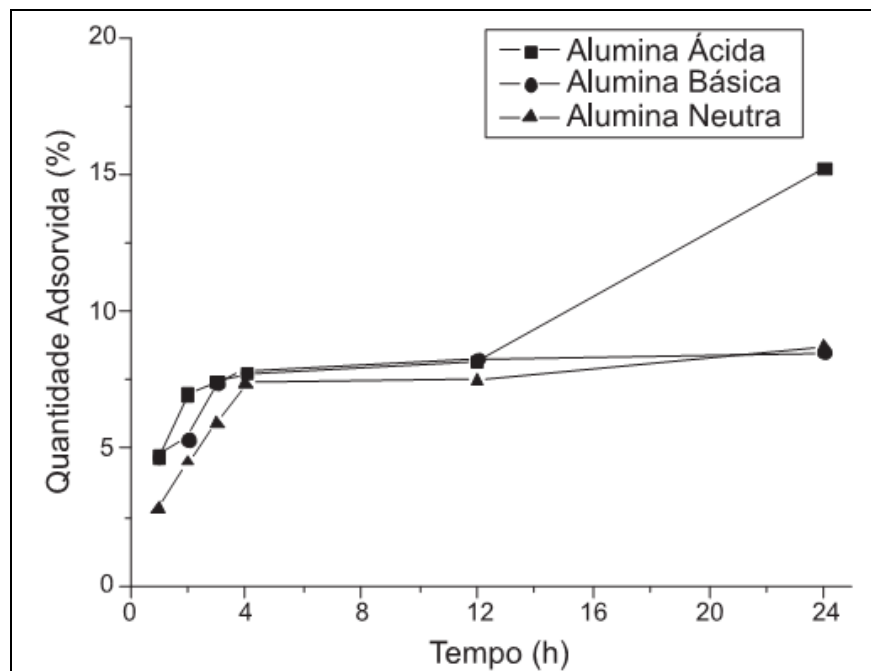


Figura 23: Quantidade adsorvida de benzotiofeno (%) (Scherer et al., 2009).

A técnica de GC-PFPD foi utilizada por Muzic et al. (2010) para determinar os compostos sulfurados presentes em diesel, antes e depois dos estudos de equilíbrio de adsorção, para verificar quais compostos foram seletivamente removidos (Figura 24).

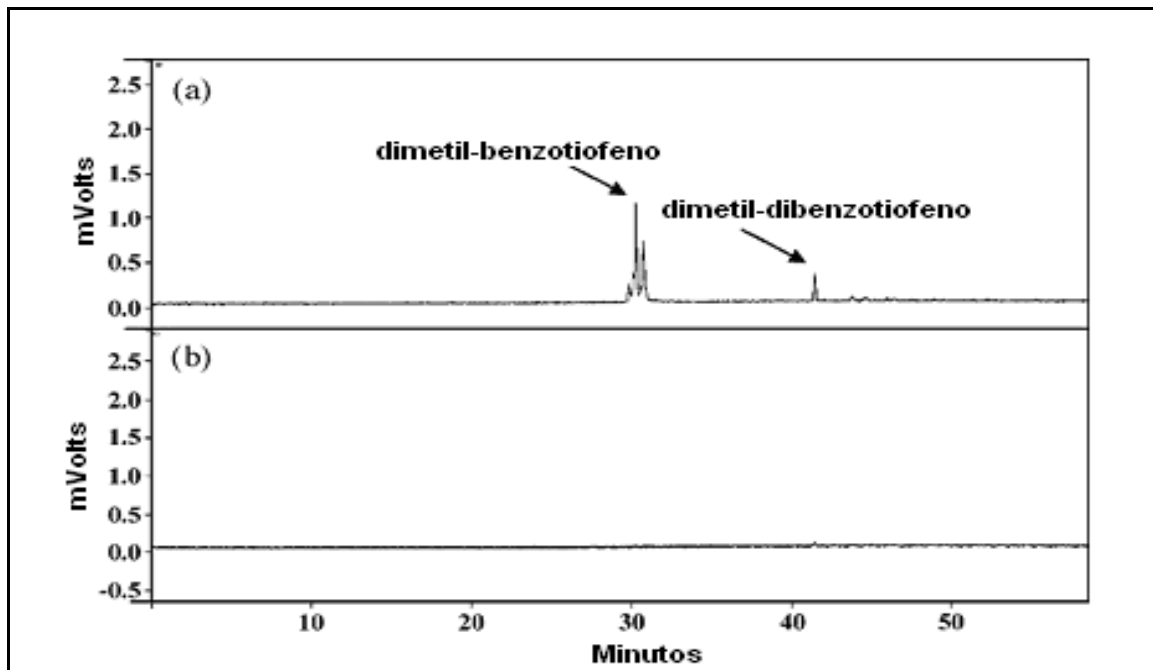


Figura 24: Cromatogramas de compostos de enxofre em diesel: (a) inicial e (b) amostra tratada. (Muzic et al., 2010)

Foram avaliados dois adsorventes comerciais, um carvão ativado e uma zeólita. Estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção foram realizados para determinar a eficiência dos adsorventes e o carvão ativado forneceu o melhor resultado de remoção. Os estudos de equilíbrio indicaram que ocorre, principalmente, fisissorção, e que a baixa performance obtida pela zeólita se deve ao fato de que a mesma, para ser eficiente, deve ser capaz de formar, pelo menos, ligações fracas com os compostos sulfurados (quimissorção).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foi utilizada por Kumagai et al. (2010) para quantificar DBT e avaliar a influência de solventes utilizados em cargas modelo de diesel na remoção desse composto em fibra de carvão ativado e carvão ativado granular, como adsorventes. Os estudos cinéticos (Figuras 25 e 26) mostraram que o carvão ativado granular adsorve o DBT mais rapidamente em comparação à fibra de carvão, independente do solvente utilizado.



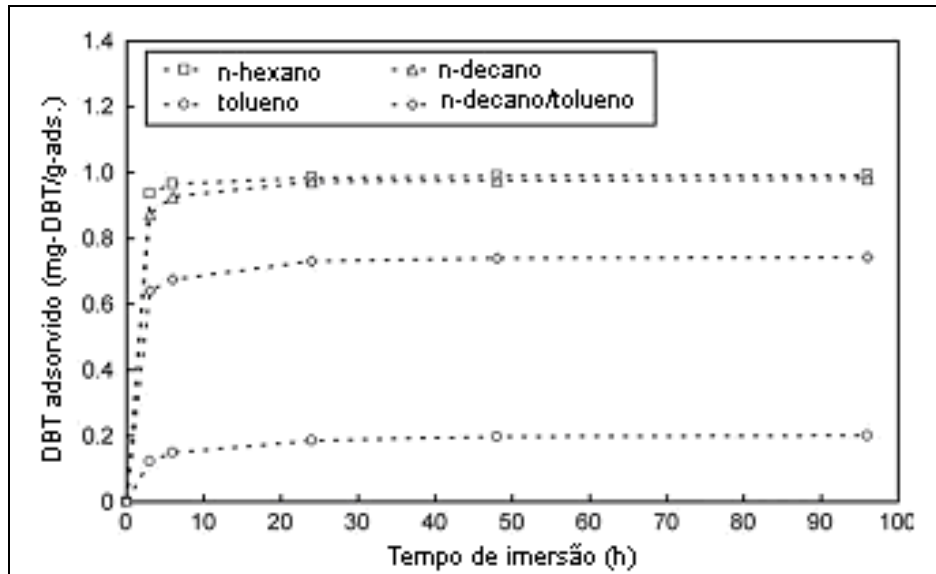


Figura 25: Adsorção de DBT utilizando fibra de carvão ativado em diferentes solventes. (Kumagai et al., 2010)

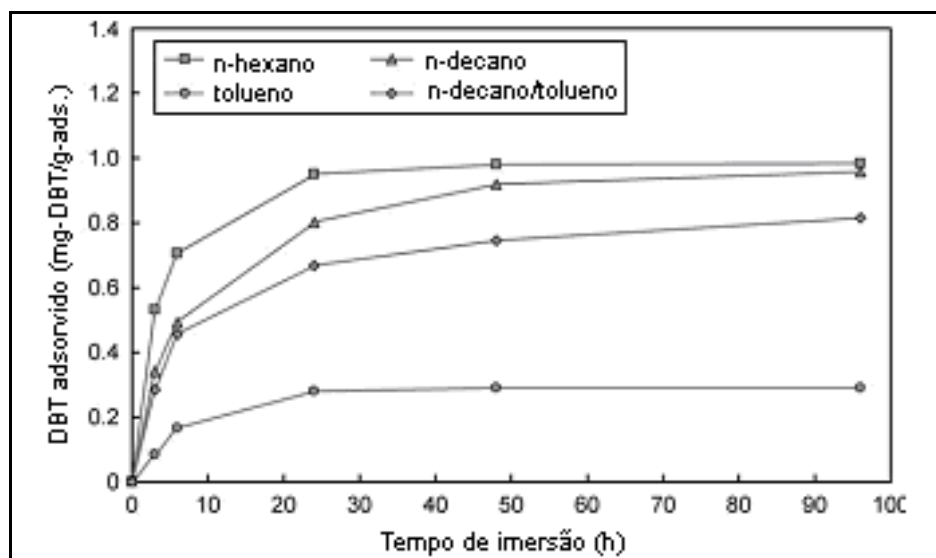


Figura 26: Adsorção de DBT utilizando carvão ativado granular em diferentes solventes. (Kumagai et al., 2010)

O comportamento de DBT nos adsorventes estudados foi influenciado pelo tipo de solvente usado. Uma maior adsorção foi observada para n-hexano e n-decano. A competição entre DBT e tolueno, solvente aromático estudado, foi indicada pela menor adsorção de DBT na presença desse solvente.

A espectrometria de massas foi utilizada por O.van Rheinberg et al. (2008) para avaliar a remoção de sulfurados em três cargas, um gasóleo (850 ppm S), um gasóleo com baixo teor de enxofre (50 ppm S) e um diesel com baixo teor de enxofre (6 ppm). Para o

estudo foram utilizados diferentes tipos de adsorventes, peneiras moleculares, carvões ativados, Nickel-Raney e níquel suportado em alumina ( $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ). O trabalho teve como principal objetivo a remoção dos compostos refratários ao HDT e o adsorvente que melhor removeu esses compostos foi o  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ . As curvas de ruptura obtidas para esse adsorvente foram analisadas por essa técnica para avaliar benzotiofenos (Figura 27) e dibenzotiofenos (Figura 29) que foram removidos, ou não, durante o processo de adsorção do gasóleo (850 ppm S).

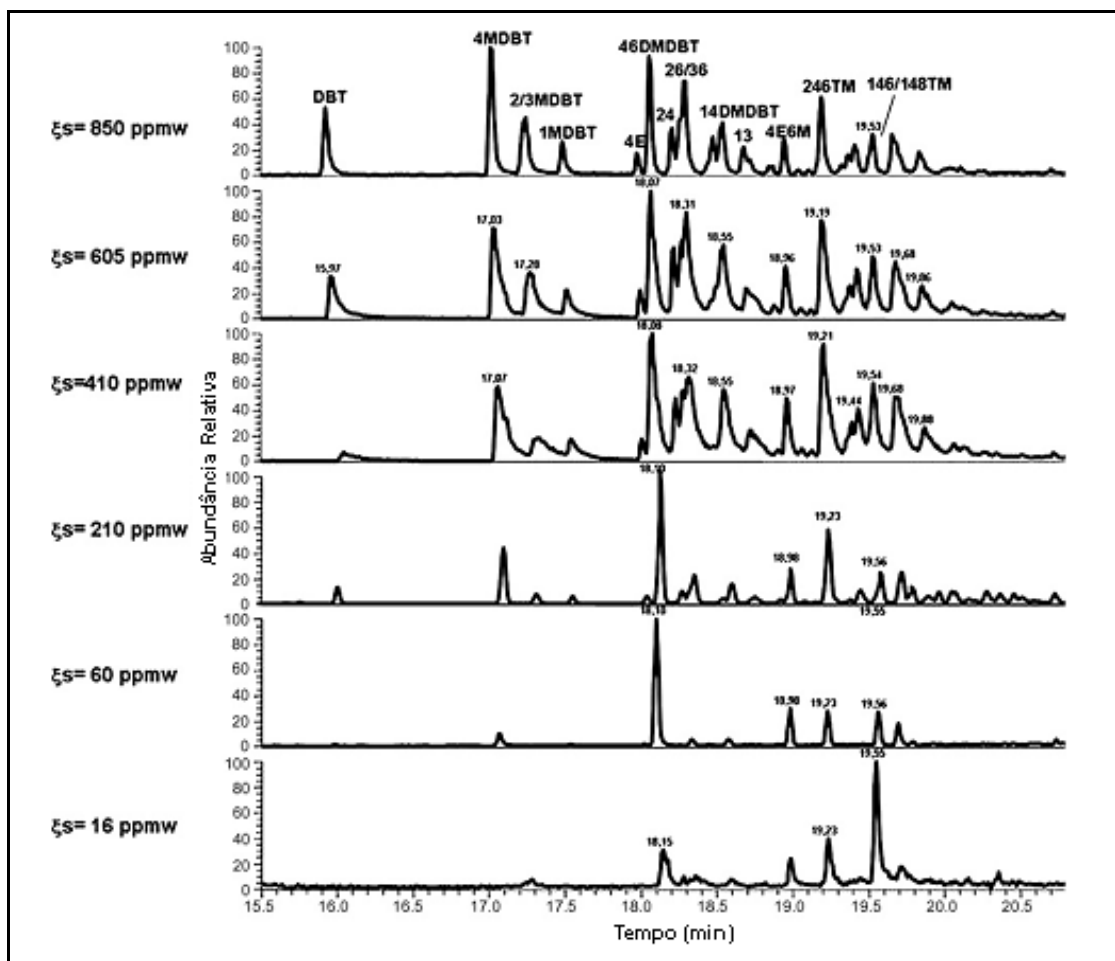


Figura 27: Cromatogramas de GC-MS da curva de ruptura de diferentes DBTs durante a dessulfurização de gasóleo a 850 ppm de enxofre usando adsorvente  $\text{Ni/NiO-Al}_2\text{O}_3$ . (van Rheinberg et al., 2008)

De acordo com os cromatogramas mostrados na Figura 28, os compostos majoritários encontrados no gasóleo da família de dibenzotiofenos são 4-metil-dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Na amostra inicial (16 ppm), os compostos majoritários foram

removidos completamente restando os compostos 1,4,6-trimetil-dibenzotiofenos e traços de 4,6-DMDBT, 4-etil, 6-metil-dibenzotiofeno e 2,4,6-trimetildibenzotiofeno.

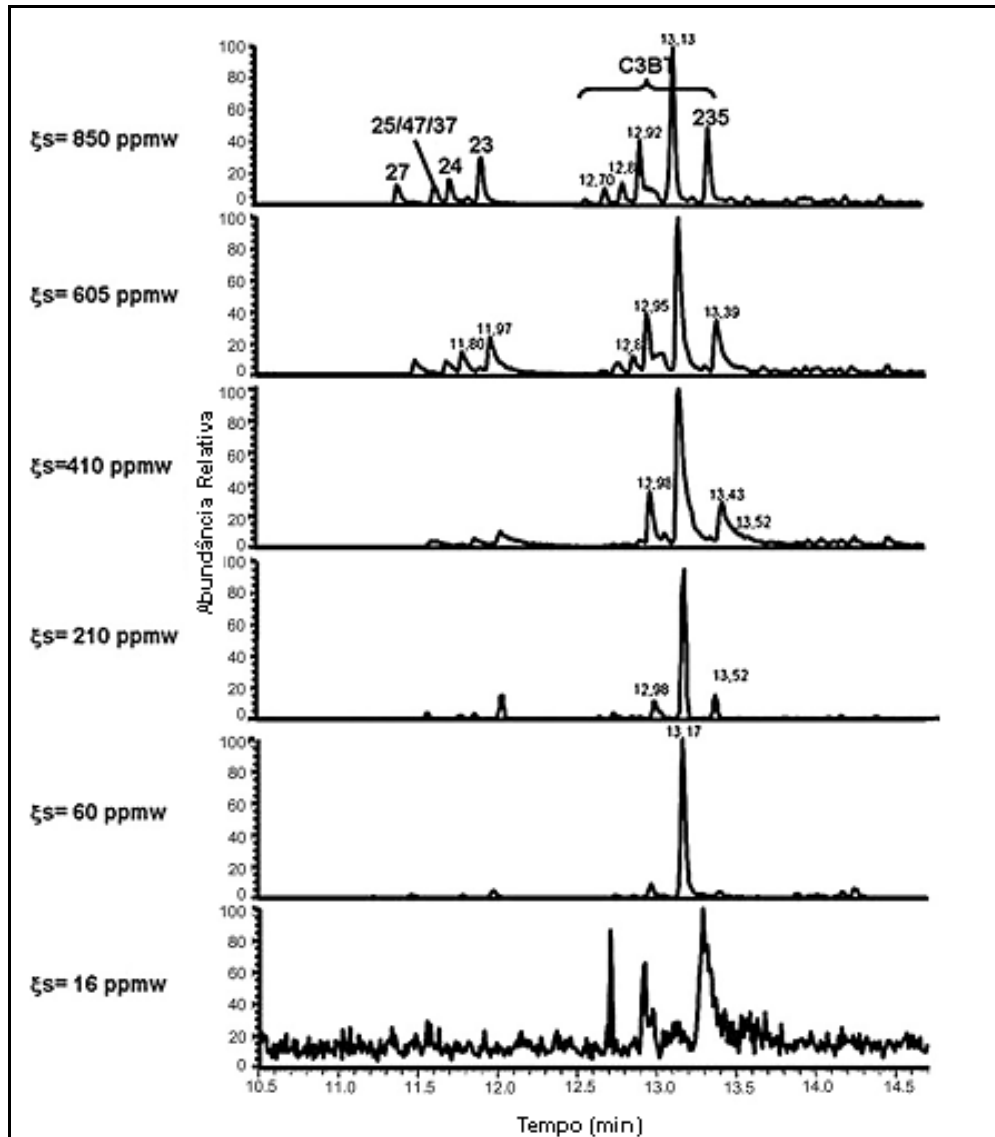


Figura 28: Cromatogramas de GC-MS da curva de ruptura de diferentes BTs durante a dessulfurização de gasóleo a 850 ppm de enxofre usando adsorvente Ni/NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (van Rheinberg et al. , 2008)

Para os benzotiofenos, os cromatogramas (Figura 28) indicam que os compostos majoritários são os trimetil-benzotiofenos. No início do processo (16 ppm) é possível observar a presença desses compostos tornando-os tão difíceis de serem removidos quanto os DBTs. A análise detalhada de BTs e DBTs mostrou uma grande influência da estrutura molecular no processo de adsorção, a complexidade da molécula e o impedimento estérico, especialmente na posição 4 e 6, inibem a interação do enxofre com o níquel do adsorvente estudado.

Outras técnicas como fluorescência ultravioleta (Mansoor, 2011; Seredych 2010) e cromatografia líquida de alta performance (Seredych, 2011) também foram empregadas para monitorar e determinar contaminantes sulfurados em estudos de adsorção seletiva.

Através do levantamento bibliográfico, foi possível verificar que as técnicas cromatográficas são uma ferramenta importante nos estudos de adsorção, pois através dessas técnicas, tem-se uma gama de informações do processo de adsorção, seja da amostra estudada, seus contaminantes e também do tipo de adsorvente que deve ser empregado para este fim. Os estudos em geral feitos em cargas modelo são úteis na obtenção de diversos parâmetros porém como citado anteriormente não descrevem o real comportamento de cargas reais. O presente estudo utilizará a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para avaliar o comportamento de compostos nitrogenados e sulfurados em uma carga de diesel em três diferentes adsorventes em testes de leito fixo.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e as metodologias experimentais utilizados da execução deste trabalho.

### 2.1 Materiais

#### 2.1.1 Carga de diesel

Neste trabalho foi utilizada como carga real, uma carga típica de óleo diesel, gentilmente cedida pela Petrobrás (CENPES). A caracterização da amostra é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades da carga de diesel.

Propriedade	Unidade	Carga de diesel
Massa específica	g/mL	0,9068
Viscosidade (25°C)	cst	6,841
Enxofre Total	mg/Kg	4720,71
Nitrogênio Total	mg/Kg	1277,65
Aromáticos Totais	%	61,2
Monoaromáticos	%	15,2
Diaromáticos	%	39,1
Triaromáticos	%	6,2
Poliaromáticos	%	0,7

#### 2.1.2 Adsorventes

Os adsorventes utilizados foram selecionados em estudos de adsorção na remoção de contaminantes nitrogenados e sulfurados em óleo diesel desenvolvidos no Laboratório de Engenharia e Tecnologia em Petróleo e Petroquímica (UERJ).

Foram utilizadas duas argilas e uma sílica. As argilas utilizadas são bentonitas ativadas com ácidos, conferindo a essas argilas características adsorptivas. Os adsorventes utilizados são de uso comercial e encontram-se listados na Tabela 5.

Tabela 5: Adsorventes comerciais utilizados.

<b>Adsorvente</b>	<b>Fabricante</b>
F-24	Engelhard
Tonsil CO- Jet	Sud-Chemie
Silica	PQ Corporation

### 2.1.3 Solventes, reagentes e padrões

As especificações, dos padrões analíticos, solventes e alumina, utilizados nos estudos de extração em fase sólida são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6: Solventes, reagentes e padrões utilizados.

Material	Fabricante	Pureza
Carbazol	Vetec	96%
Quinolina	Sigma-Aldrich	98%
Benzotiofeno	Fluka	95%
Dibenzotiofeno	Fluka	98%
1-metil-naftaleno	Sigma-Aldrich	95%
Tolueno	Vetec	P.A.
Clorofórmio	Tedia	HPLC
Metanol	Tedia	Grau Pesticida
Hexano	Tedia	P.A.
Alumina Neutra	Vetec	-
Lã de vidro	Vetec	-

## 2.2 Metodologias

### 2.2.1 Análise textural

Esta análise foi realizada no equipamento ASAP 2020 da Micromeritics sendo determinada a área específica, o tamanho de poro e volume de poro a partir da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K. As amostras foram tratadas a 350°C e 5 µmHg por 1000 minutos para remoção de impurezas presentes na superfície do material. A área específica foi obtida a partir do método BET e o volume e diâmetro de poros pelo método BJH. As análises foram realizadas no laboratório LETPP (UERJ).

### 2.2.2 Análise química por fluorescência de raios-X

Para a determinação da composição química dos adsorventes foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX) série EDX-720 da Shimadzu. As amostras foram trituradas e peneiradas para granulometria de 100 mesh. Os resultados foram obtidos através de análise semi-quantitativa.

### 2.2.3 Determinação de enxofre e nitrogênio totais

Utilizou-se o analisador vertical de enxofre e nitrogênio ANTEK 9000 VNS para determinação do teor de enxofre e nitrogênio total presente na carga original e nas amostras geradas, de acordo com as metodologias descritas nas normas ASTM D-4629-08 para nitrogênio e ASTM D-5453-08b para enxofre.

### 2.2.4 Testes de adsorção em leito fixo

Para os testes em leito fixo foi utilizada uma coluna de aço inox com 2,54 cm de diâmetro e altura de 24 cm. O controle de temperatura foi realizado através de uma seção de aquecimento com 20 cm de altura com um termopar interno utilizado para monitorar a temperatura ao longo do leito. A coluna foi empacotada com o adsorvente selecionado. Após a montagem da torre, o adsorvente foi pré-tratado com fluxo de nitrogênio a 150°C por uma hora. A coluna foi alimentada em sentido ascendente com uma bomba modelo Aldos. O teste foi realizado a 40° C. Após o início do teste, foram recolhidos aproximadamente 4 mL de amostra em intervalos de tempo pré-definidos. A Figura 29 mostra a unidade de bancada utilizada nos testes em leito fixo.

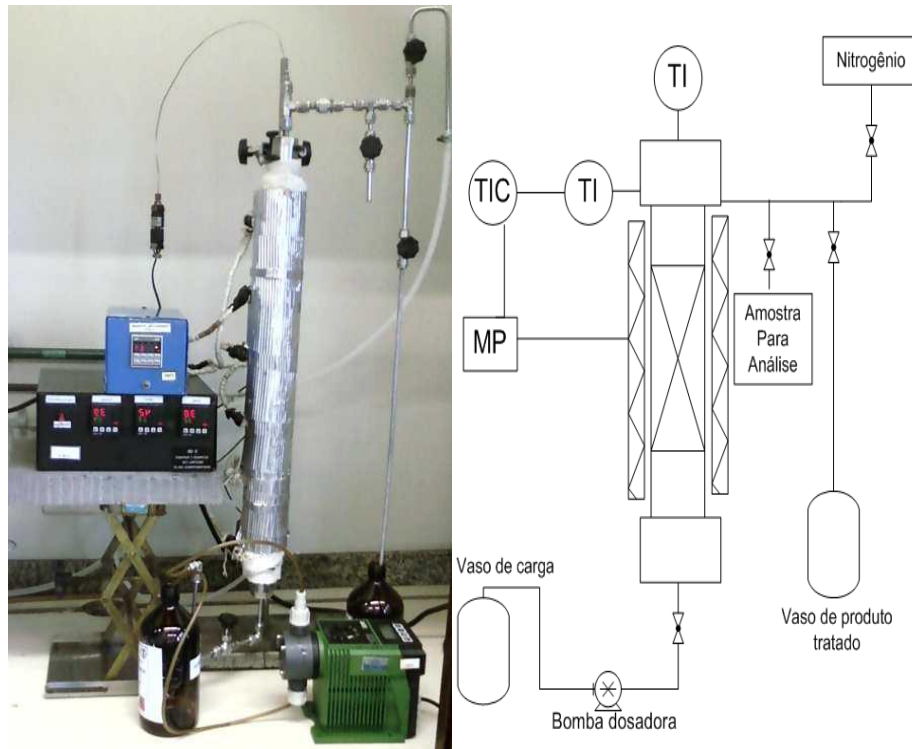


Figura 29: Unidade de bancada utilizada nos testes de leito fixo. Fotografia e esquema da unidade. TI – indicador de temperatura; TIC – indicador e controlador de temperatura; MP – módulo de potência.

### 2.2.5 Extração em fase sólida

A extração dos compostos sulfurados e nitrogenados foi realizada utilizando-se uma coluna de vidro de 24 mm de diâmetro por 400 mm de altura utilizando procedimento descrito por Yang (2008) com modificações. O adsorvente utilizado nos testes foi uma alumina neutra comercial (70-290 *mesh*), pré-ativada a 200 °C por 3 horas. A coluna foi preenchida com 20 g de alumina suspensa em 50 mL de hexano. Deixou-se o solvente eluir retendo somente a alumina sem remover totalmente o solvente, deixando-o com um volume suficiente para cobrir a alumina sem deixa-la secar, aproximadamente 1 cm acima da alumina. 1 g da amostra foi solubilizado em 5 mL de hexano e adicionado ao topo da coluna. Após a adição da amostra, a mesma foi eluída com três solventes diferentes: 75 mL de n-hexano (Fração 1), 50 mL de clorofórmio (Fração 2) e 50 mL da mistura clorofórmio e metanol (4:1 v/v) (Fração 3) (Figura 30). Os eluatos foram recolhidos em balão e levados ao evaporador rotatório a fim remover o solvente. Os resíduos obtidos foram diluídos em 1 mL de tolueno e injetados no



GC-MS. As Frações 1 e 2 foram injetadas na condição A descrita na Tabela 5 e a Fração 3 foi analisada na condição B descrita na Tabela 6.

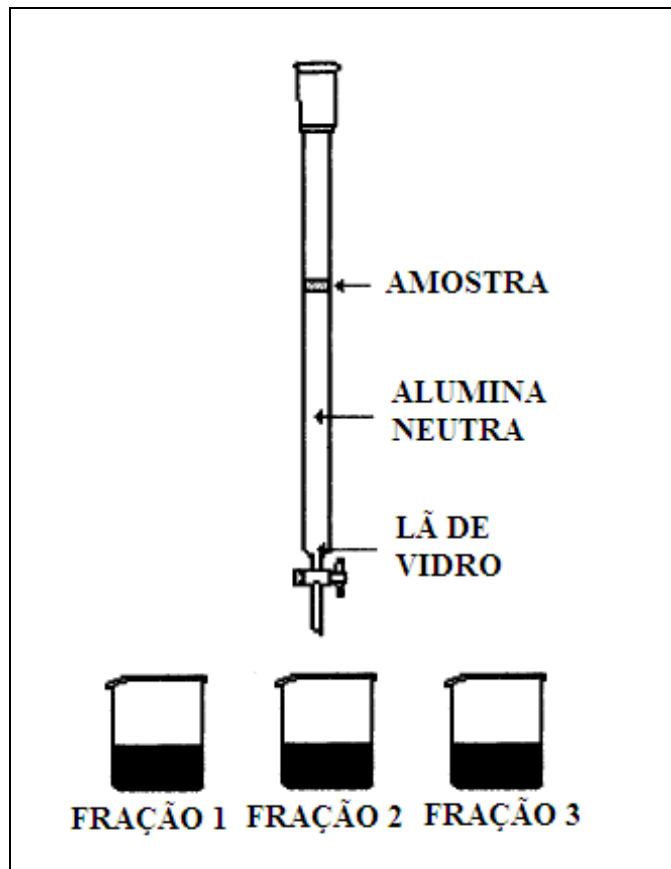


Figura 30: Aparelhagem de extração em fase sólida.

### 2.2.6 Análise cromatográfica acoplada a espectrometria de massas

Foi utilizado o sistema GC-MS, com cromatógrafo 6890 Agilent acoplado ao detector de massas, tipo quadrupolo, 5973N também da Agilent. O detector de massas operou com a linha de transferência à temperatura de 280°C, no modo SCAN de 50-450 m/z. A energia dos elétrons foi de 70 eV, temperatura da fonte de íons foi de 230°C. As condições cromatográficas são mostradas nas Tabelas 7 e 8. As Frações 1 e 2 foram injetadas na condição A descrita na Tabela 7 e a Fração 3 foi analisada na condição B descrita na Tabela 8.

Tabela 7: Condições cromatográficas A utilizadas nas Frações 1 e 2.

<b>Coluna</b>	HP5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m)
<b>Gás de arraste</b>	Hélio
<b>Temperatura do forno</b>	Temperatura inicial: 40°C Rampa de aquecimento: 20°C/min Temperatura : 100°C Rampa de aquecimento: 8°C/min Temperatura final 300 C (7 min)
<b>Injetor</b>	250°C
<b>Divisão de fluxo</b>	100:1
<b>Volume de injeção</b>	1 $\mu$ L

Tabela 8: Condições cromatográficas B utilizadas na Fração 3.

<b>Coluna</b>	HP5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m)
<b>Gás de arraste</b>	Hélio
<b>Temperatura do forno</b>	Temperatura inicial: 40°C Rampa de aquecimento: 20°C/min Temperatura : 100°C Rampa de aquecimento: 8°C/min Temperatura final 300 C (7 min)
<b>Injetor</b>	250°C
<b>Divisão de fluxo</b>	Sem divisão de fluxo (modo <i>splitless</i> )
<b>Volume de injeção</b>	1 $\mu$ L

As amostras analisadas por GC-MS tiveram sua composição avaliada pelo monitoramento de íons característicos da molécula pesquisada. Uma vez identificada a presença de tais íons, os espectros de massas foram comparados aos espectros de massas dos compostos fornecidos pela biblioteca de espectros NIST. A biblioteca fornece, além do espectro das substâncias pesquisadas, o percentual de similaridade entre o espectro do composto investigado e espectro do composto original.

### 2.2.7 Análise cromatográfica gasosa bidimensional abrangente (GC x GC)

O equipamento utilizado foi o cromatógrafo 7890 Agilent com o injetor do tipo *split/splitless* acoplado ao detector FID. O sistema de modulação utilizado foi o CFT (Column Flow Technology) da Agilent Technologies. Foi utilizado o conjunto de colunas fornecido

juntamente com o modulador. As amostras foram tratadas pelo programa GC-Image de fabricação ZOEX. As condições cromatográficas são descritas na Tabela 9.

Tabela 9: Condições cromatográficas para GC x GC.

<b>Detector</b>	Detector de ionização por chama (FID)
<b>Temperatura do detector</b>	250°C
<b>Vazões do detector</b>	H <sub>2</sub> 25 mL/min – Ar 450 mL/min - N <sub>2</sub> 25 mL/min
<b>Coluna 1</b>	DB-5ms 30 m x 250 µm x 0,25 µm
<b>Fluxo na coluna 1</b>	0,6 mL
<b>Coluna 2</b>	HP-Innowax 5 m x 250 µm x 0,15 µm
<b>Fluxo na coluna 2</b>	25 mL
<b>Gás de arraste</b>	Hidrogênio
<b>Programação do forno</b>	Temperatura inicial: 80°C Rampa de aquecimento: 7°C/min Temperatura final : 270°C (10 min)
<b>Injetor</b>	250°C
<b>Divisão de fluxo</b>	800:1
<b>Tempo de modulação</b>	2s
<b>Volume de injeção</b>	0,5µL

Para verificar a eficiência da técnica, foi feita uma avaliação de dois parâmetros operacionais, o fluxo, nas duas colunas cromatográficas, e o tempo de modulação. As faixas estudadas e seus valores ótimos encontram-se na Tabela 10. Os parâmetros foram ajustados tal que os picos cromatográficos obtidos em uma dimensão não tivessem muitos picos modulados e conseqüentemente, manchas muito largas na segunda dimensão.

Tabela 10: Parâmetros estudados no desenvolvimento da metodologia GC x GC-FID.

GC X GC	Faixa estudada	Valor ótimo
Fluxo na 1ª Dimensão	0,3 – 1,0 mL/min	0,6 ml/min
Fluxo na 2ª Dimensão	15-30 mL/min	25 ml/min
Tempo de modulação	2-3 segundos	2,0 segundos

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na caracterização dos adsorventes, caracterização da carga de diesel, estudo da eficiência da extração em fase sólida, e por fim, a avaliação de contaminantes sulfurados e nitrogenados em amostras obtidas nos testes em leito fixo.

#### 3.1 Caracterização dos adsorventes

##### 3.1.1 Análise textural

Foi utilizada a metodologia descrita no Item 2.2.1 para determinar as características texturais dos adsorventes utilizados. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 11. Observa-se que as argilas utilizadas possuem características texturais semelhantes, sendo a argila Tonsil CO Jet com maiores volume de poros e diâmetro de poros. A sílica possui maior área específica que as argilas e também maior volume de poros.

Tabela 11: Características texturais dos adsorventes utilizados.

Adsorvente	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros BJH (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de poros (Å)
Tonsil CO Jet	258	0,37	69
F-24	274	0,26	65
Sílica	556	1,06	71

##### 3.1.2 Análise química por fluorescência de raios-X (EDX)

A composição química dos adsorventes foi determinada pela técnica de fluorescência de raios-X conforme descrito no Item 2.2.2 e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 12, com os teores dos óxidos encontrados nas amostras analisadas.

Tabela 12: Composição química dos adsorventes utilizados (% em massa).

	Tonsil CO Jet	F-24	SÍLICA
SiO <sub>2</sub>	78,24	74,49	98,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,47	19,53	1,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,60	1,00	<0,1
CaO	0,66	0,89	<0,1
TiO <sub>2</sub>	0,62	0,21	<0,1
K <sub>2</sub> O	<0,1	0,12	<0,1
MgO	<0,1	3,64	<0,1

A composição química mostrada na Tabela 12 indica que as argilas utilizadas apresentam os mesmos óxidos com exceção dos óxidos de potássio e magnésio, presentes somente na argila F-24. A sílica é predominantemente formada por óxido de silício com baixo teor de óxido de alumínio.

### 3.2 Caracterização da carga de diesel

A carga de diesel foi caracterizada quanto aos teores de nitrogênio e enxofre totais, composição de hidrocarbonetos e componentes sulfurados e nitrogenados.

#### 3.2.1 Determinação de enxofre e nitrogênio total

Os teores de enxofre e nitrogênio total foram determinados pela metodologia descrita no Item 2.2.3. A carga de diesel apresentou 4600 mg/Kg de enxofre total e 1200 mg/Kg de nitrogênio total.

#### 3.2.2 Análise direta por GC-MS

A amostra de diesel foi analisada diretamente por GC-MS, sem tratamento prévio, segundo a **Condição A** descrita no Item 2.2.6 e o cromatograma obtido é mostrado na Figura 31.

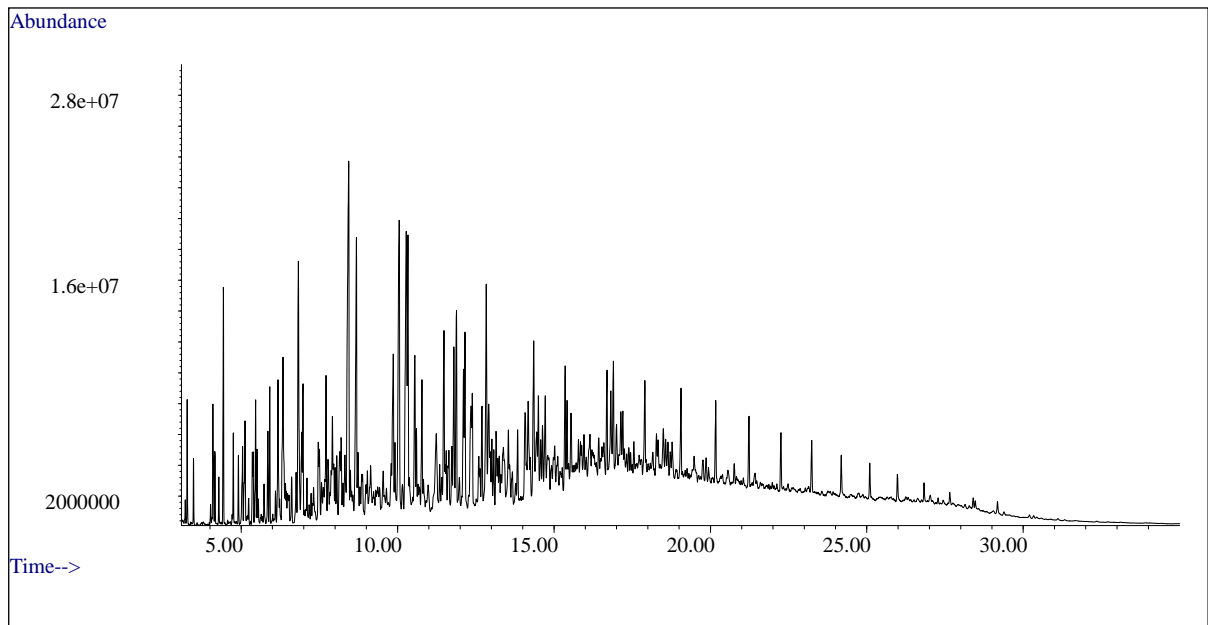


Figura 31: Cromatograma de íons totais da carga de diesel.

Informações relevantes foram obtidas com a extração dos íons característicos de hidrocarbonetos saturados e aromáticos para avaliação da composição da amostra. Os cromatogramas de íons característicos de hidrocarbonetos, compostos sulfurados ou nitrogenados serão mostrados a seguir.

Foram selecionados os íons de parafinas (43, 57 m/z), alquilbenzenos (91, 105, 119 e 133 m/z) e alquilnaftalenos (128, 142, 156 e 170 m/z).

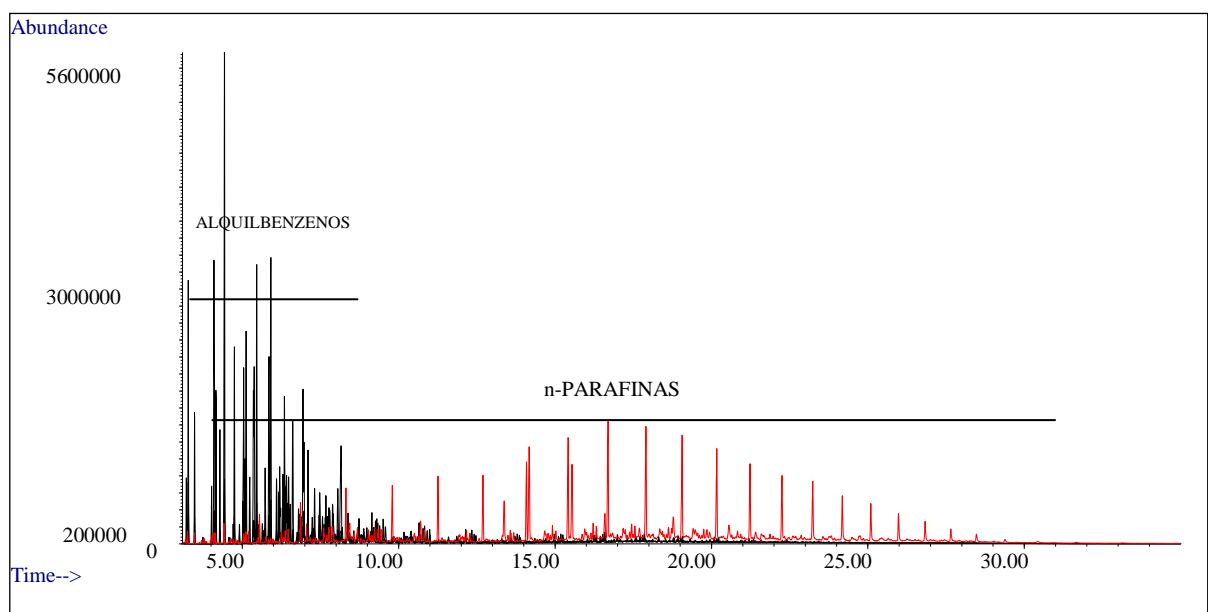


Figura 32: Cromatograma dos íons característicos de alquilbenzenos (91, 105, 119, 133 m/z) e parafinas (43, 57 m/z) na carga de diesel.

A Figura 32 mostra que os compostos alquil benzenos possuem maior intensidade quando comparados às parafinas. A caracterização da carga de diesel por cromatografia com fluido supercrítico mostra que os compostos aromáticos são majoritários, resultados similares aos obtidos na cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, considerando-se o sinal linear.

A Figura 33 mostra a presença de alquilnaftalenos e parafinas. Embora a seleção de íons característicos dos compostos investigados indique que a carga de diesel é predominantemente aromática, a espectrometria de massas não fornece uma resposta linear para prever a composição exata de hidrocarbonetos. Tal característica poderá ser confirmada pela técnica de GC x GC-FID que será apresentada no item posterior.

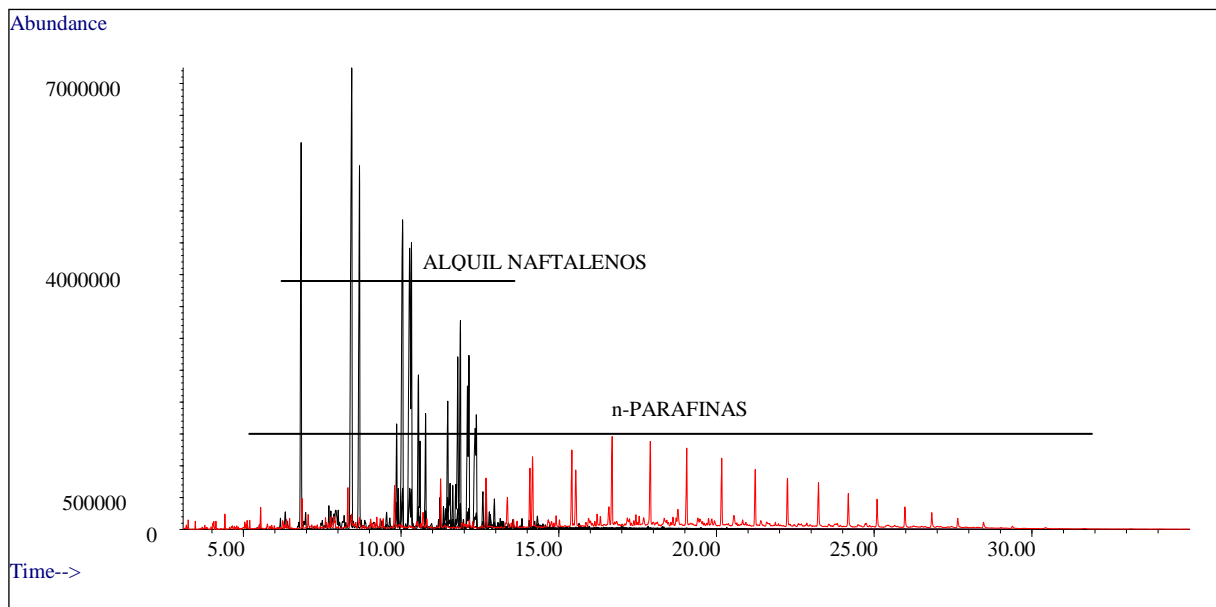


Figura 33: Cromatograma dos íons característicos de alquilnaftalenos (128, 142, 156, 170 m/z) e parafinas (43, 57 m/z) na carga de diesel.

A seleção de íons característicos de contaminantes nitrogenados e sulfurados foi utilizada na identificação de tais compostos na carga de diesel estudada. A Tabela 13 mostra os compostos pesquisados, encontrados em diesel (Schade, 2006) e seus íons característicos.

Tabela 13: Íons característicos de compostos sulfurados e nitrogenados encontrados em diesel.

Compostos	Íons (m/z)
Benzotiofeno	134
Alquilbenzotiofenos	148, 162,176
Dibenzotiofeno	184
Alquildibenzotiofenos	198, 212,226
Piridina	79
Alquilpiridinas	93, 107, 121
Anilina	93
Alquilanilinas	107, 121,135
Quinolina	129
Alquilquinolinas	143, 157,171
Acridina	179
Alquilacridinas	193
Indol	117
Alquilindóis	131, 145,159
Pirrol	67
Alquilpirróis	81, 95,109
Carbazol	167
Alquilcarbazóis	181, 195,209

Dos compostos indicados na Tabela 13 somente foi possível determinar os alquil dibenzotiofenos pela análise direta (Figura 34). Os demais compostos não foram identificados satisfatoriamente já que sofrem grande influência dos hidrocarbonetos presentes na amostra dificultando a identificação pelos espectros de massas correspondentes.



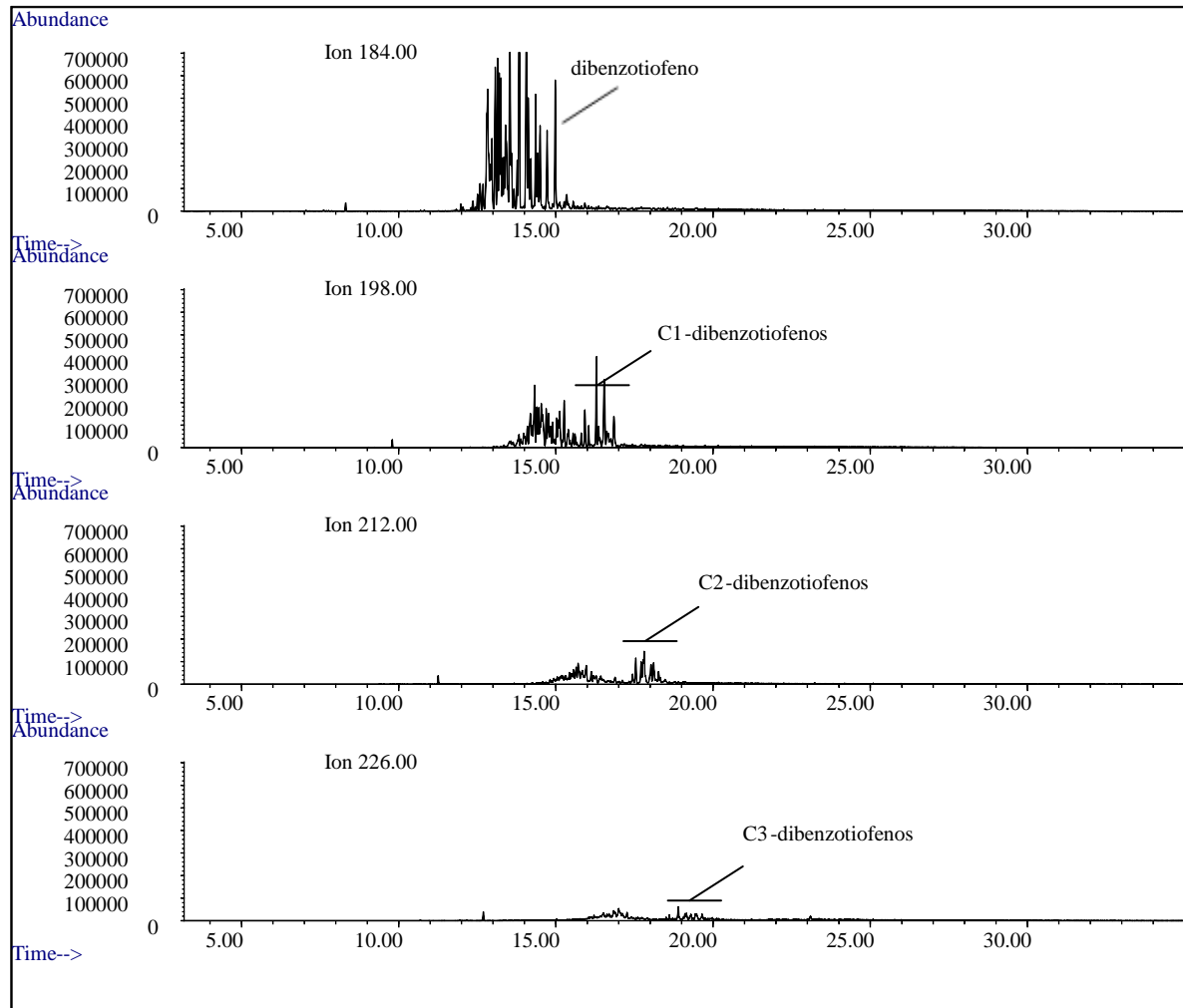


Figura 34: Cromatograma dos íons característicos de alquildibenzotiofenos (184, 198, 212, 226 m/z) na carga de diesel.

### 3.2.3 Análise da carga de diesel por GC x GC-FID

Foi utilizada a metodologia descrita em 2.2.7 para determinar hidrocarbonetos. A imagem mostrada na Figura 35 indica quatro bandas de eluição definidas, saturados, monoaromático, diaromáticos e triaromáticos. A quantificação foi feita em relação ao volume total das manchas e somadas por banda de eluição.

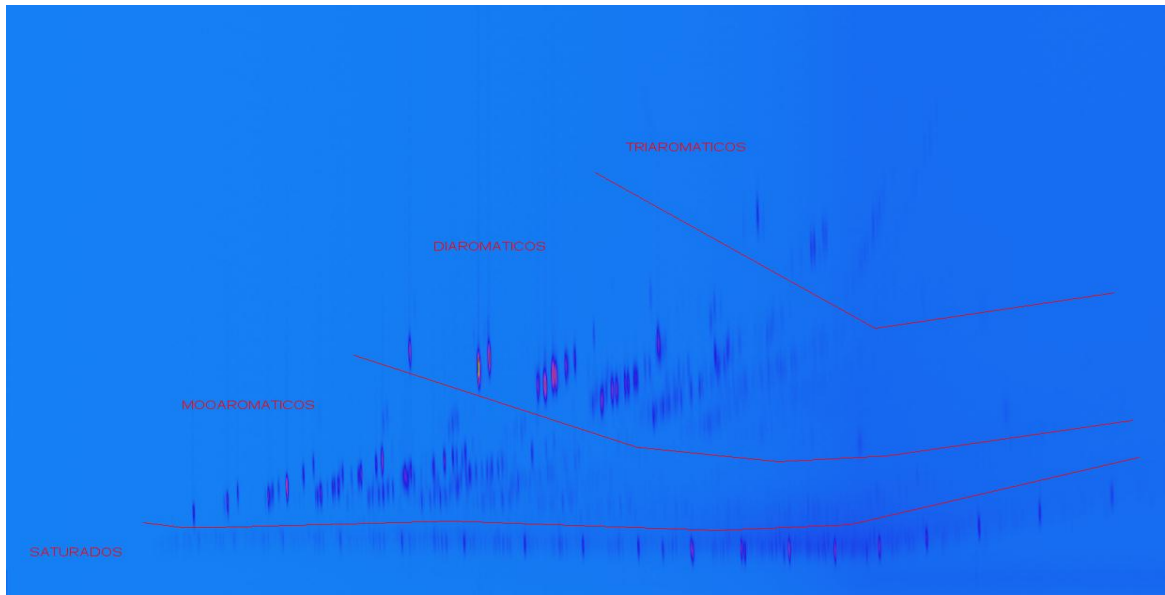


Figura 35: Cromatograma 2D da carga de diesel.

Os resultados obtidos em termos percentuais encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14: Composição de hidrocarbonetos na carga de diesel.

Hidrocarbonetos	%
Saturados	33,15
Monoaromáticos	30,37
Diaromáticos	34,03
Triaromáticos	2,45
Aromáticos Totais	66,85

### 3.2.4 Extração em fase sólida

#### 3.2.4.1 Separação de compostos sulfurados e nitrogenados – Teste com padrões

Foram utilizados padrões de benzotiofeno, dibenzotiofeno, quinolina, carbazol, hexadecano e 1-metilnaftaleno em tolueno, para determinar a eficiência da separação e a recuperação da metodologia descrita no Item 2.2.5 cujo objetivo era concentrar, em frações distintas, contaminantes sulfurados e nitrogenados. O esquema de extração em fase sólida é mostrado na Figura 36.

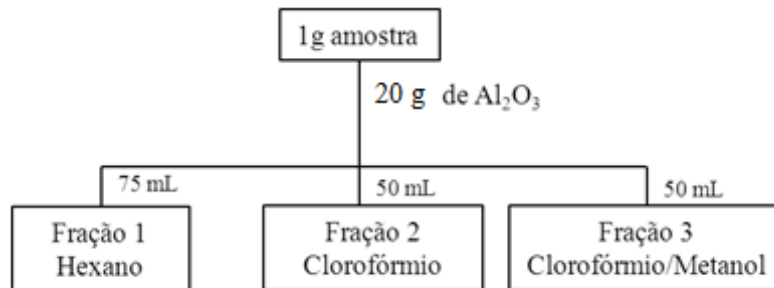


Figura 36: Esquema de extração em fase sólida.

Foi preparada uma solução contendo 500 mg/Kg de cada composto em tolueno (Figura 37) e seguiu-se o procedimento descrito no item 2.2.5.

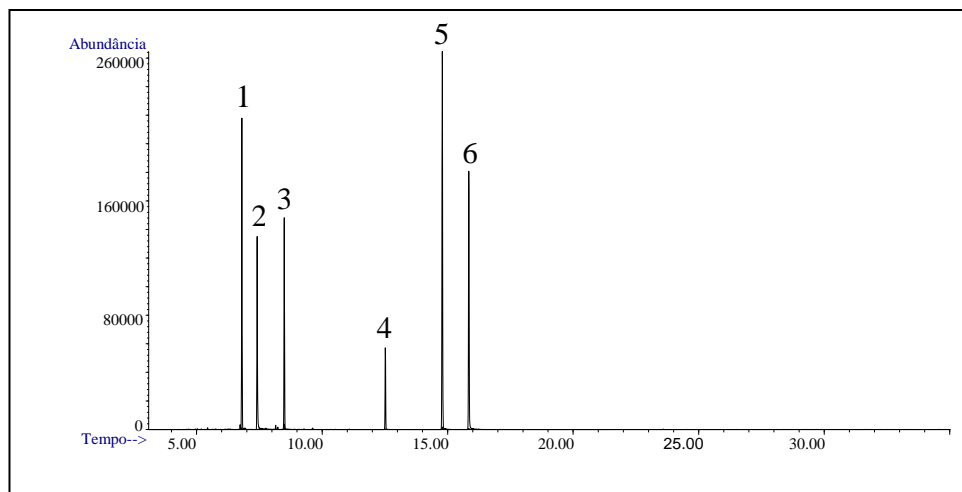


Figura 37: Cromatograma da mistura de padrões. 1-benzotiofeno; 2-quinolina; 3-1-metilnaftaleno; 4-hexadecano; 5-dibenzotiofeno; 6-carbazol.

A Figura 39 mostra a Fração 1 em hexano. E somente o hexadecano, identificado como 4, elui nesse solvente.

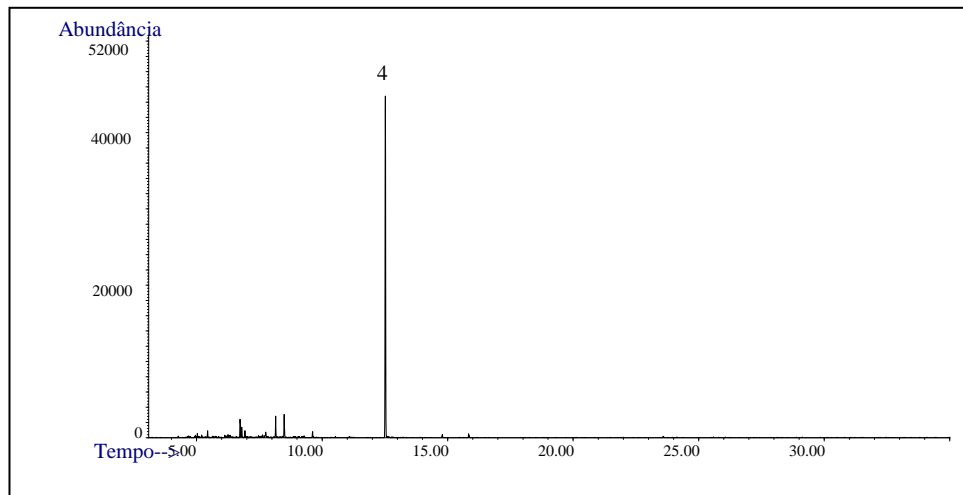


Figura 38: Cromatograma da Fração 1 do teste de extração em fase sólida com padrões. 4-hexadecano.

A Figura 39 mostra os compostos que foram eluídos em clorofórmio (Fração 2) e nessa fração foram identificados benzotiofeno (1), 1-metilnaftleno (3) e dibenzotiofeno (5).

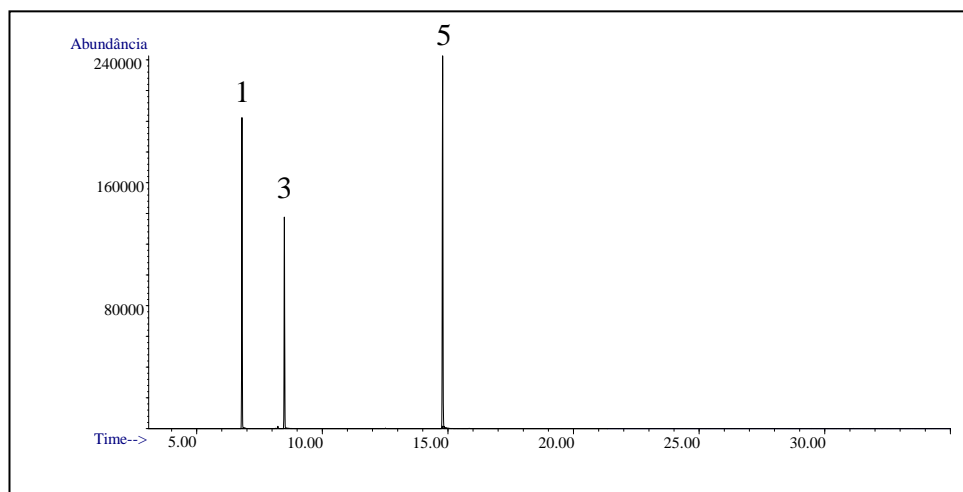


Figura 39: Cromatograma da Fração 2 do teste de extração em fase sólida com padrões. 1-benzotiofeno; 3-1-metilnaftaleno; 5-dibenzotiofeno.

A Figura 40 mostra os compostos que foram eluídos em clorofórmio:metanol e nessa fração foram identificados a quinolina (2) e carbazol (6).

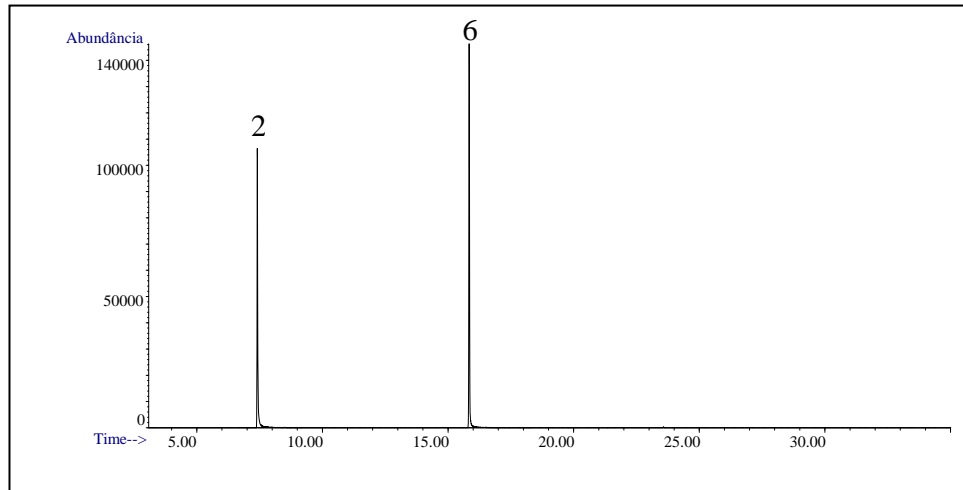


Figura 40: Cromatograma da Fração 3 do teste de extração em fase sólida com padrões. 2-quinolina; 6-carbazol.

Os padrões estudados foram avaliados na metodologia de extração em fase sólida (Item 2.2.5) e as recuperações são apresentadas na Tabela 15 onde foram obtidos os melhores resultados para os compostos dibenzotiofeno e carbazol.

Tabela 15: Recuperação dos padrões na extração em fase sólida.

Componente	Recuperação (%)
Benzotiofeno	80,32
Dibenzotiofeno	82,55
Carbazol	83,26
Quinolina	81,65
1-metilnaftaleno	80,18
hexadecano	87,23

Os resultados obtidos por forneceram uma faixa de recuperação de 80,18% a 87,12%. Valores inferiores aos obtidos por Yang (2008) que foi de 89,5 % a 99,8%.

#### 3.2.4.2 Separação de compostos sulfurados e nitrogenados - Carga de diesel

O fracionamento, estudado no item anterior para a mistura de padrões, foi aplicado à carga de óleo diesel, objeto do estudo, para concentração e identificação de compostos nitrogenados e sulfurados presentes nessa amostra em frações distintas.

Foi utilizado o procedimento descrito no Item 2.2.5 com o objetivo de identificar os componentes sulfurados e nitrogenados da carga de diesel que não foram identificados na análise direta por GC-MS e que normalmente são encontrados em amostras de diesel. A etapa de extração em fase sólida foi realizada em duplicata conforme procedimento descrito em 2.2.5. As três frações obtidas (F1, F2 e F3) foram analisadas por GC-MS para identificação dos contaminantes sulfurados e nitrogenados. As massas das frações obtidas, sem solvente, foram pesadas e os rendimentos gravimétricos foram, 93,50%, para a Fração 1; 5,85%, para a Fração 2 e 0,65%, para a Fração 3, indicando que a maior parte da amostra encontra-se na primeira fração rica em hidrocarbonetos.

A Figura 41 mostra o cromatograma de íons totais da Fração 1, em hexano.

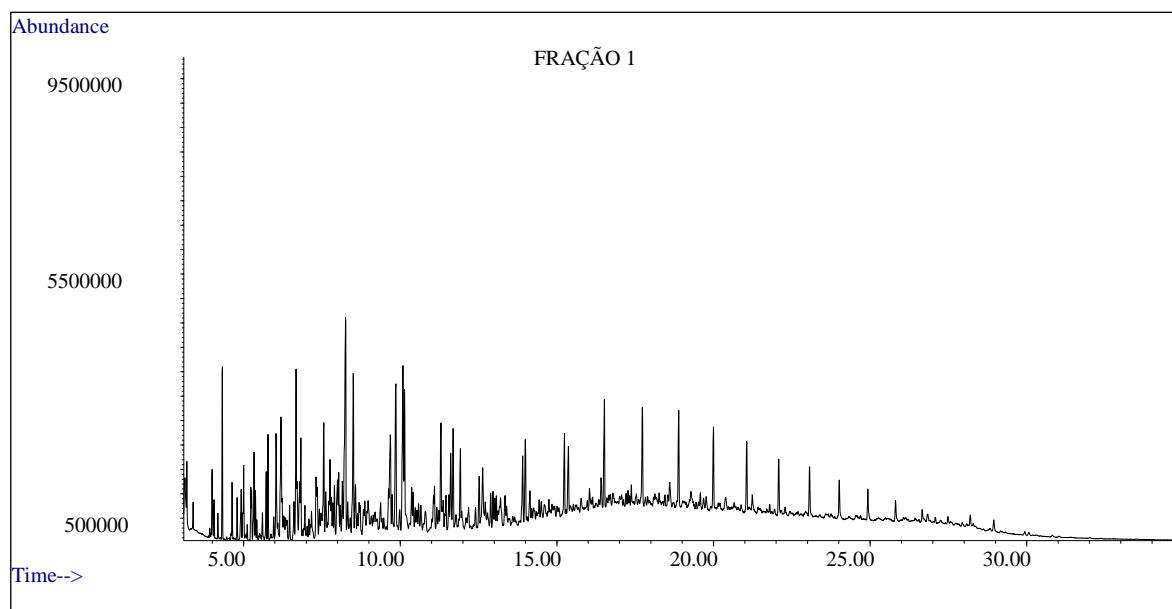


Figura 41: Cromatograma de íons totais da Fração 1 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

A Fração 1, de acordo com a metodologia proposta, deveria conter basicamente hidrocarbonetos parafínicos. Foram selecionados os íons característicos de parafinas (43, 57 m/z), alquilbenzenos (91, 105, 119 e 133 m/z) e alquilnaftalenos (128, 142, 156 e 170 m/z) para verificar a presença desses compostos nessa fração (Figuras 42 e 43). Pode-se observar que além das parafinas também foram detectados nessa fração alquil benzenos e alquil naftalenos, que eram esperados somente na segunda fração. Já os alquilbenzenos não foram avaliados nos testes com padrões.

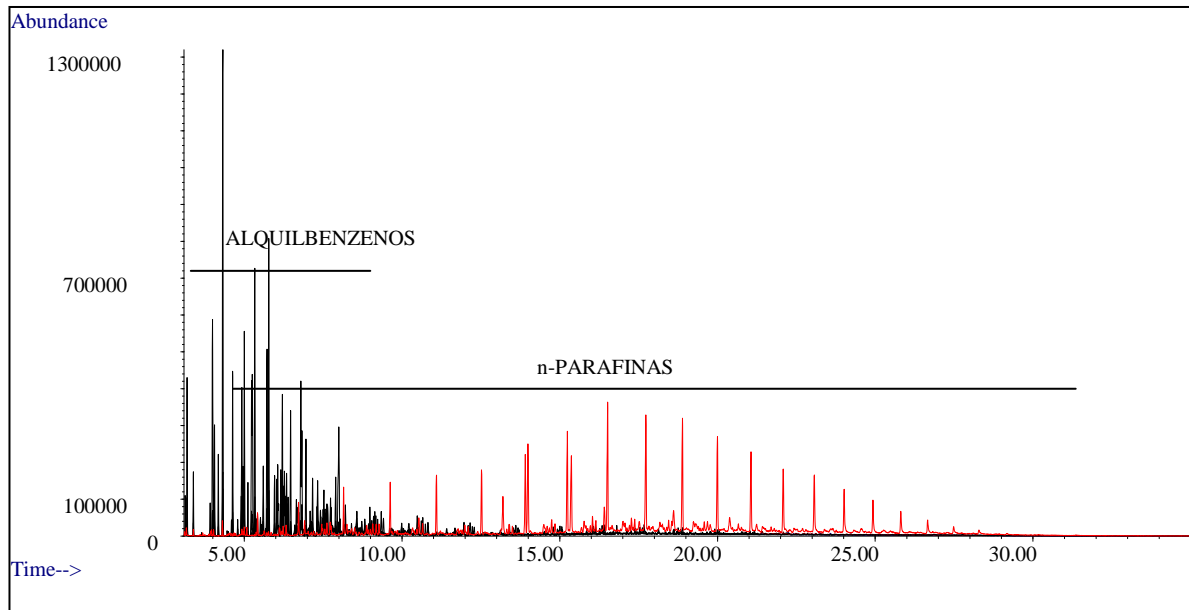


Figura 42: Cromatograma dos íons característicos de alquilbenzenos (91, 105, 119, 133 m/z) e parafinas (43, 57 m/z) da Fração 1 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

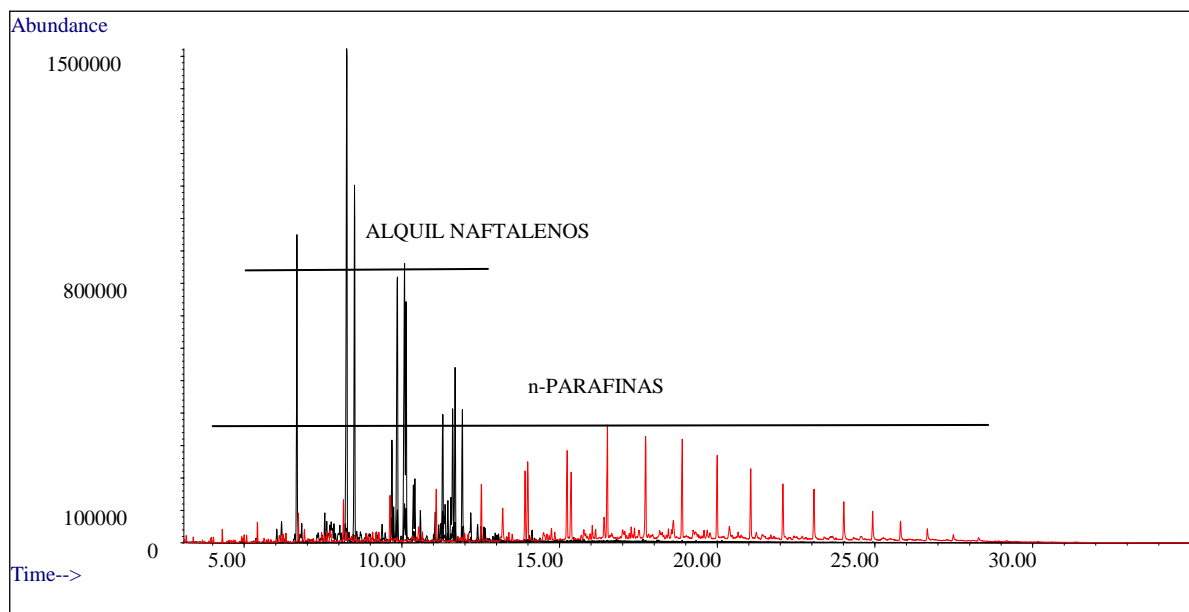


Figura 43: Cromatograma dos íons característicos de alquilnaftalenos (128, 142, 156 m/z) e parafinas (43, 57 m/z) da Fração 1 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

Como foram detectados alquilnaftalenos na Fração 1, foi investigada a presença de benzotiofenos e dibenzotiofenos, por meio da seleção dos íons característicos desses compostos, de acordo com a Tabela 13 e não foram identificados tais compostos nessa fração.

A Figura 44 mostra o cromatograma de íons totais da Fração 2, em clorofórmio.

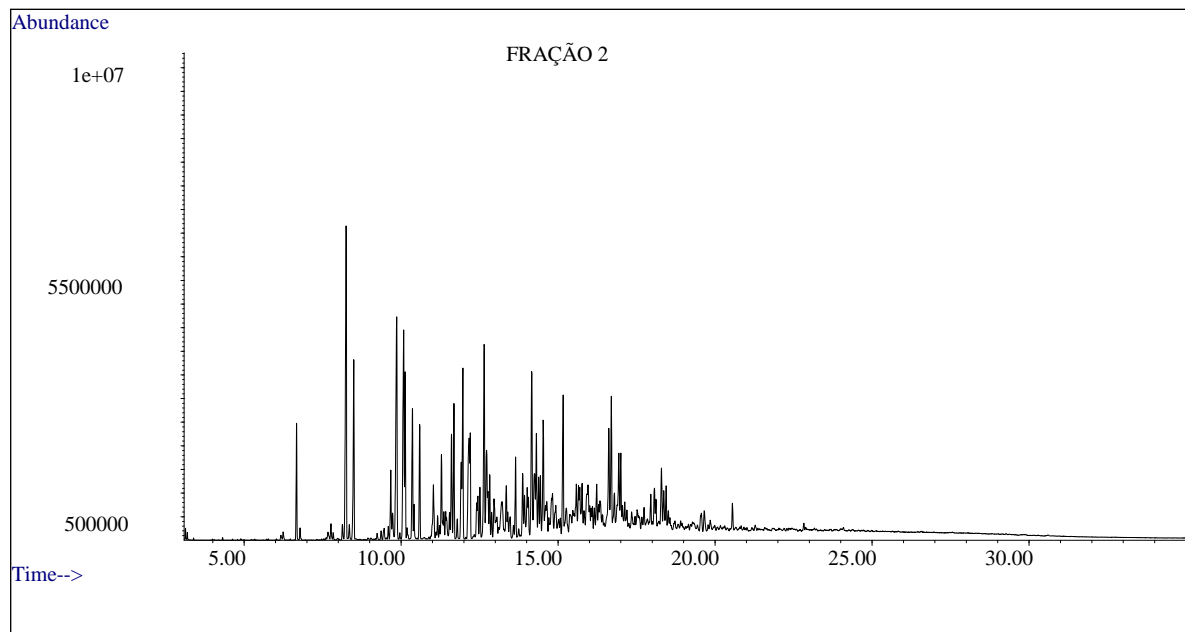


Figura 44: Cromatograma de íons totais da Fração 2 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

Nessa fração foram investigados os íons característicos de benzotiofenos (Figura 45), dibenzotiofenos (Figura 46), alquilnaftaleno (Figura 47), alquilbenzenos (Figura 48) e parafinas. E de acordo com as figuras apresentadas, esses compostos, exceto parafinas, foram identificados na Fração 2.



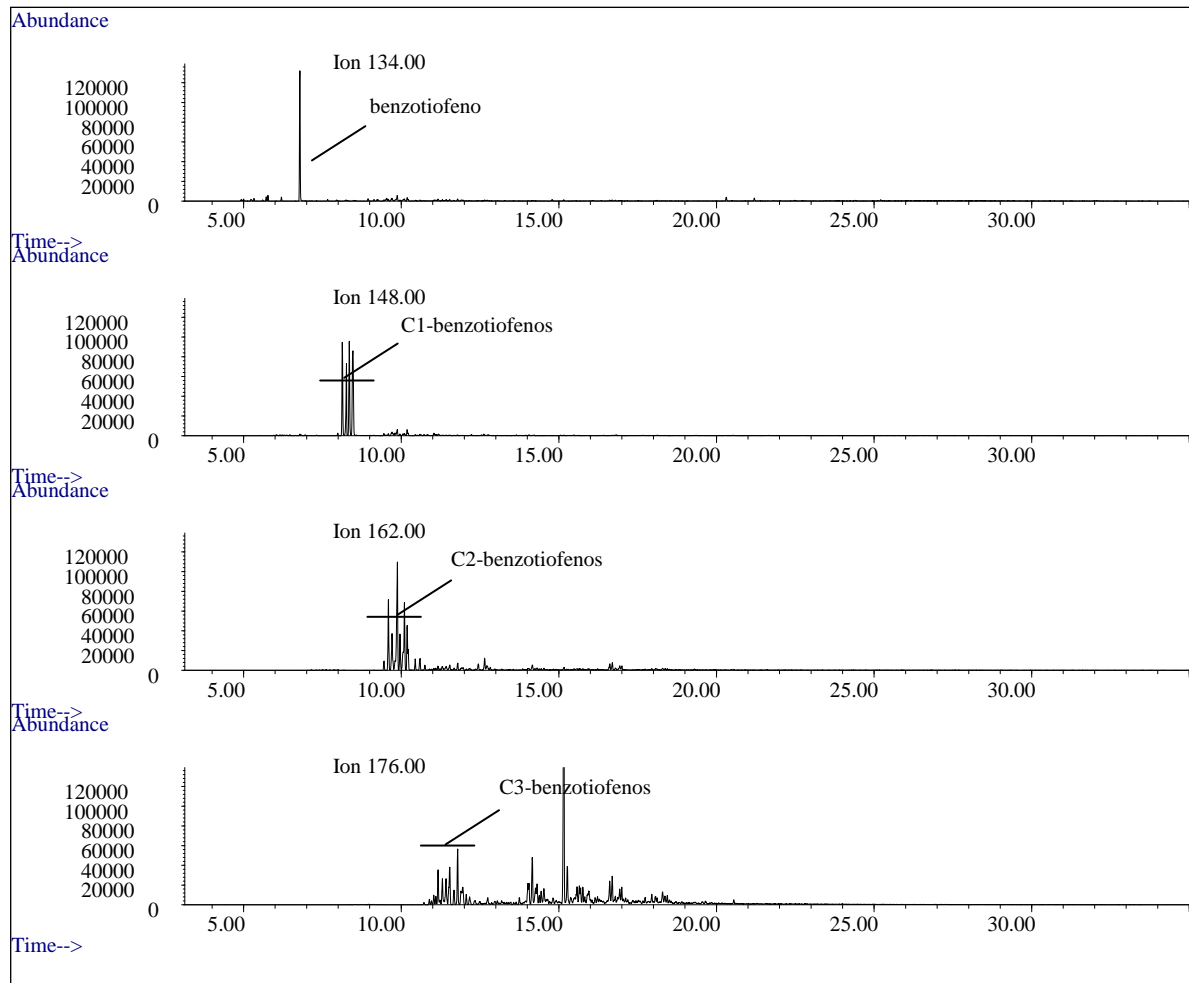


Figura 45: Cromatograma dos íons característicos de benzotiofenos (134,148,162,176 m/z) da Fração 2 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

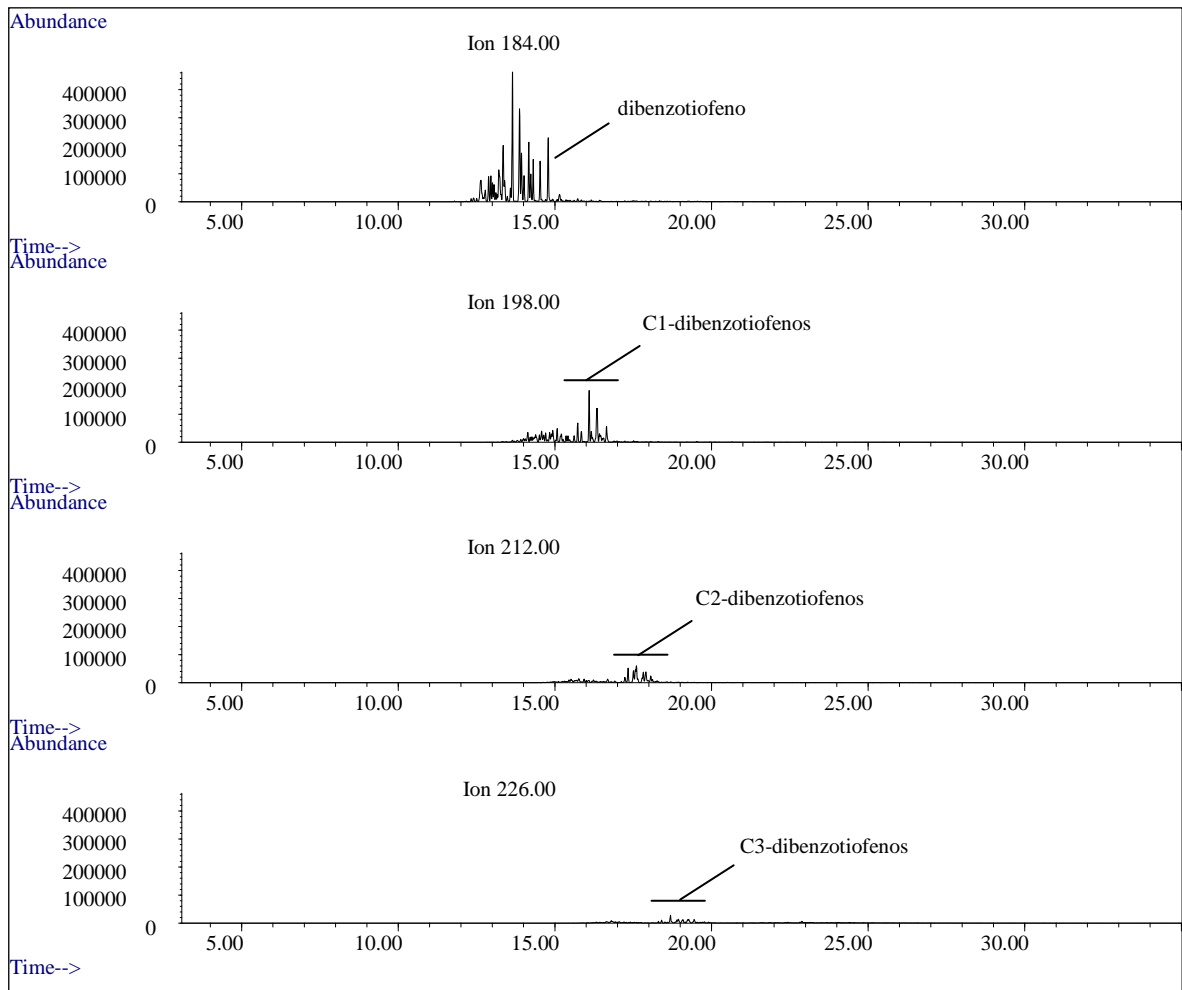


Figura 46: Cromatograma dos íons característicos de alquildibenzotiofenos (184, 198, 212, 226 m/z) da Fração 2 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

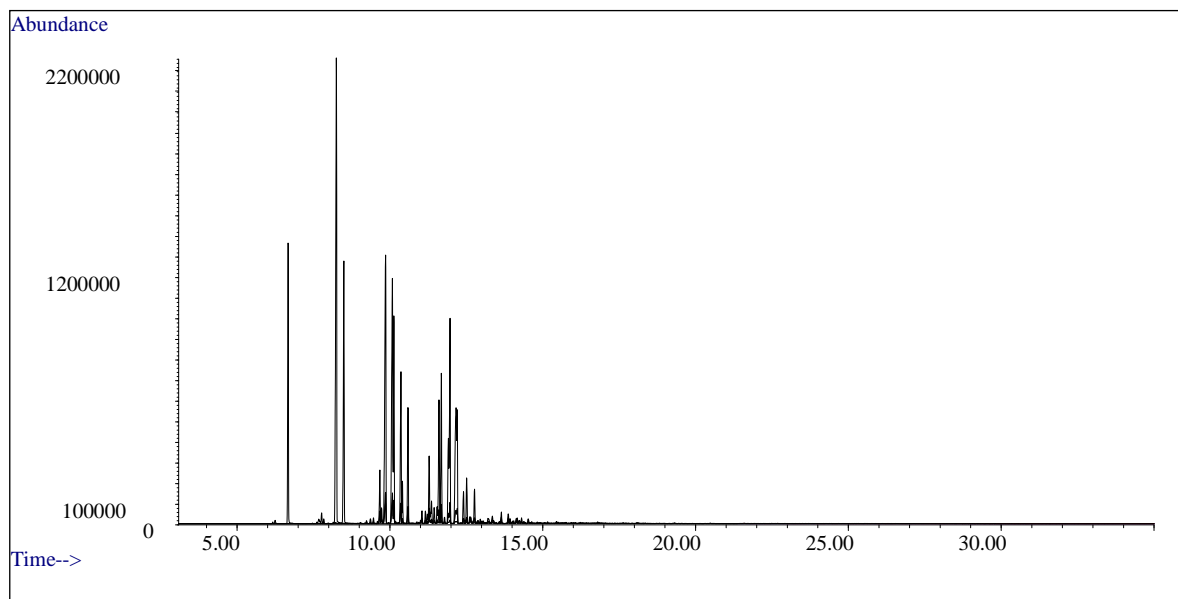


Figura 47: Cromatograma dos íons característicos de alquilnaftalenos (128, 142, 156, 170 m/z) da Fração 2 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

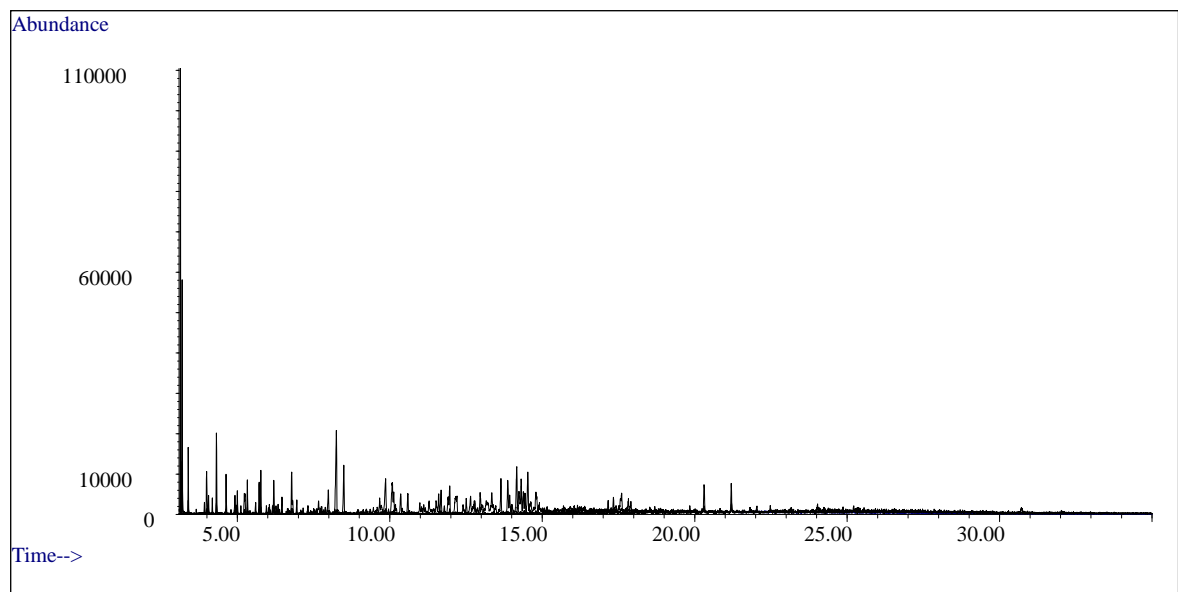


Figura 48: Cromatograma dos íons característicos de alquilbenzenos (91, 105, 119, 133 m/z) da Fração 2 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

Os picos cromatográficos obtidos na extração dos íons tiveram sua identidade confirmada pela comparação com os espectros de massas originais, obtidos na biblioteca NIST. As Figuras 49 a 50 mostram os espectros obtidos para benzotiofeno e dibenzotiofeno comparados aos espectros obtidos na biblioteca NIST.

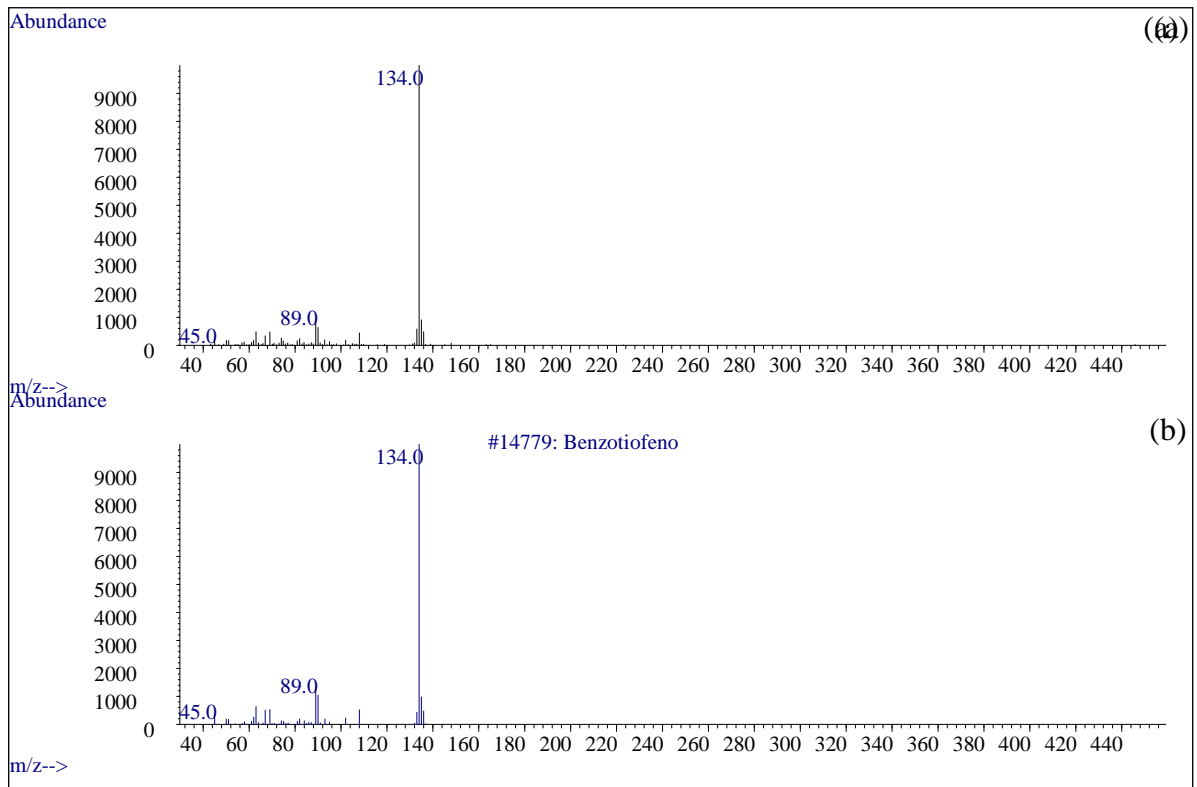


Figura 49: Comparação do espectro de massas do benzotiofeno, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).

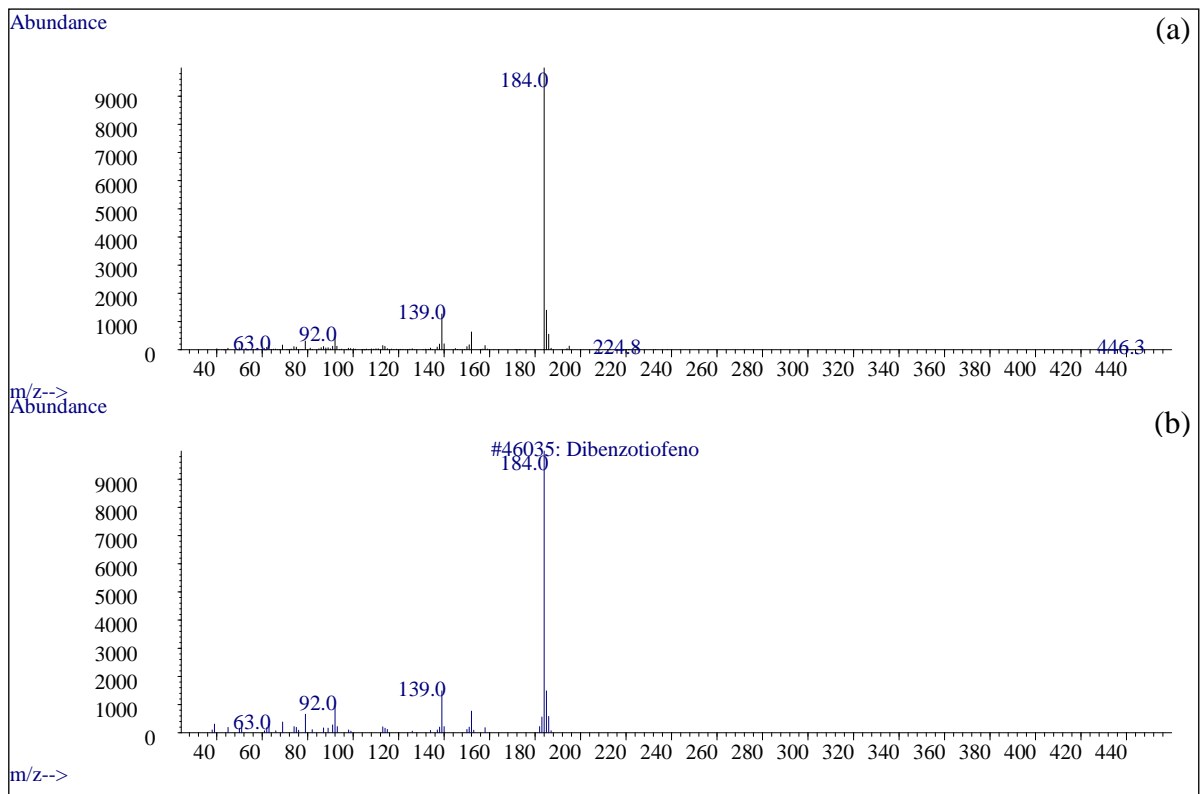


Figura 50: Comparação do espectro de massas do dibenzotiofeno, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).

A Figura 51 mostra o cromatograma de íons totais da Fração 3, em clorofórmio/metanol. E os íons característicos dos compostos nitrogenados listados na Tabela 13 foram investigados.

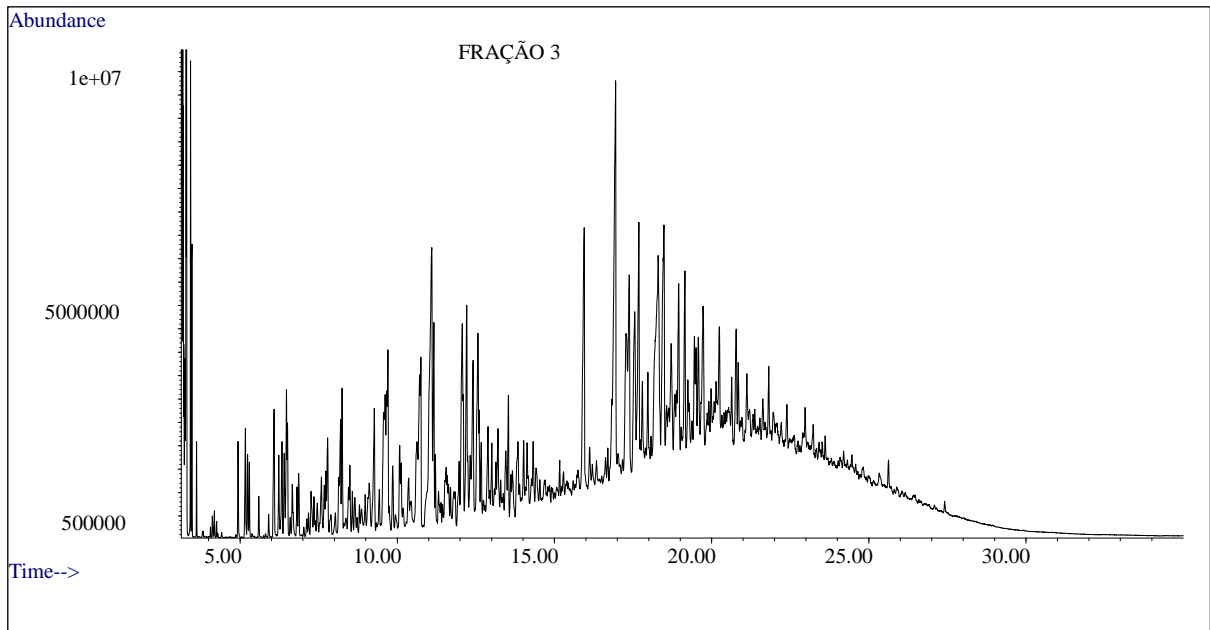


Figura 51: Cromatograma de íons totais da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

A Figura 52 mostra o cromatograma dos íons característicos de anilinas, presentes na Fração 3.

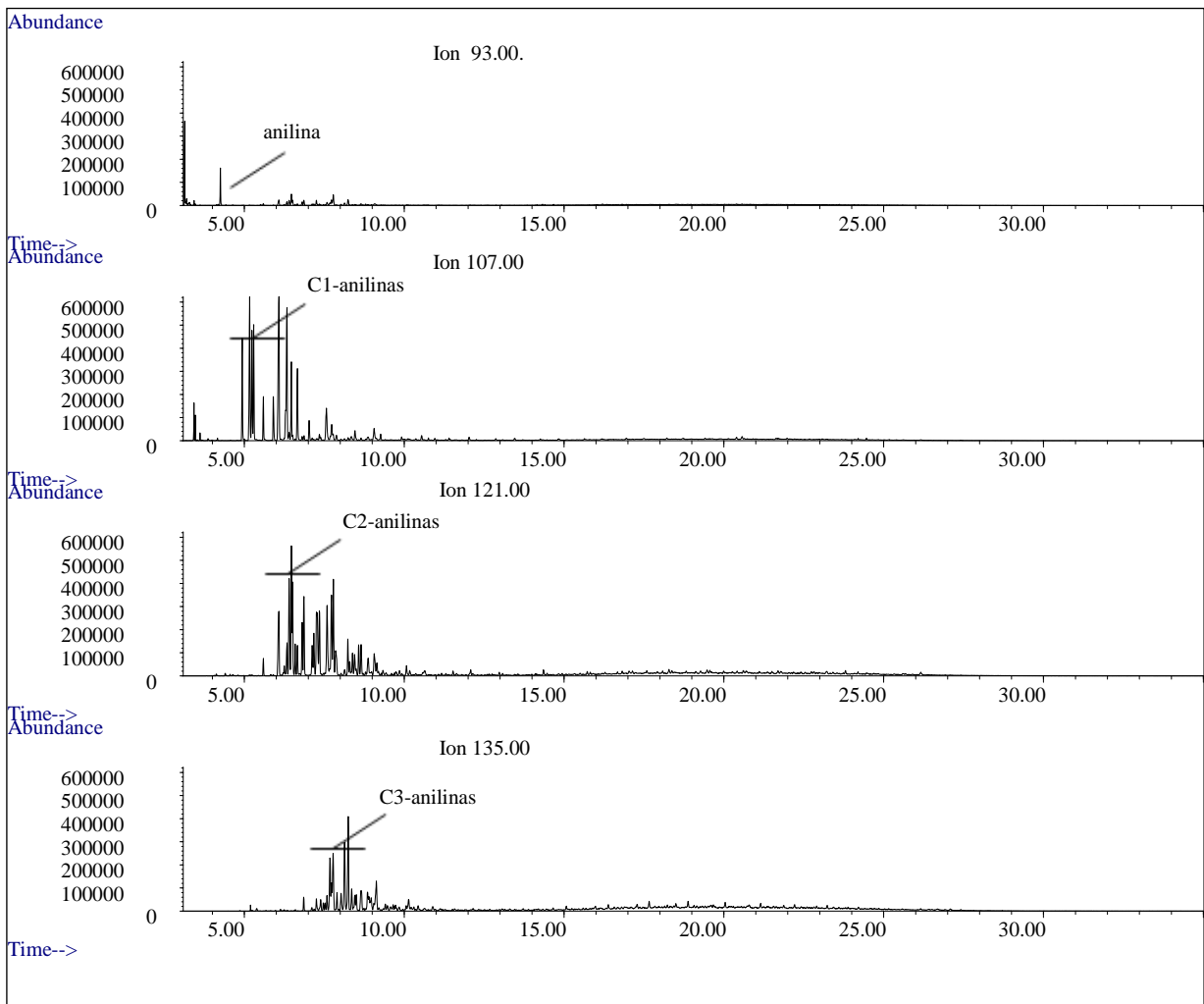


Figura 52: Cromatograma dos íons característicos de anilinas (93, 107, 121, 135 m/z) da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

A Figura 53 mostra o cromatograma dos íons característicos de quinolinas, presentes na Fração 3.

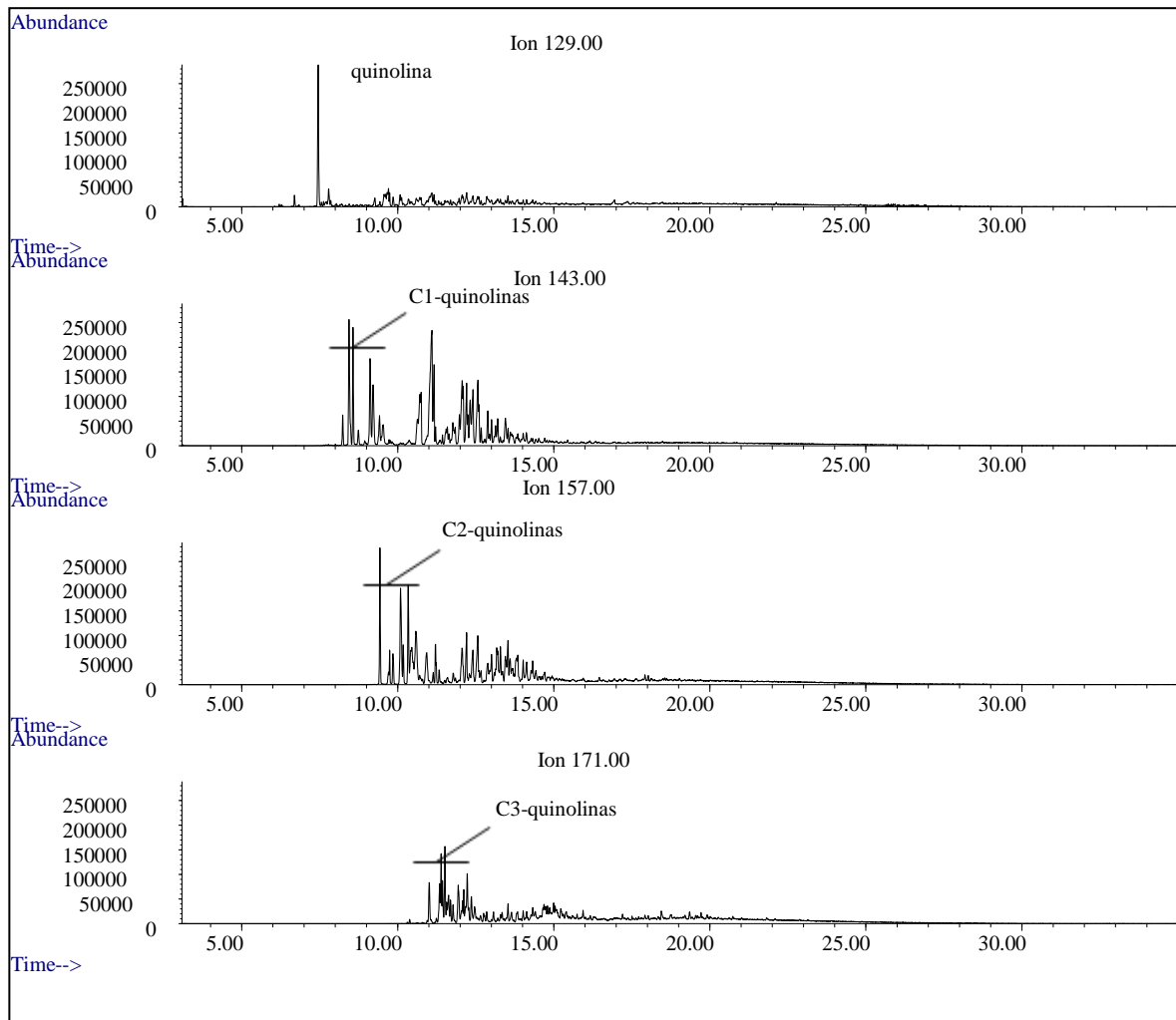


Figura 53: Cromatograma dos íons característicos de quinolinas (129, 143, 157, 171 m/z) da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

A Figura 53 mostra o cromatograma dos íons característicos de indóis, presentes na Fração 3.

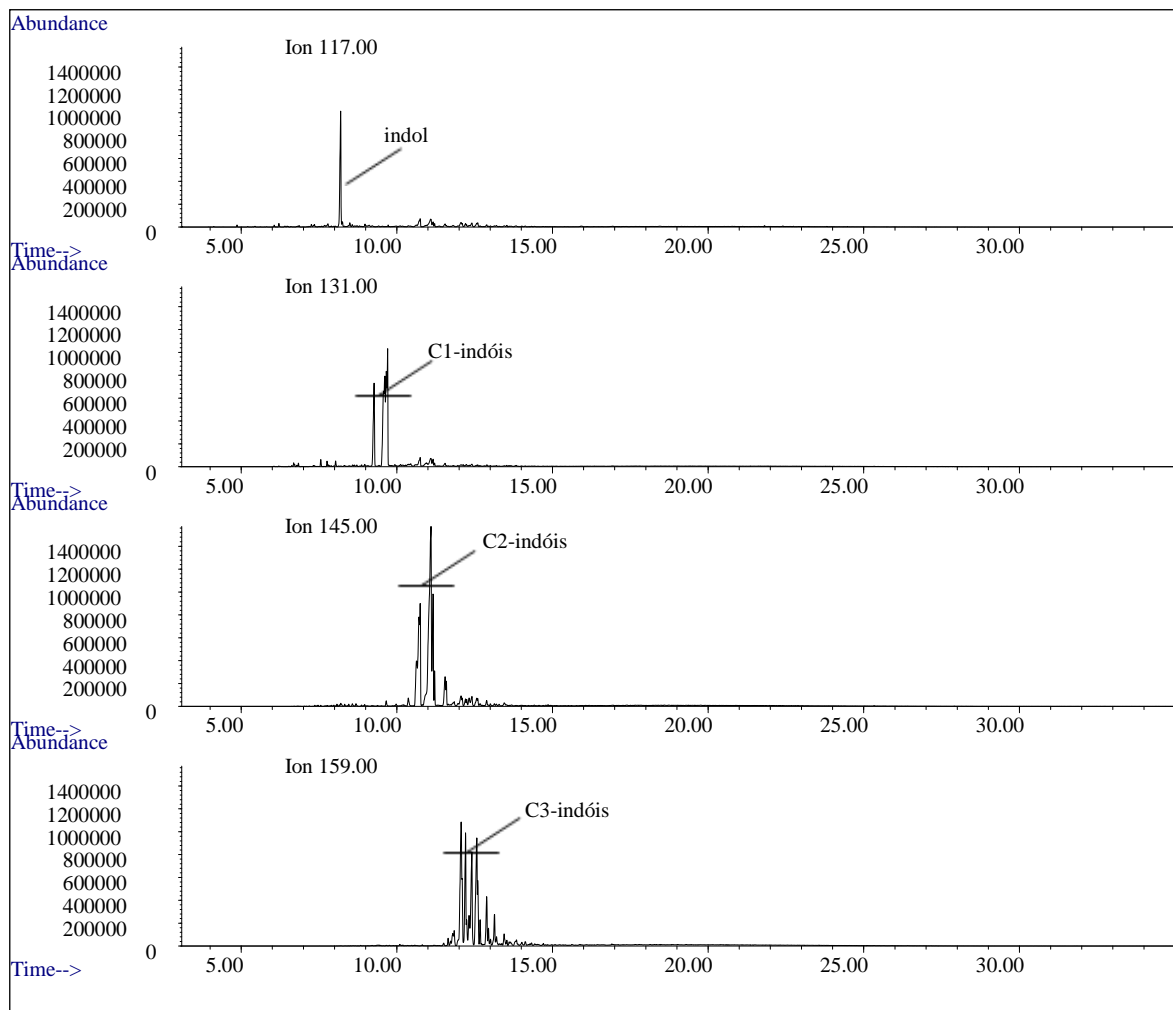


Figura 54: Cromatograma dos íons característicos de indóis (117, 131, 145, 159 m/z) da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

A Figura 54 mostra o cromatograma dos íons característicos de carbazóis, presentes na Fração 3.



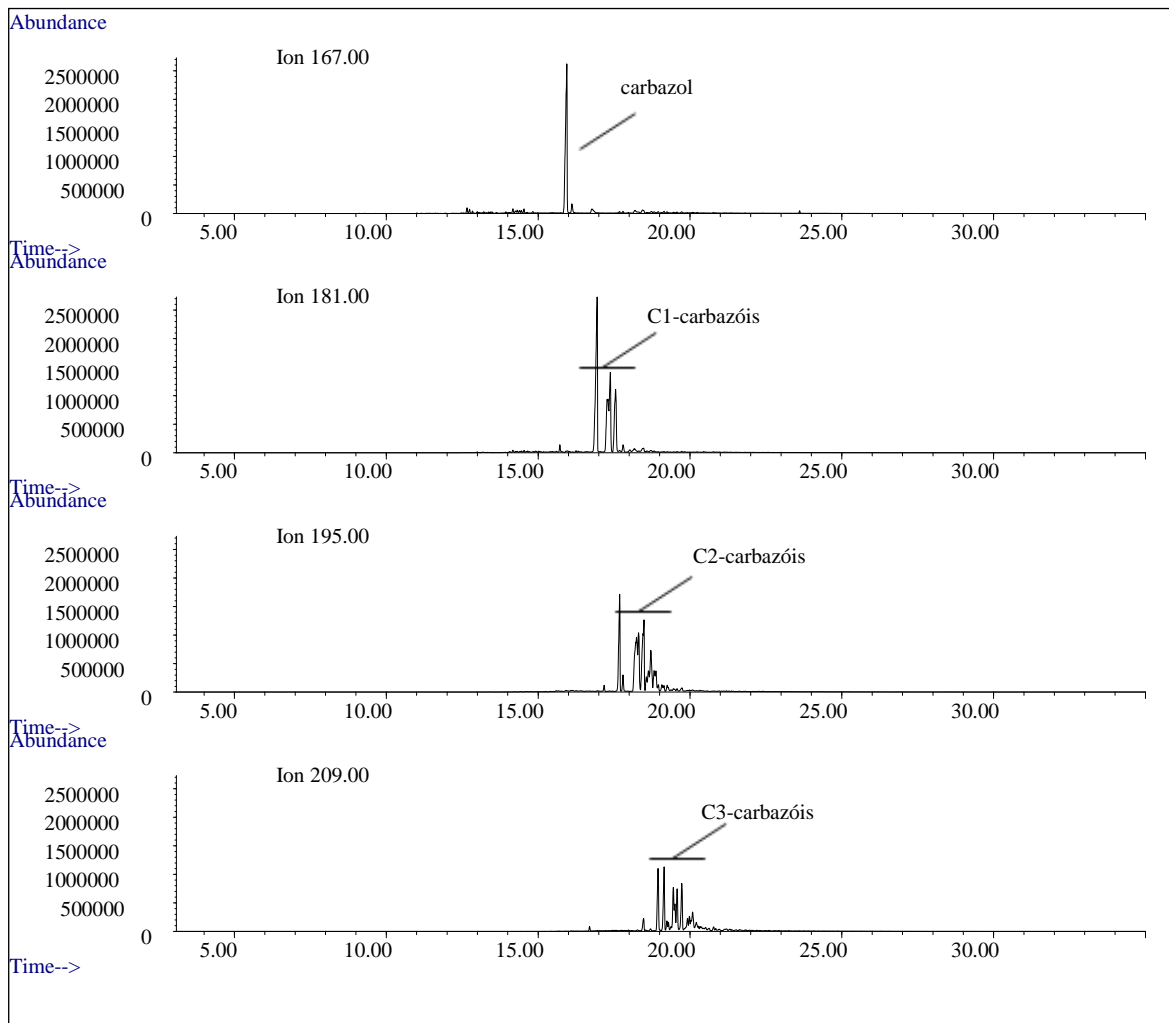


Figura 55: Cromatograma dos íons característicos de carbazóis (167, 181, 195, 209 m/z) da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

As Figuras 56 a 59 mostram os espectros obtidos para anilina, quinolina, indol e carbazol comparados aos espectros obtidos na biblioteca NIST.

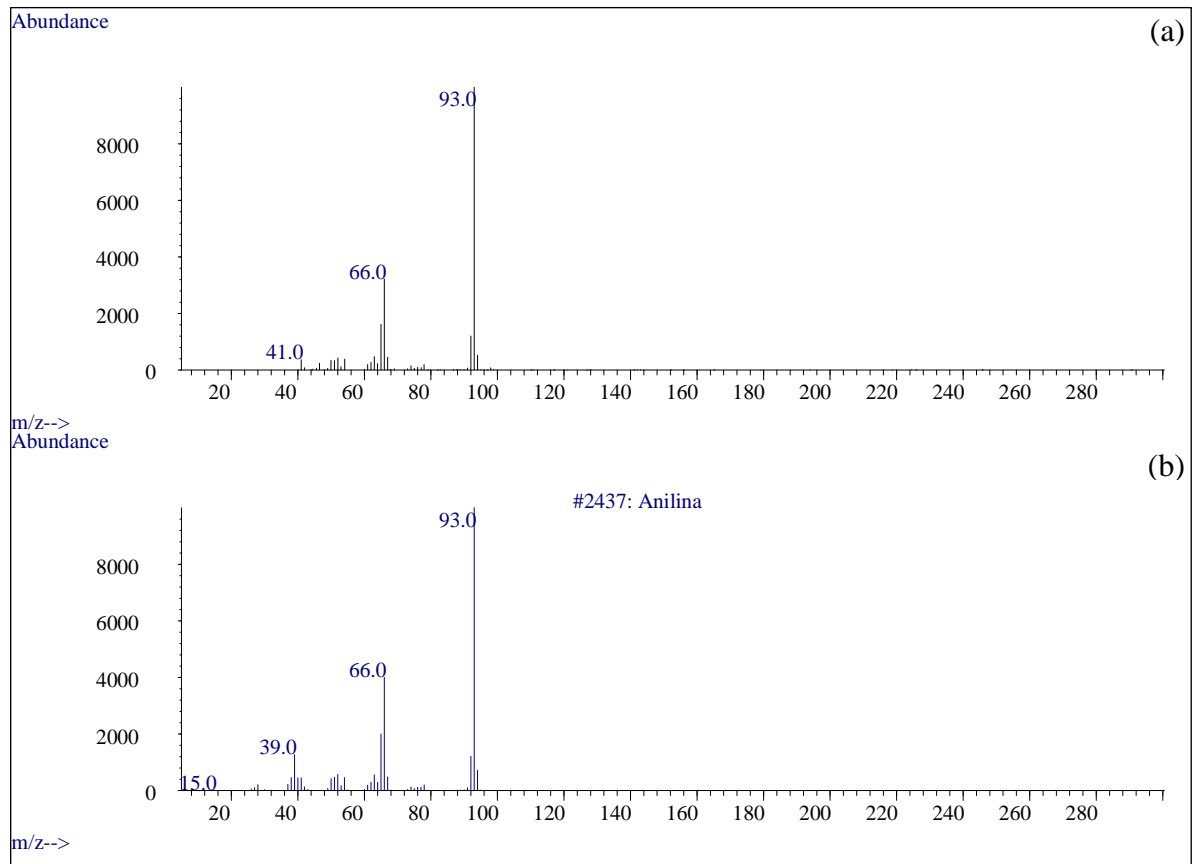


Figura 56: Comparação do espectro de massas da anilina, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).

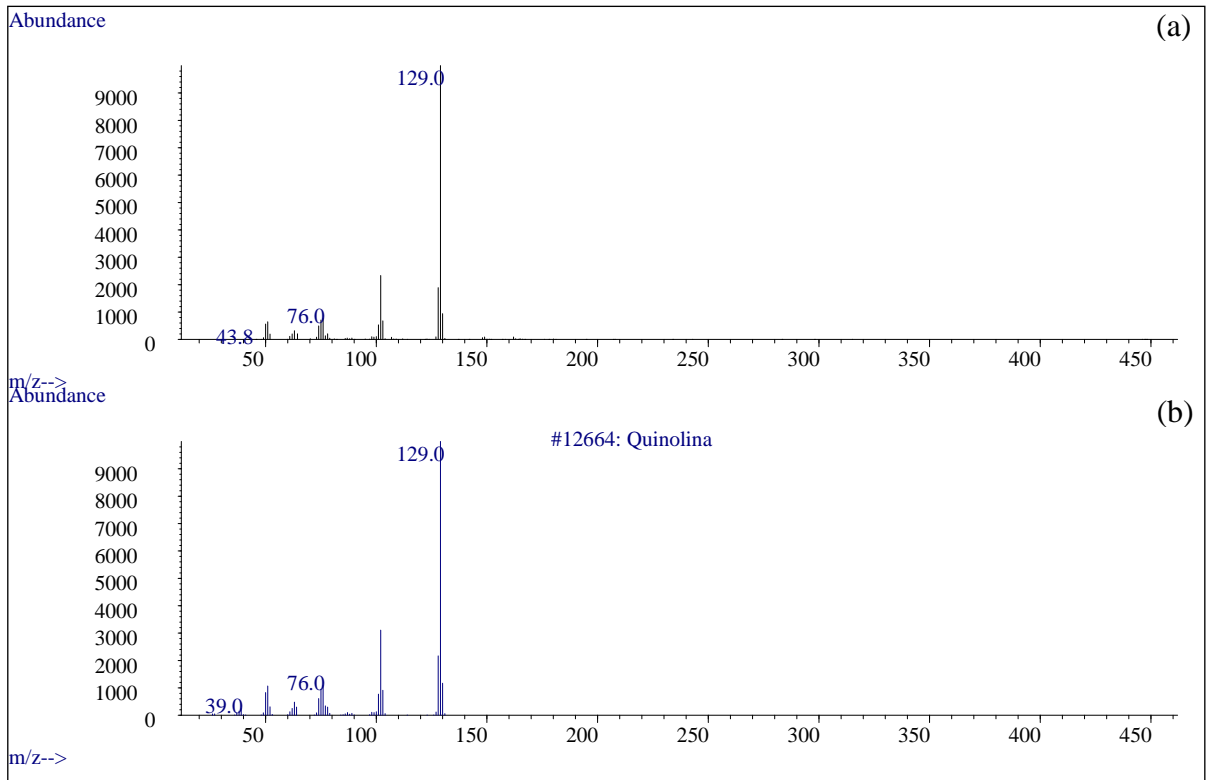


Figura 57: Comparação do espectro de massas da quinolina, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).

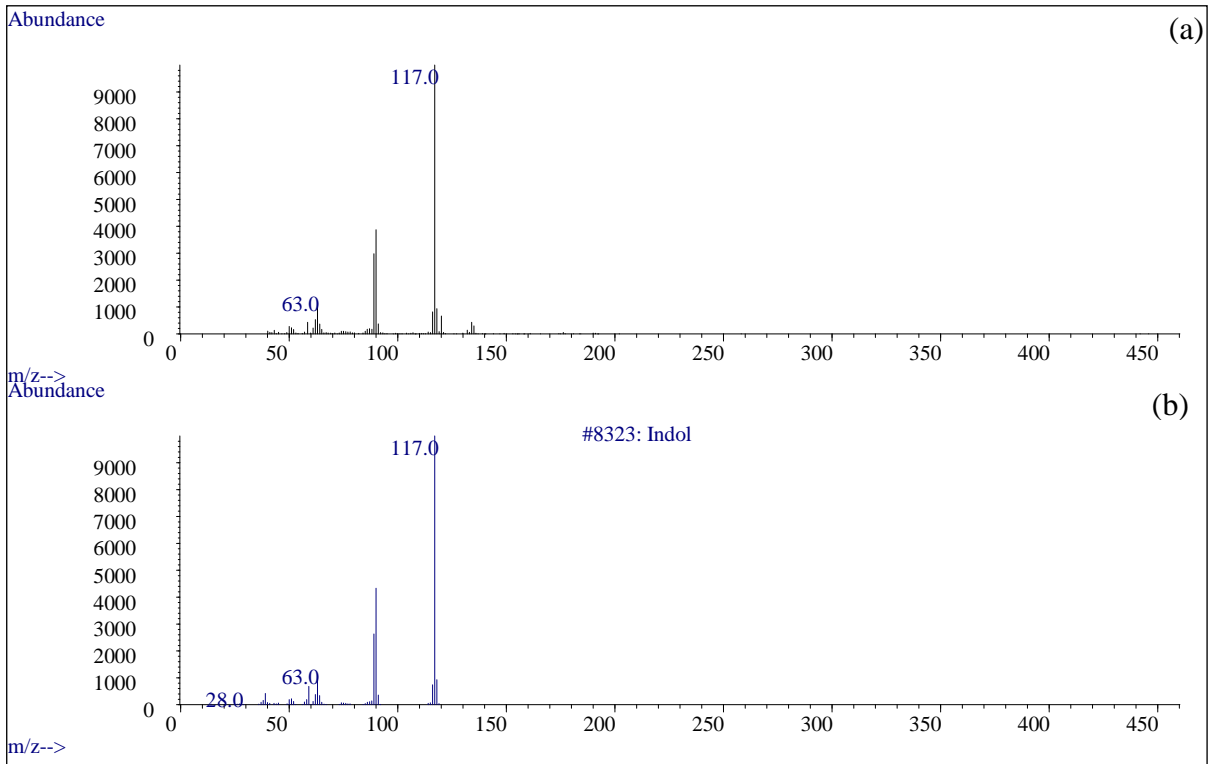


Figura 58: Comparação do espectro de massas do indol, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).

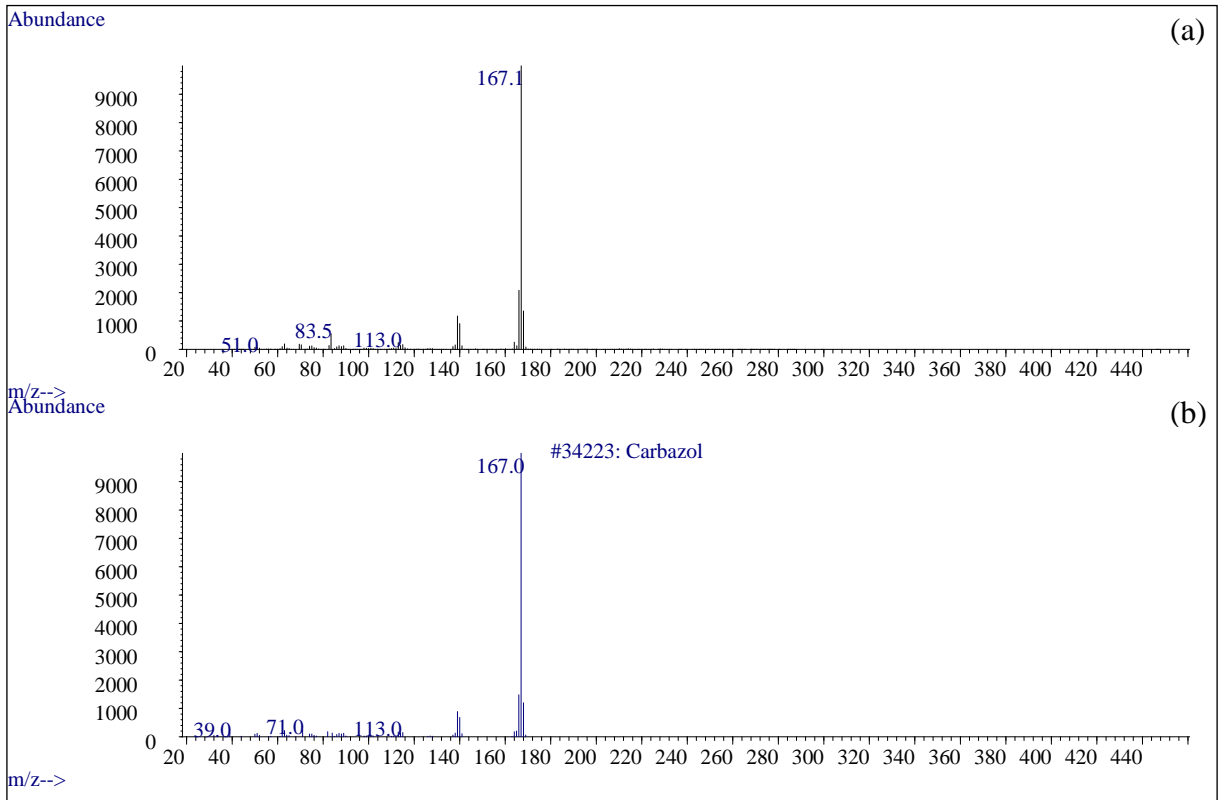


Figura 59: Comparação do espectro de massas do carbazol, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).

Adicionalmente, foram detectados alquilfenóis em teores significativos. Os íons característicos desses compostos (94, 108, 122 e 136 m/z) foram selecionados e identificados na Fração 3 (Figura 60).

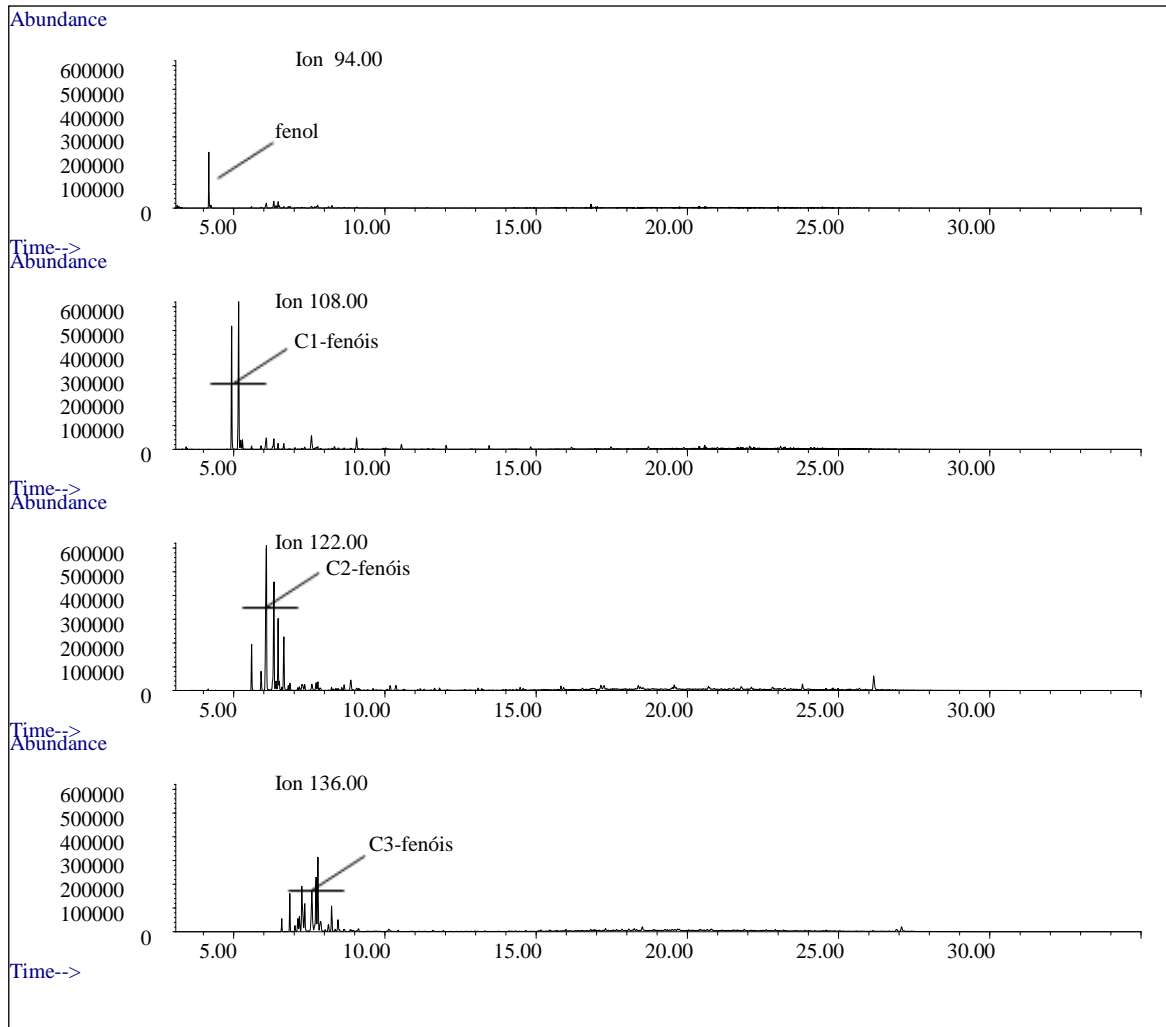


Figura 60: Cromatograma dos íons característicos de alquilfenóis (94, 108, 122, 136 m/z) da Fração 3 obtida na extração em fase sólida da carga de diesel.

A Figura 61 mostra o espectro obtido para o fenol e comparado ao espectro obtido na biblioteca NIST.

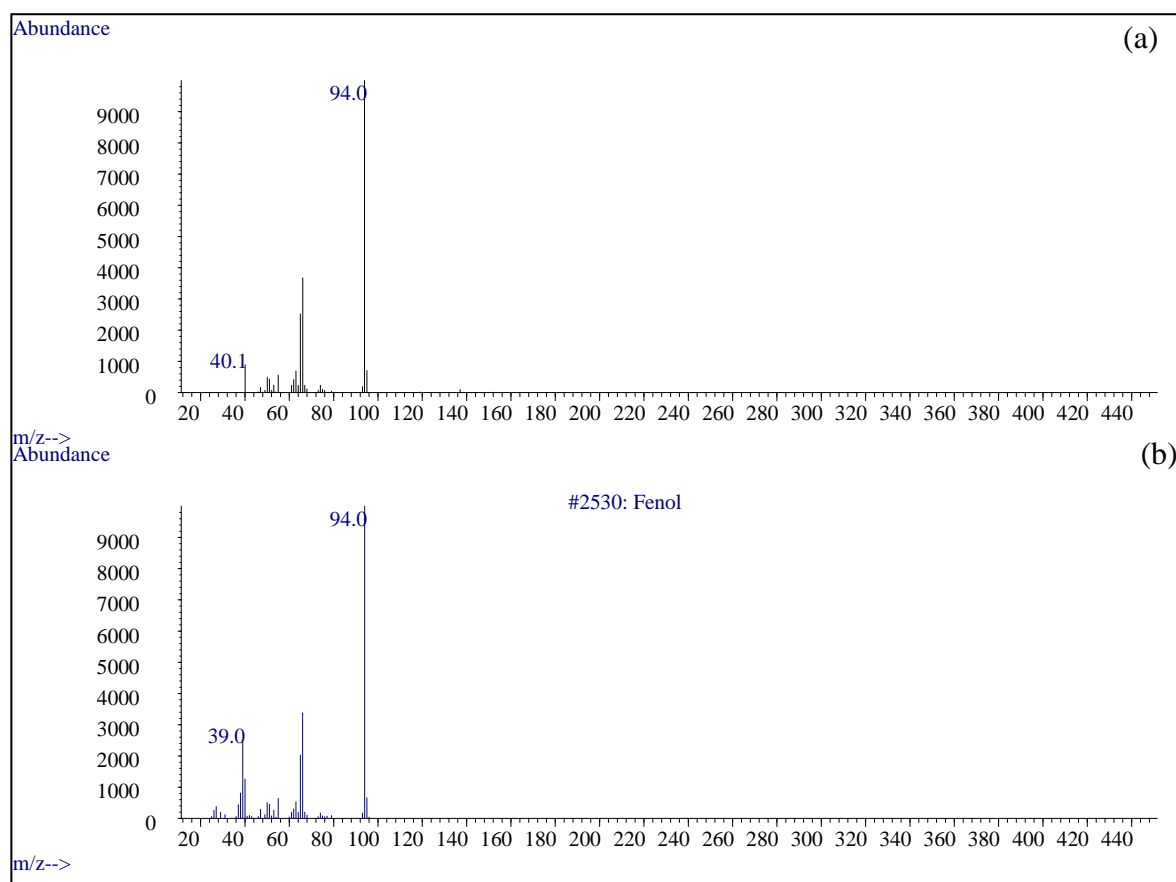


Figura 61: Comparação do espectro de massas do fenol, na carga de diesel (a) e padrão NIST (b).

Os compostos listados na Tabela 13 foram pesquisados nas frações obtidas na extração em fase sólida da carga de diesel. Foram tentativamente identificados através da comparação dos espectros de massas dos componentes da amostra de diesel com os da biblioteca NIST 2.0. Não foram identificados piridina e alquil piridinas, alquilacridinas, pirrol e pirróis nas condições de análise utilizadas. Cabe ressaltar que a Fração 3, foi analisada sem divisão de fluxo na injeção da amostra conforme descrito no Item 2.2.6.

Os compostos majoritários identificados na carga de diesel estudada foram benzotiofeno e alquilbenzotiofenos, dibenzotiofeno e alquildibenzotiofenos, anilina e alquilanilinas, quinolina e alquilquinolinas, indol e alquilindóis, carbazol e alquilcarbazóis.

A identidade dos compostos detectados pela seleção de íons foi confirmada pela comparação com os espectros de massas e aqueles com percentual acima de 80% de concordância foram considerados. Cabe ressaltar que mais de um composto pode ser identificado por pico analisado já que os espectros são praticamente idênticos para isômeros alquil substituídos. Para uma identificação inequívoca são necessários padrões analíticos para

confirmação pelo tempo de retenção. Os compostos nitrogenados e sulfurados identificados pela espectrometria de massas na carga de diesel encontram-se listados na Tabela 16.

Tabela 16: Compostos sulfurados e nitrogenados encontrados na carga de diesel.

Benzotiofenos			
benzotiofeno	3-metil-benzotiofeno	4-metil-benzotiofeno	5-metil-benzotiofeno
Dibenzotiofenos			
dibenzotiofeno	3-metil-benzotiofeno	4-metil-benzotiofeno	2,8-dimetilbenzotiofeno
Anilinas			
anilina	2-metil-anilina	3-metil-anilina	2,4-dimetil-anilina
3,4-dimetil-anilina	6,4-dimetilanilina	2,4,5-trimetil-anilina	2,4,6-trimetil-anilina
N-etil-N-metil-anilina			
Quinolinas			
quinolina	2-metil-quinolina	3-metil-quinolina	4-metil-quinolina
7-metil-quinolina	8-metil-quinolina	2,6-dimetil-quinolina	2,7-dimetil-quinolina
4,8-dimetil-quinolina	5,8-dimetil-quinolina	2,3,4-trimetil-quinolina	
2,4,6-trimetil-quinolina			
Indóis			
indol	3-metil-indol	4-metil-indol	5-metil-indol
6-metil-indol	7-metil-indol	1,2-dimetil-indol	1,4-dimetil-indol
2,5-dimetil-indol	2,6-dimetil-indol	2,3-dimetil-indol	5,7-dimetil-indol
2,3,5-trimetil-indol	2,3,7-trimetil-indol		
Carbazóis			
carbazol	2-metil-carbazol	3-metil-carbazol	4-metil-carbazol
1-metil-carbazol	9-metil-carbazol	1,5-dimetil-carbazol	1,6-dimetil-carbazol
2,6-dimetil-carbazol	2,7-dimetil-carbazol	1,3-dimetil-carbazol	2,3-dimetil-carbazol
2,3,5-trimetil-carbazol	1,3,4-trimetil-carbazol	2,4,7-trimetil-carbazol	
1,5,7-trimetil-carbazol	3,4,6-trimetil-carbazol		

Os compostos fenólicos encontrados na carga de diesel são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17: Compostos fenólicos encontrados na carga de diesel.

Fenóis			
fenol	2-metil-fenol	3-metil-fenol	2,3-dimetil-fenol
2,4-dimetil-fenol	2,5-dimetil-fenol	2,6-dimetil-fenol	3,5-dimetil-fenol
3,4-dimetil-fenol	2-etil-fenol	3-etil-fenol	4-etil-fenol
2,4,6-trimetil-fenol	2,3,5-trimetil-fenol	2,3,6-trimetil-fenol	2-etil-5-metil-fenol
2-etil-6-metil-fenol	3-etil-5-metil-fenol	2-etil-4-metil-fenol	

Os resultados obtidos na caracterização da carga de diesel utilizando a extração em fase sólida para concentrar e isolar os compostos de interesse mostraram a presença de diversos contaminantes sulfurados, nitrogenados e adicionalmente, oxigenados, conforme apresentado nas Tabelas 16 e 17. Através da espectrometria de massas foi possível identificar os derivados alquilados das famílias encontradas a partir da seleção de íons característicos. O comportamento dos contaminantes será avaliado por família e número de substituições alquila, já que não foi possível identificá-los individualmente, com exceção dos compostos não alquilados, como benztiofeno, dibenzotiofeno, anilina, quinolina, carbazol e fenol.

### 3.3 Testes em leito fixo

#### 3.3.1 Curvas de ruptura

Foram realizados testes em leito fixo segundo procedimento descrito no Item 2.2.4 utilizando a carga real de diesel e os adsorventes citados em 2.1.2.

Os parâmetros utilizados para cada adsorvente são mostrados na Tabela 18.



Tabela 18: Parâmetros dos testes em leito fixo.

Adsorvente	Altura do leito(cm)	Massa de adsorvente(g)	LHSV(h <sup>-1</sup> )	Vazão (mL/min)
Tonsil CO Jet	20	71,8825	4	130
Sílica	21	46,3305	4	130
F-24	21	91,4488	4	130

As amostras recolhidas durante os experimentos foram submetidas às análises de enxofre e nitrogênio totais (Item 2.2.3) para obtenção de curvas de ruptura plotando o gráfico da concentração dessas amostras em relação a concentração inicial ( $C/C_0$ ) em função do tempo, em minutos. Foram recolhidos aproximadamente 100 mL de produto tratado em cada teste. As primeiras amostras foram recolhidas após 40 minutos do início dos testes, que é o tempo necessário para a percolação do leito.

Para a construção das curvas de ruptura utilizou-se um modelo matemático sigmoidal, apresentado na Equação 3, para realização do ajuste dos dados experimentais. Os parâmetros da equação foram ajustados através do método dos mínimos quadrados conforme a função objetivo apresentada na Equação 4 e utilizou-se a ferramenta solver contida na Microsoft Excel.

$$C/C_0 = \left[ \frac{t}{t + A \exp(-Bt)} \right]^C \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^n \left( C/C_{0\text{exp}_i} - C/C_{0\text{calc}_i} \right)^2 \quad (4)$$

As curvas de ruptura obtidas para enxofre total nos adsorventes utilizados são apresentadas na Figura 62.

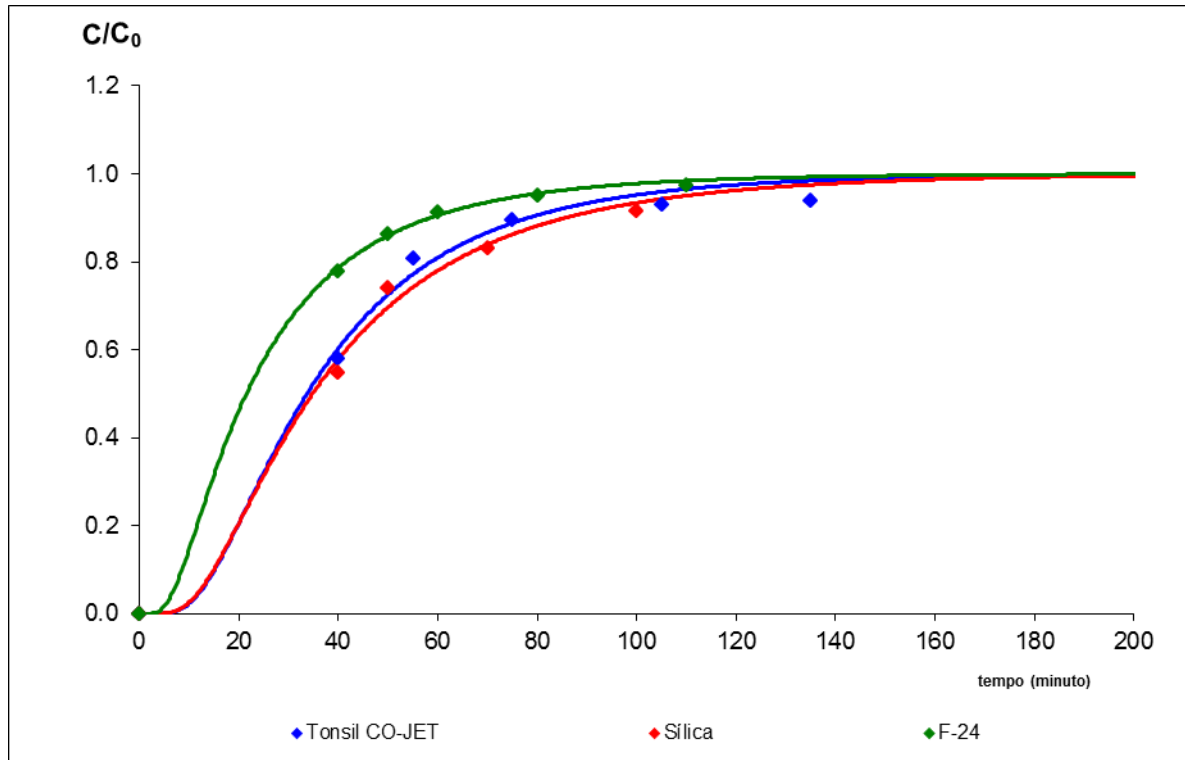


Figura 62: Curva de ruptura para enxofre total em diferentes adsorventes.

As curvas de ruptura obtidas para nitrogênio total nos adsorventes utilizados são apresentadas na Figura 63.

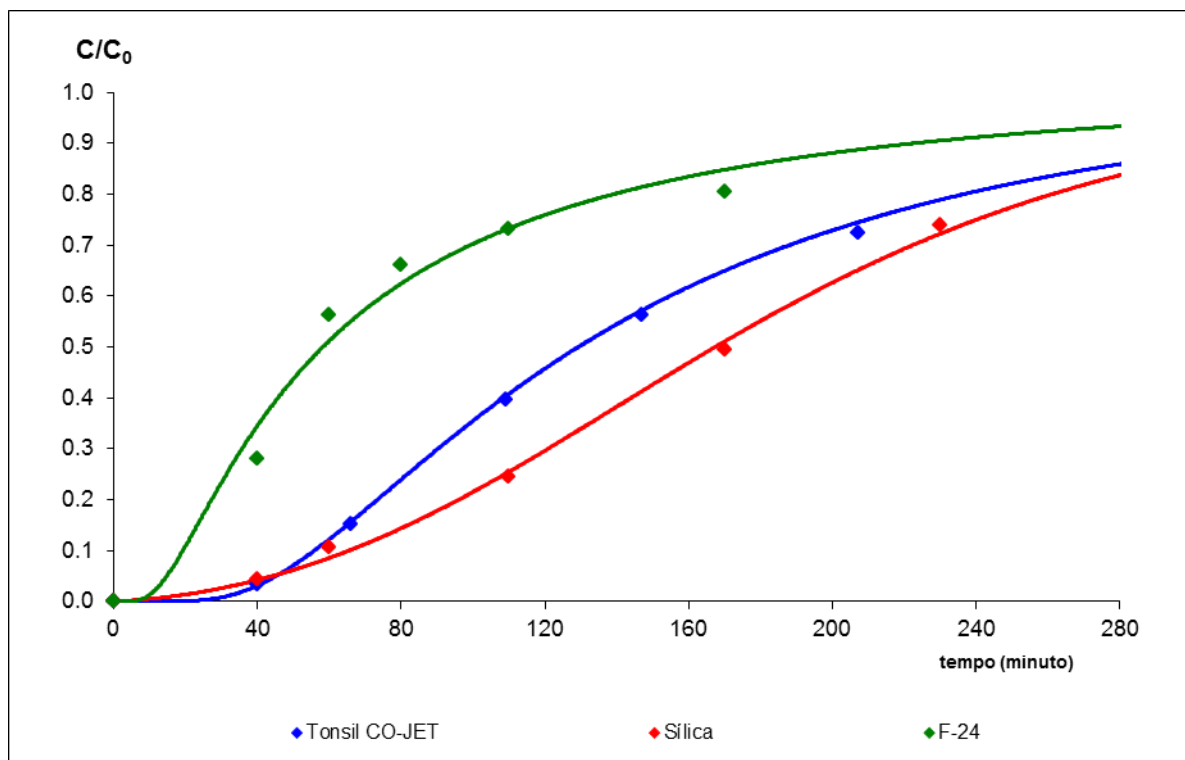


Figura 63: Curva de ruptura para nitrogênio total em diferentes adsorventes.

Na Figura 62, são apresentadas as curvas de ruptura de adsorção de enxofre e verifica-se que a sílica e a argila Tonsil CO-Jet foram os adsorventes que melhor removeram os compostos sulfurados, onde a amostra inicial apresenta aproximadamente 50% da quantidade de enxofre inicial sendo verificada uma rápida saturação do leito em relação a este contaminante. Em relação à remoção dos compostos nitrogenados (Figura 61), verifica-se uma maior afinidade dos adsorventes na remoção desses contaminantes, onde as amostras iniciais apresentam uma pequena quantidade de nitrogênio e no tempo de 240 minutos o leito ainda não se encontrava saturado. A sílica e a argila Tonsil Co-Jet foram os que apresentaram melhores resultados, na remoção de ambos os contaminantes.

As amostras obtidas para determinação das curvas de ruptura foram submetidas à extração em fase sólida e posterior análise por GC-MS para avaliação da composição das mesmas durante o processo de adsorção.

### 3.3.2 Monitoramento de contaminantes nos testes de leito fixo

As amostras obtidas nos testes de adsorção em leito fixo foram analisadas em GC-MS após extração em fase sólida conforme Item 2.2.5. Das três frações obtidas, foram analisadas as Frações 2 e 3 ricas em sulfurados e nitrogenados, respectivamente. Os compostos monitorados foram, benzotiofenos, mono-, di-, e triarquilados, dibenzotiofenos, mono-, di- e triarquilados na Fração 2 e anilinas, mono-, di- e triarquiladas, quinolinas, mono-, di- e triarquiladas, indóis, mono-, di-, e triarquilados, carbazóis, mono-, di- e triarquilados, e fenóis, mono-, di- e triarquilados na Fração 3.

Para avaliar o comportamento de contaminantes sulfurados e nitrogenados durante adsorção nos adsorventes utilizados, as áreas dos picos cromatográficos desses componentes e grupo de componentes foram determinadas para uma análise semiquantitativa da composição das amostras em relação aos seus contaminantes. Para um melhor entendimento, foram plotados gráficos de barras com as áreas ou somatório das áreas dos picos de compostos sulfurados, nitrogenados básicos (anilinas e quinolinas), nitrogenados neutros e hidrocarbonetos (saturados, mono-, di- e triaromáticos) para monitoramento da composição das amostras ao longo das curvas de ruptura obtidas no Item 3.3.1. Adicionalmente será avaliado também o comportamento de fenóis e seus derivados alquilados. Foram analisadas as

amostras 40 min (AM 01), 60 min (AM 02) , 80 min (AM 03), 100 min (AM 04) e 120 min (AM 05).

### 3.3.2.1 Adsorção na argila Tonsil CO Jet

A Figura 64 mostra o gráfico da variação da composição de benzotiofeno e seus derivados alquilados durante a curva de ruptura na argila Tonsil CO Jet. A Figura 64 indica que o benzotiofeno e seus derivados alquilados mostraram pouca afinidade com o leito, pois no início do processo de adsorção esses compostos são detectados em quantidades significativas e tendem à saturação até o final do experimento.

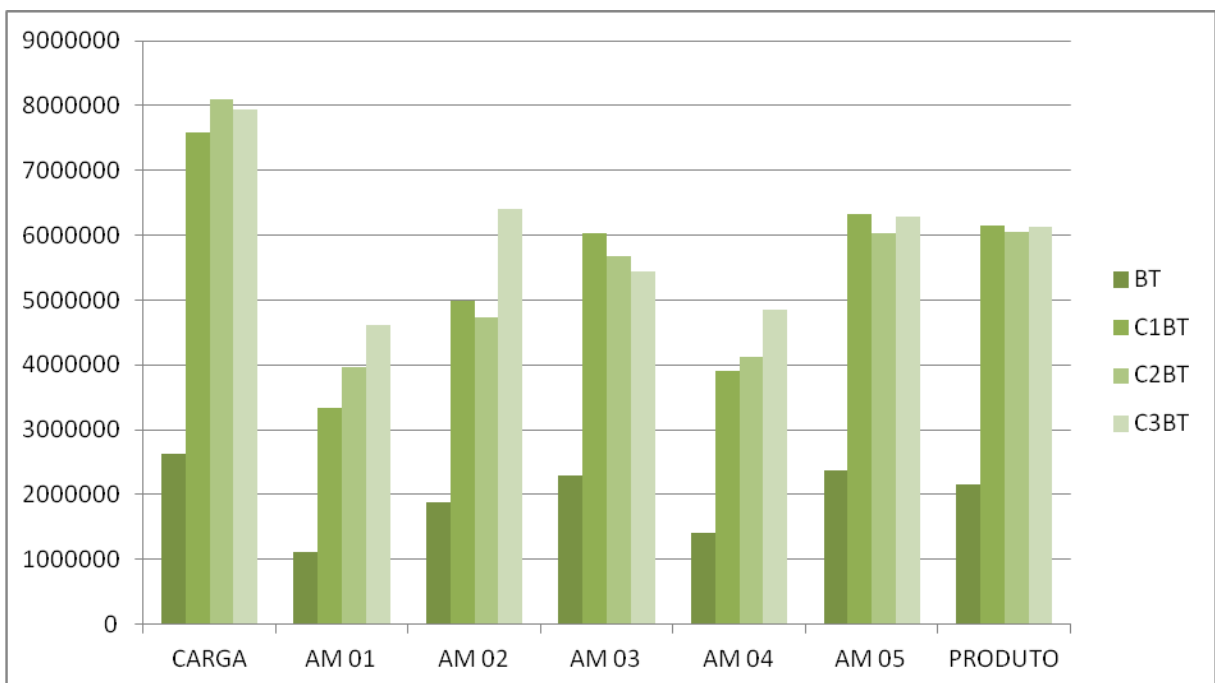


Figura 64: Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. BT - benzotiofeno; C1 BT - benzotiofeno monoalquilado; C2 BT - benzotiofeno dialquilado ; C3 BT - benzotiofeno trialquilado.

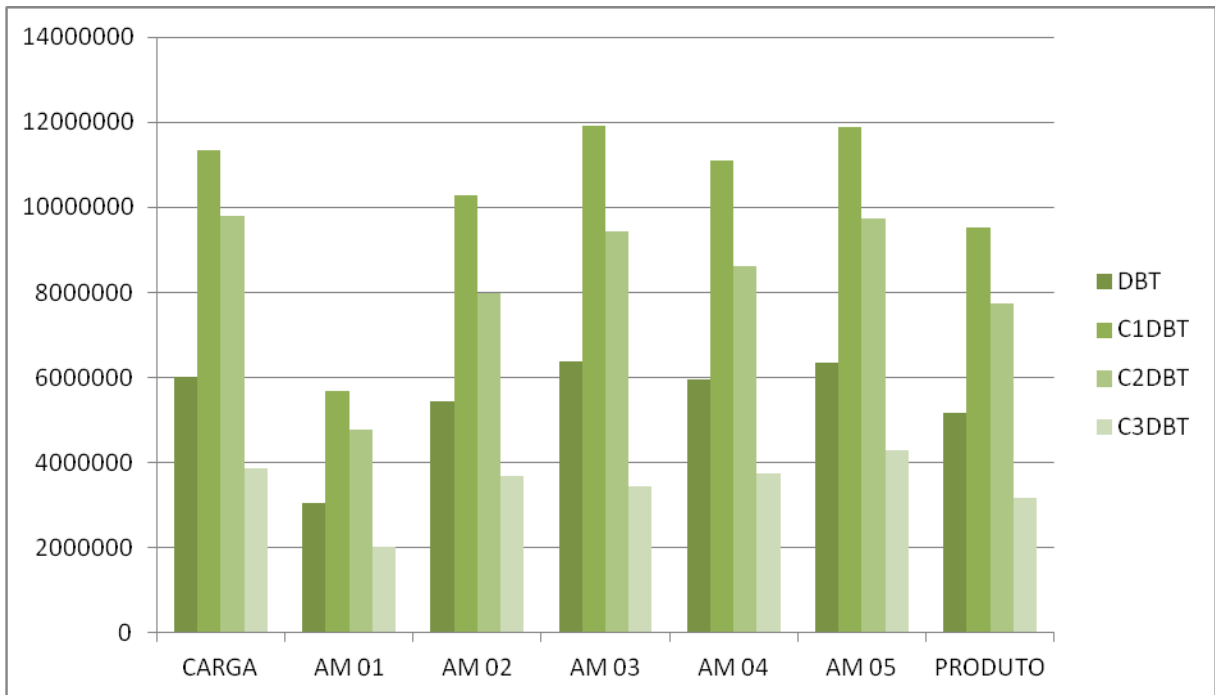


Figura 65: Variação da composição da carga de diesel durante adsorção argila Tonsil CO Jet. DBT- dibenzotiofeno; C1 DBT - dibenzotiofeno monoalquilado; C2 DBT - dibenzotiofeno dialquilado ; C3 DBT - dibenzotiofeno trialquilado.

Comportamento semelhante foi observado para dibenzotiofeno e seus derivados alquilados, como mostrado na Figura 65.

O comportamento de nitrogenados básicos, como anilinas e quinolinas, foi estudado durante a curva de ruptura na argila Tonsil CO Jet e a variação da composição desses contaminantes é mostrada na Figura 66 para anilinas e na Figura 67 para quinolinas.

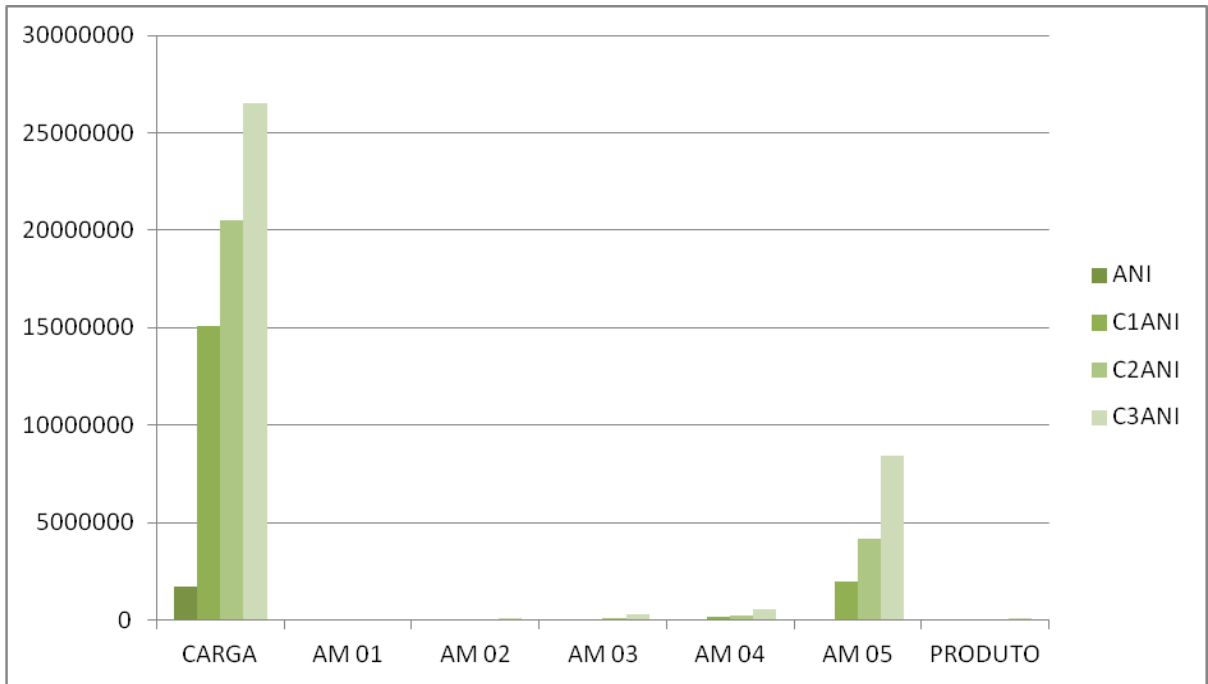


Figura 66: Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. ANI - anilina ; C1 ANI - anilina monoalquilada; C2 ANI - anilina dialquilada ; C3 ANI - anilina trialquilada.

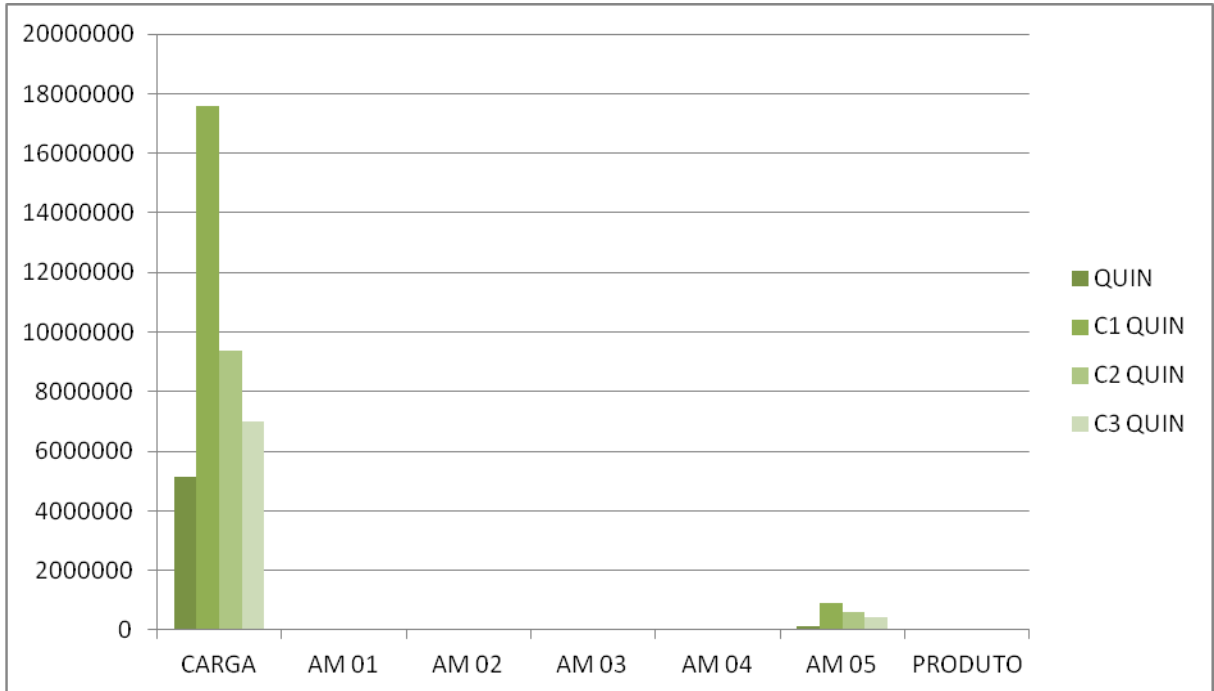


Figura 67: Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. QUI - quinolina ; C1 QUIN - quinolina monoalquilada; C2 QUIN - quinolina dialquilada ; C3 QUIN - quinolina trialquilada.

Para as famílias de nitrogenados básicos, anilinas e quinolinas, observa-se que possuem significativa afinidade com a argila Tonsil CO Jet. As anilinas trialquiladas foram detectadas no início do teste sendo seguidas pelas anilinas di- e mono-alquiladas e não atingem a saturação até o final do experimento. A anilina foi completamente adsorvida e não foi detectada durante o experimento nem no produto final.

As quinolinas alquiladas foram detectadas somente no final do experimento e não foram detectadas no produto tratado. A quinolina foi completamente adsorvida durante o experimento não sendo detectada durante o experimento nem no produto tratado.

Os nitrogenados neutros, indóis e carbazóis, tiveram seu comportamento avaliado e os gráficos da variação da composição durante a curva de ruptura são mostrados nas Figuras 68 e 69.

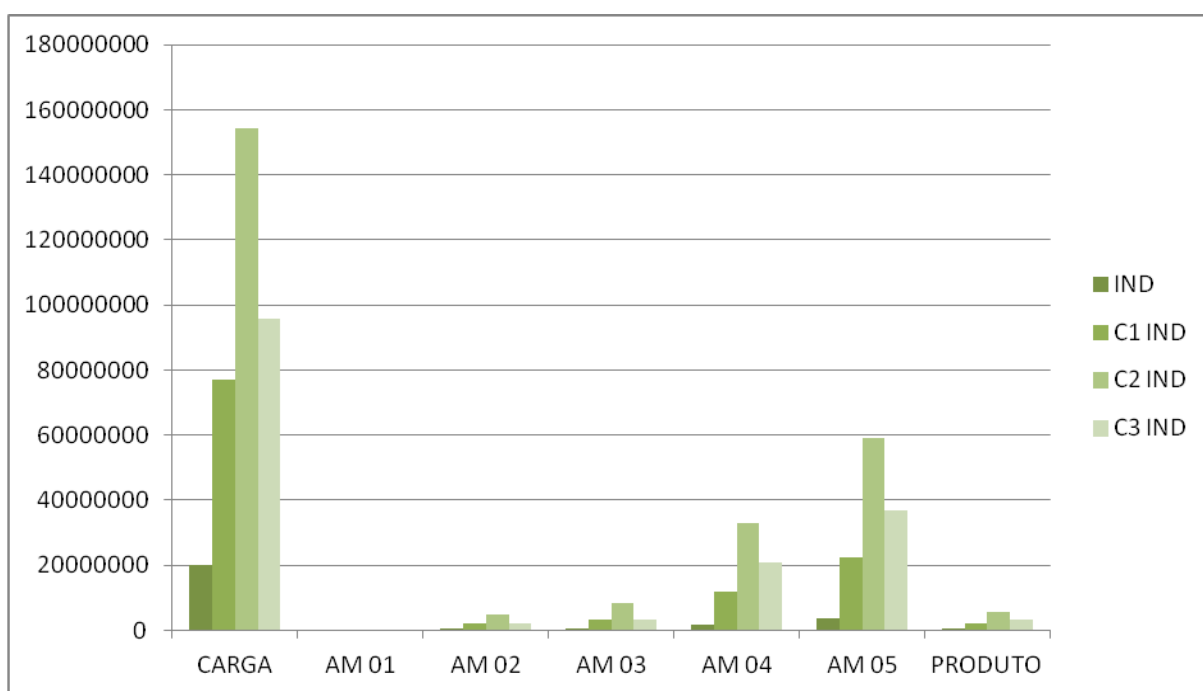


Figura 68: Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. IND - indol ; C1 IND - indol monoalquilado; C2 IND - indol dialquilado ; C3 IND - indol trialquilado.

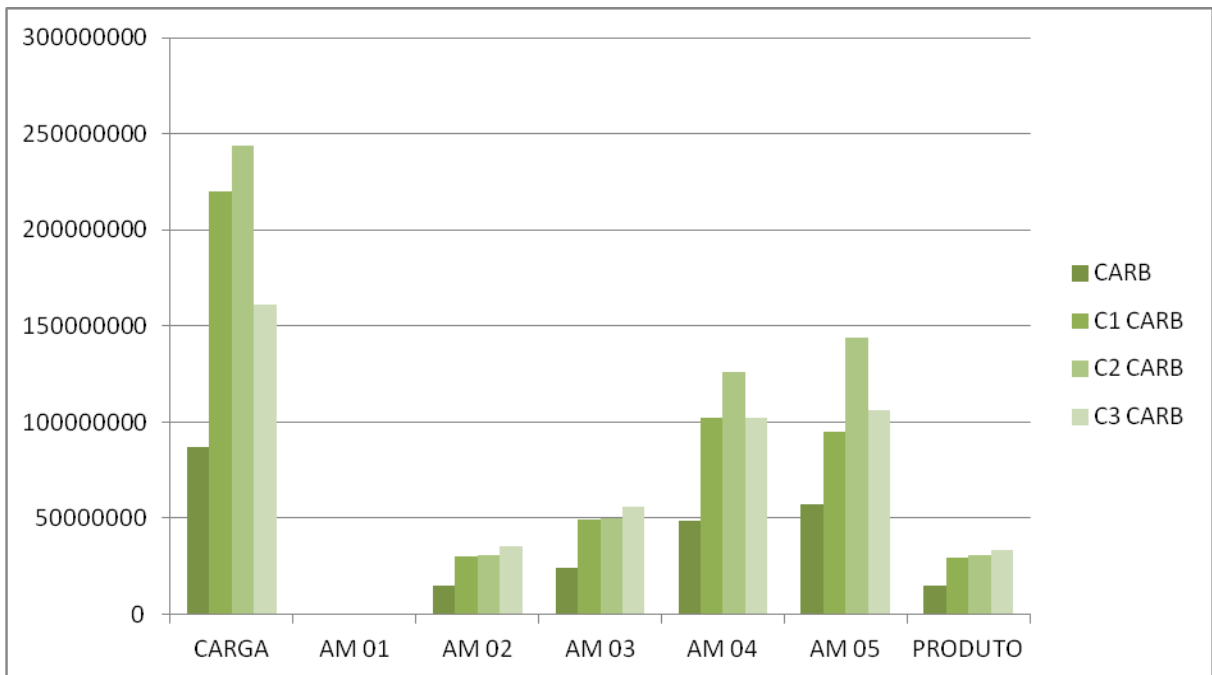


Figura 69: Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. CARB - carbazol ; C1 CARB - carbazol monoalquilado; C2 CARB - carbazol dialquilado; C3 CARB - carbazol trialquilado.

Os resultados mostrados na Figura 68 indicam que os indóis mostraram uma afinidade maior com a argila Tonsil CO Jet e foram removidos preferencialmente quando comparados aos carbazóis. Ambas as famílias não atingem à concentração inicial e foram detectados no produtos tratado em baixa intensidade, quando comparados à carga inicial. Resultado similar ao obtido para nitrogênio total.

O comportamento de fenóis e seus alquilados também foi monitorado. A Figura 70 mostra a variação da composição do fenol e seus alquilados durante a curva de ruptura.



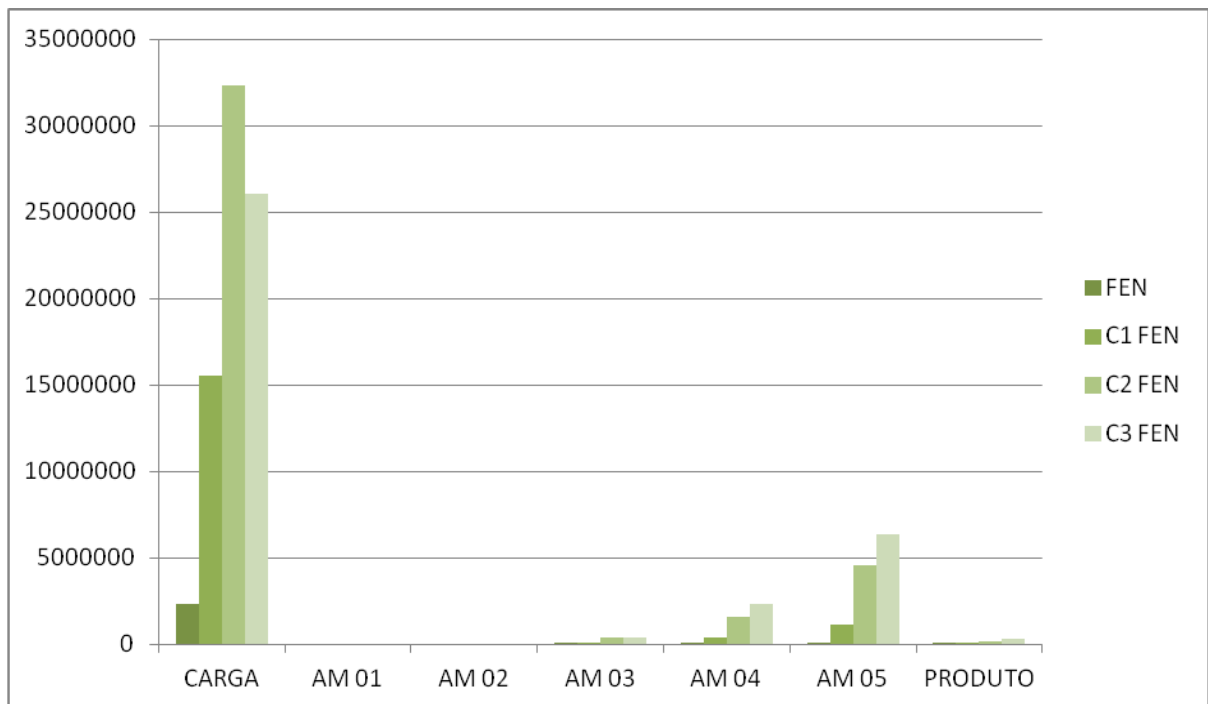


Figura 70: Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila Tonsil CO Jet. FEN - fenol ; C1 FEN - fenol monoalquilado; C2 FEN - fenol dialquilado ; C3 FEN - fenol trialquilado

A Figura 70 mostra que os fenóis possuem afinidade com a argila utilizada e seus derivados di e trialquilados foram inicialmente detectados seguidos dos monoalquilados, sendo completamente removidos no produto tratado.

### 3.3.2.2 Adsorção na argila F-24

A Figura 71 mostra o gráfico da variação da composição de benzotiofeno e seus derivados alquilados durante a curva de ruptura na argila F-24.

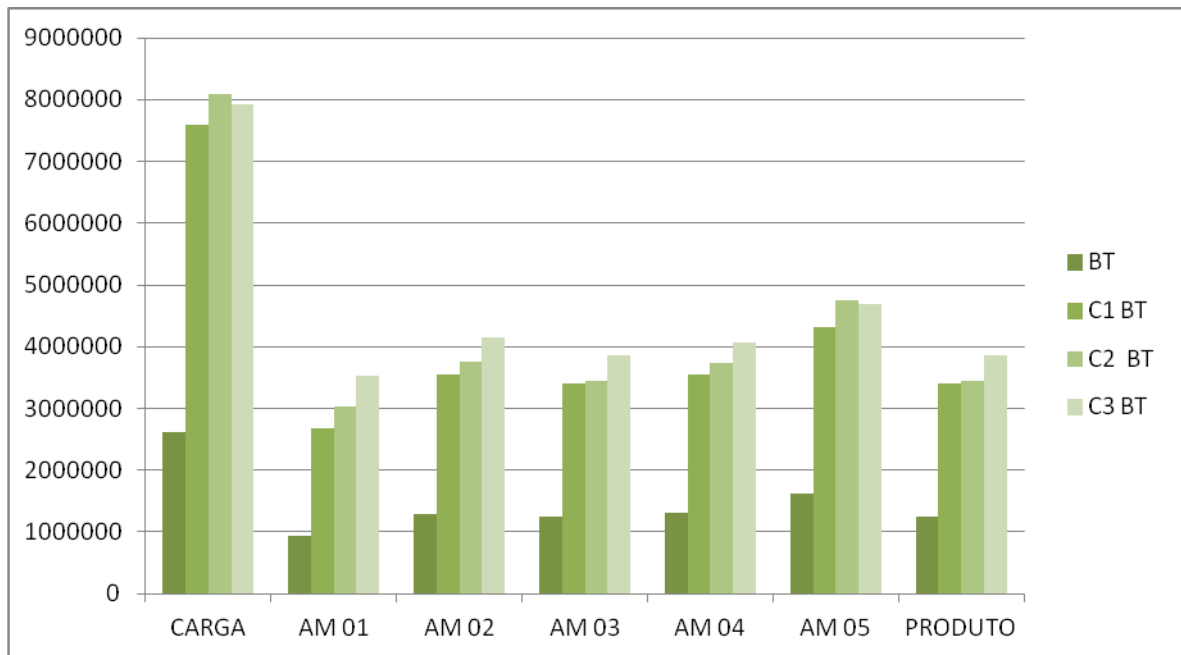


Figura 71: Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila F-24. BT - benzotiofeno; C1 BT - benzotiofeno monoalquilado; C2 BT - benzotiofeno dialquilado ; C3 BT - benzotiofeno trialquilado.

A Figura 71 indica que o benzotiofeno e seus derivados alquilados mostraram pouca afinidade com o leito, pois no início do processo de adsorção esses compostos são detectados em quantidades significativas e tendem à saturação até o final do experimento. Comportamento semelhante foi observado para dibenzotiofeno e seus derivados alquilados, como mostrado na Figura 72.

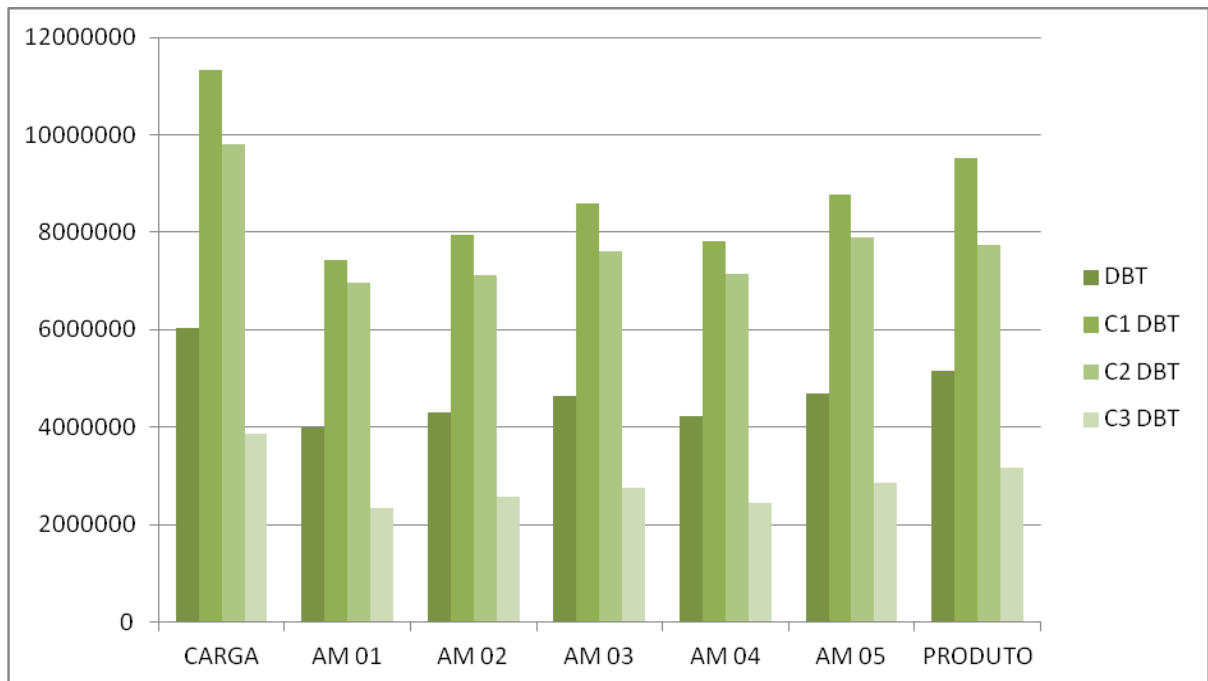


Figura 72: Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila F-24. DBT - dibenzotiofeno; C1 DBT - dibenzotiofeno monoalquilado; C2 DBT - dibenzotiofeno dialquilado; C3 DBT - dibenzotiofeno trialquilado.

Os resultados obtidos para as famílias de contaminantes sulfurados estudadas são semelhantes aos resultados obtidos para enxofre total.

O comportamento de nitrogenados básicos, como anilinas e quinolinas, foi estudado durante a curva de ruptura na argila F-24 e a variação da composição desses contaminantes é mostrada na Figura 73 para anilinas e na Figura 74 para quinolinas.

Para as famílias de nitrogenados básicos, anilinas e quinolinas, observa-se que possuem significativa afinidade com a argila F-24. As anilinas alquiladas foram detectadas no início do teste e não atingem a saturação até o final do experimento. A anilina foi detectada a partir da metade do teste e no produto final.

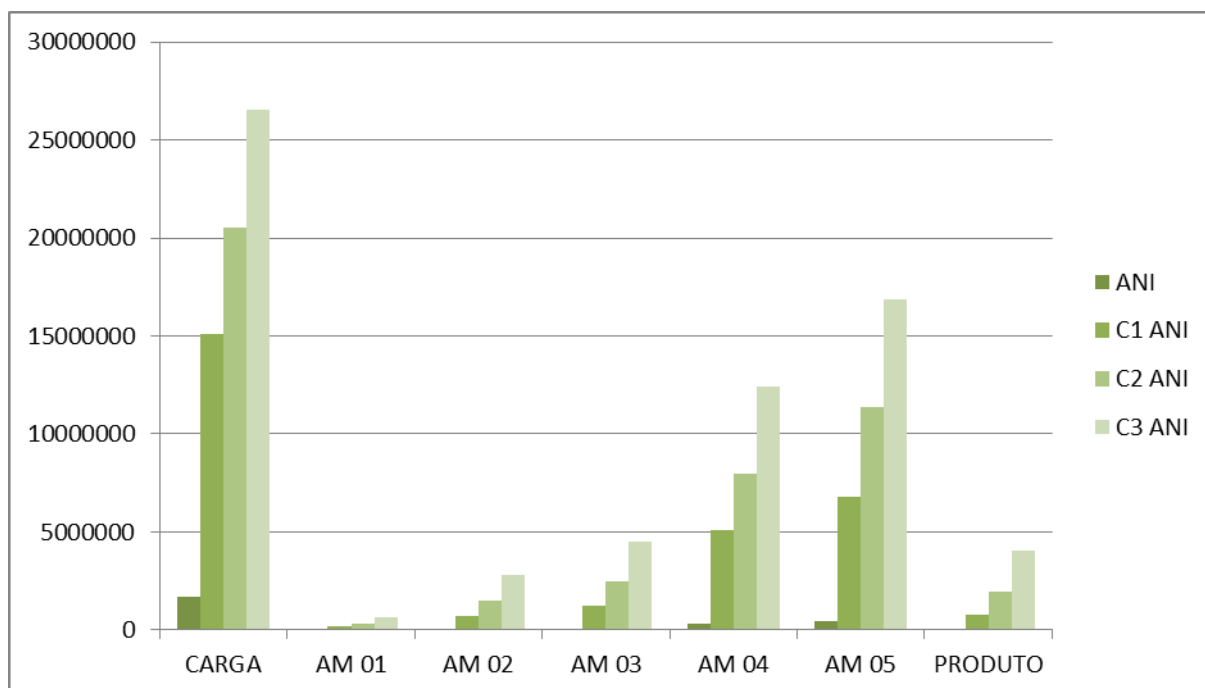


Figura 73: Variação da composição da carga de diesel durante adsorção na argila F-24. anilina; C1 ANI - anilina monoalquilada; C2 ANI - anilina dialquilada ; C3 ANI - anilina trialquilada.

As quinolinas alquiladas foram detectadas no início do experimento e no produto tratado. A quinolina foi completamente adsorvida durante o experimento sendo detectada somente no final do experimento e não foi detectada no produto tratado.

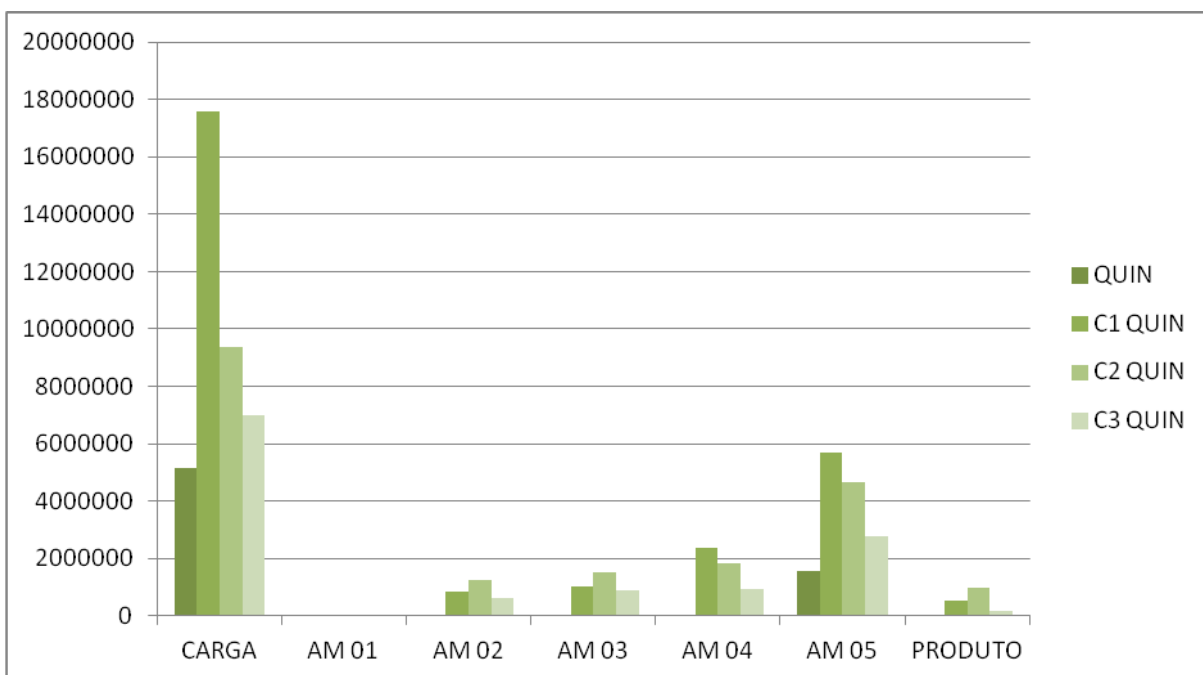


Figura 74: Variação da composição da carga de diesel na adsorção na argila F-24. QUI - quinolina ; C1 QUIN - quinolina monoalquilada; C2 QUIN - quinolina dialquilada; C3 QUIN - quinolina trialquilada.

Os nitrogenados neutros, indóis e carbazóis, foram avaliados durante o teste em leito fixo e os gráficos da variação da composição durante a curva de ruptura são mostrados nas Figuras 75 e 76.

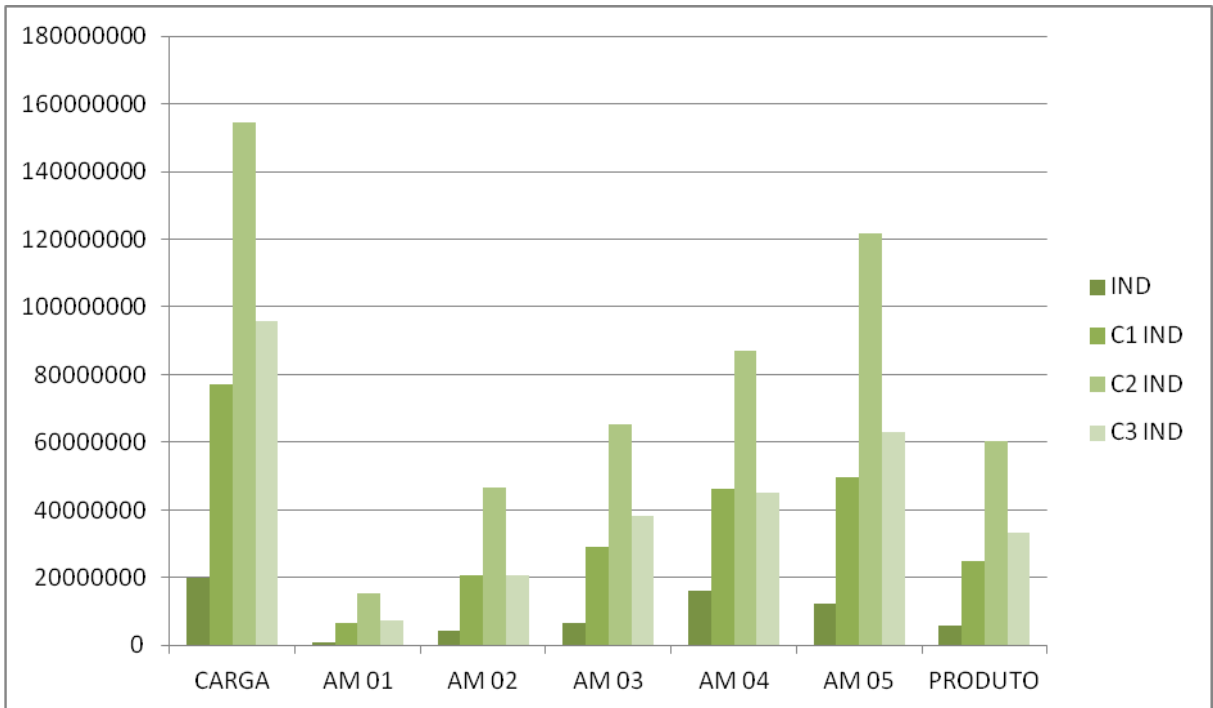


Figura 75: Variação da composição da carga de diesel na adsorção na argila F-24. IND - indol; C1 IND - indol monoalquilado; C2 IND - indol dialquilado ; C3 IND - indol trialquilado.

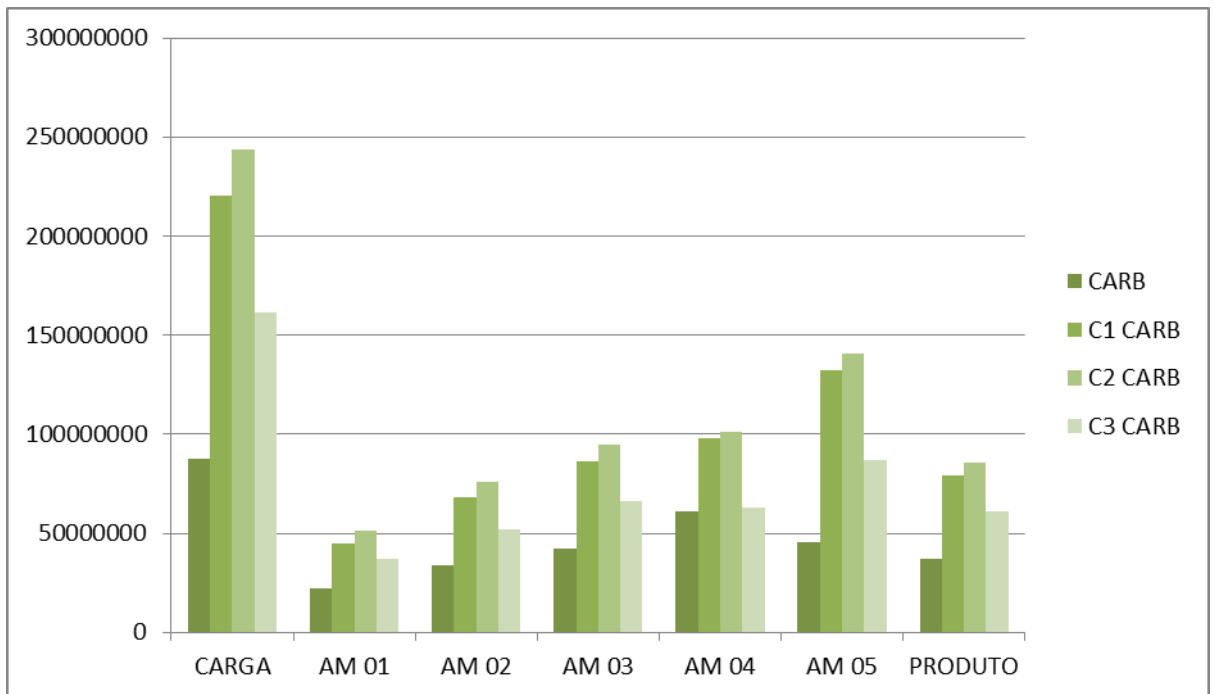


Figura 76: Variação da composição da carga de diesel na adsorção na argila F-24. CARB - carbazol ; C1 CARB - carbazol monoalquilado; C2 CARB - carbazol dialquilado ; C3 CARB - carbazol trialquilado.

As Figuras 75 e 76 mostraram que indóis e carbazóis são detectados no início do experimento e não foi observada diferença significativa de adsorção na argila F-24.

O comportamento de fenóis e seus derivados alquilados também foi monitorado. A Figura 77 mostra a variação da composição do fenol e seus derivados alquilados durante a curva de ruptura.

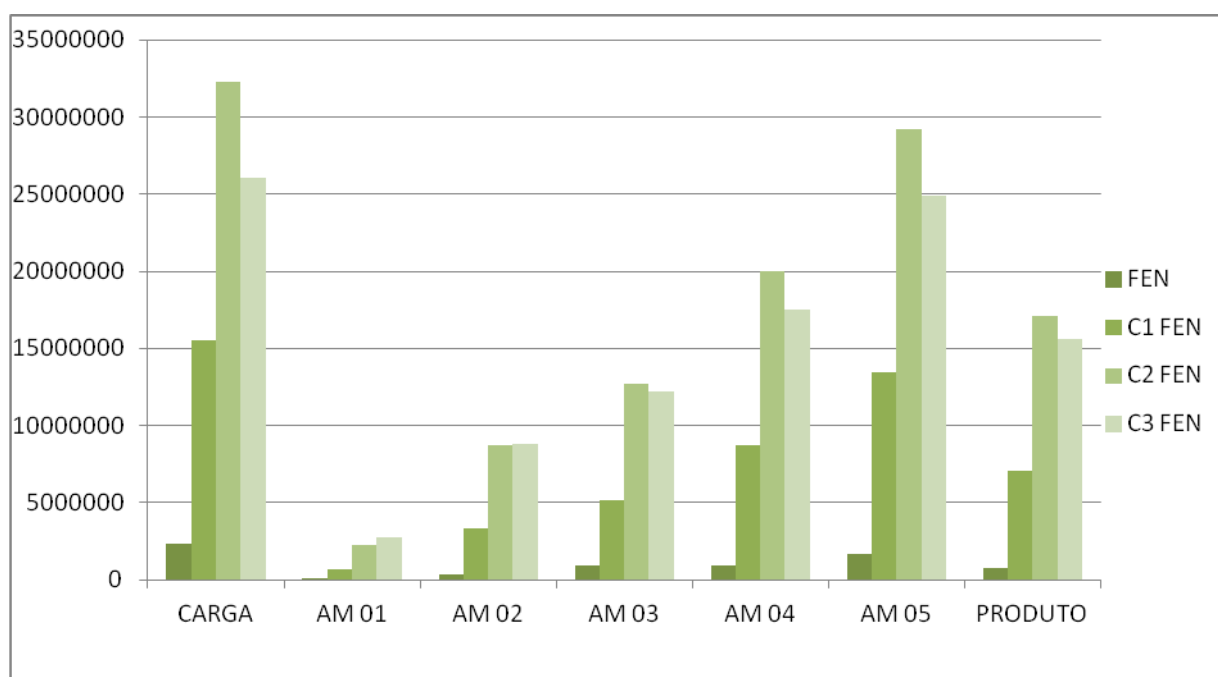


Figura 77: Variação da composição da carga de diesel na adsorção na argila F-24. FEN - fenol; C1 FEN - fenol monoalquilado; C2 FEN - fenol dialquilado; C3 FEN - fenol trialquilado.

A Figura 77 mostra que os fenóis possuem afinidade com a argila utilizada e seus derivados alquilados foram detectados no início do teste e não atingem a saturação ao final do experimento. No produto tratado foram removidos parcialmente

### 3.3.2.3 Adsorção na sílica

A Figura 78 mostra o gráfico da variação da composição de benzotiofeno e seus derivados alquilados durante a curva de ruptura na sílica.

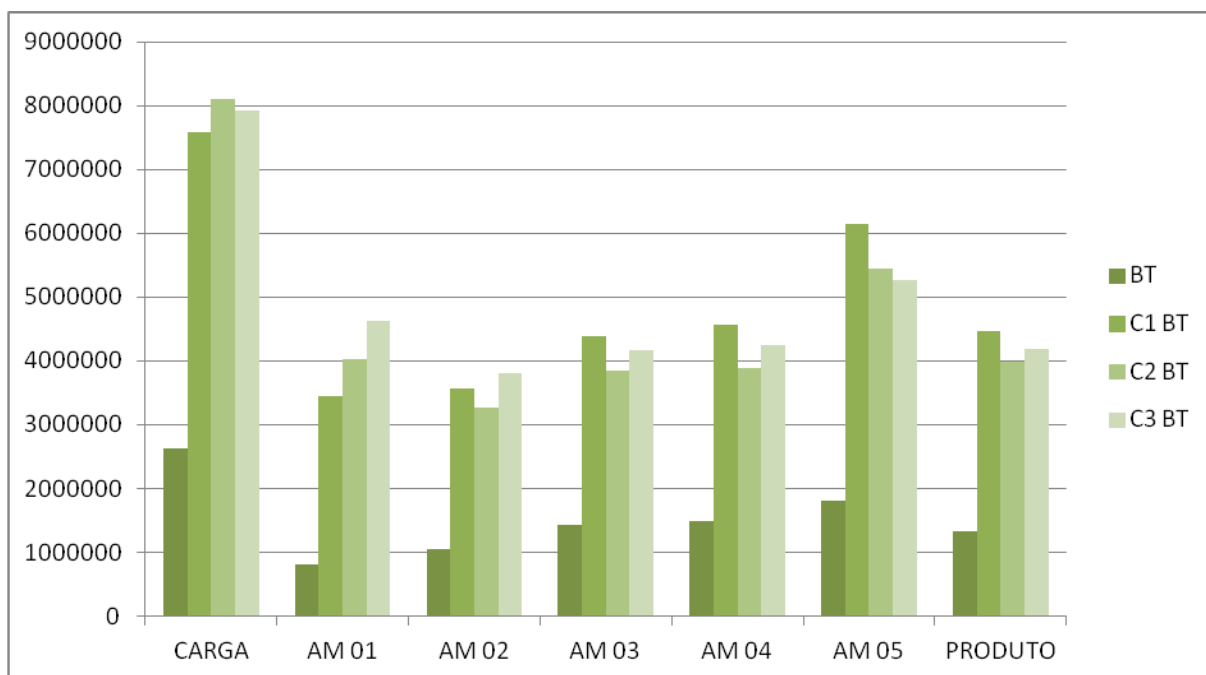


Figura 78: Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. BT- benzotiofeno; C1 BT - benzotiofeno monoalquilado; C2 BT - benzotiofeno dialquilado; C3 BT - benzotiofeno trialquilado.

A Figura 78 indica que o benzotiofeno e seus derivados alquilados mostraram pouca afinidade com o leito, pois no início do processo de adsorção esses compostos são detectados e não atingem à saturação até o final do experimento. Foi observada uma remoção parcial desses contaminantes no produto tratado.

Comportamento semelhante foi observado para dibenzotiofeno e seus derivados alquilados, como mostrado na Figura 79.



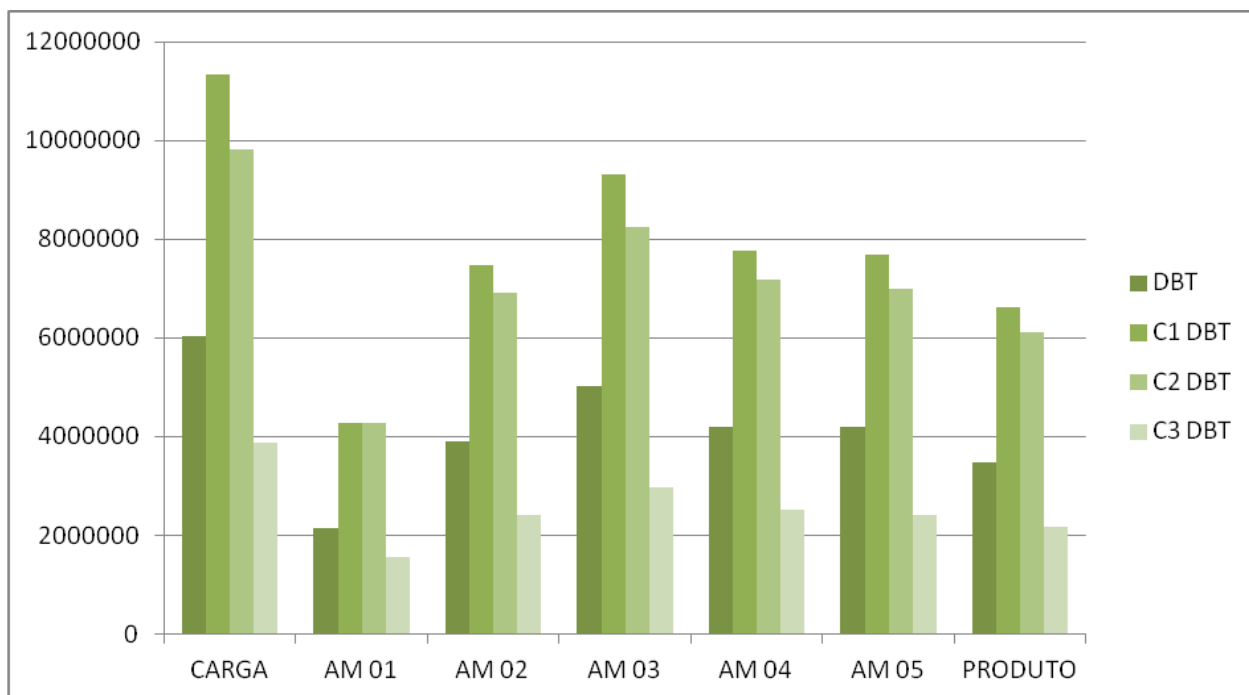


Figura 79: Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. DBT - dibenzotiofeno; C1 DBT - dibenzotiofeno monoalquilado; C2 DBT - dibenzotiofeno dialquilado; C3 DBT - dibenzotiofeno trialquilado.

Tanto benzotiofenos quanto dibenzotiofenos são detectados no início do experimento e não atingem a saturação até o final do mesmo, indicando alguma afinidade com adsorvente utilizado.

As Figuras 80 e 81 mostram o comportamento de anilinas e quinolinas em testes de leito fixo utilizando sílica como adsorvente. As figuras mostram que esses nitrogenados são completamente removidos da carga de diesel inicial indicando grande afinidade desses contaminantes com a sílica.

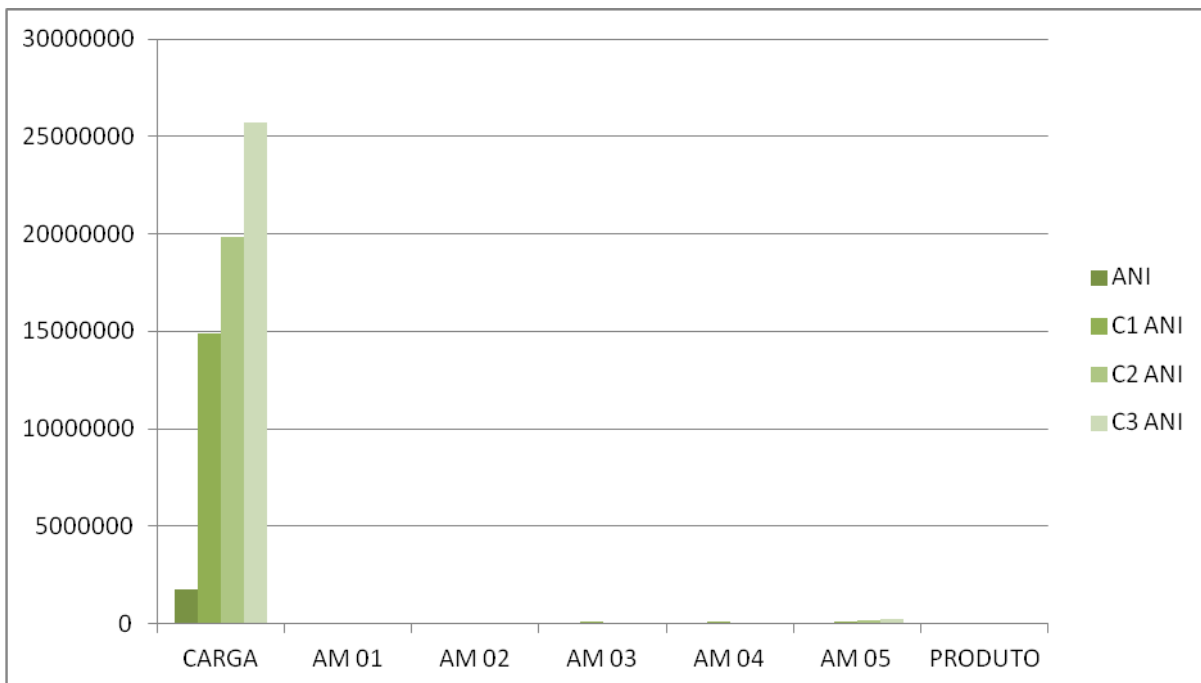


Figura 80: Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. ANI - anilina; C1 ANI - anilina monoalquilada; C2 ANI - anilina dialquilada; C3 ANI - anilina trialquilada.

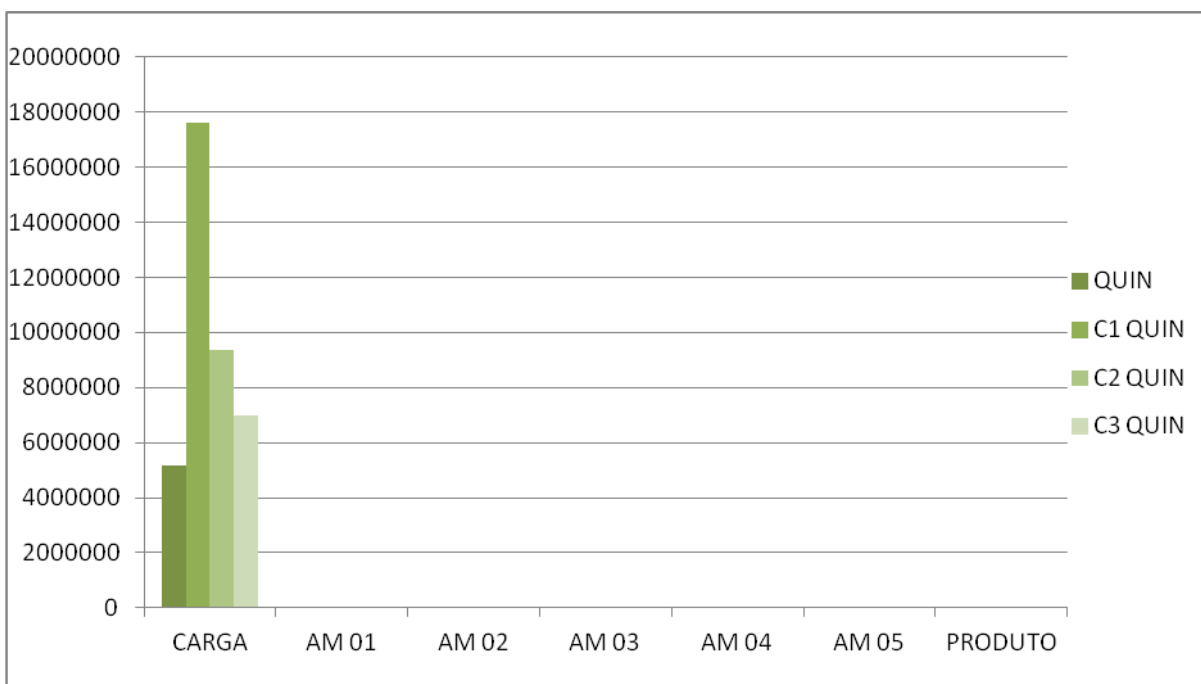


Figura 81: Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. QUIN - quinolina; C1 QUIN - quinolina monoalquilada; C2 QUIN - quinolina dialquilada; C3 QUIN - quinolina trialquilada.

Os nitrogenados neutros, indóis e carbazóis, foram avaliados durante o teste em leito fixo e os gráficos da variação da composição durante a curva de ruptura são mostrados nas Figuras 82 e 83.

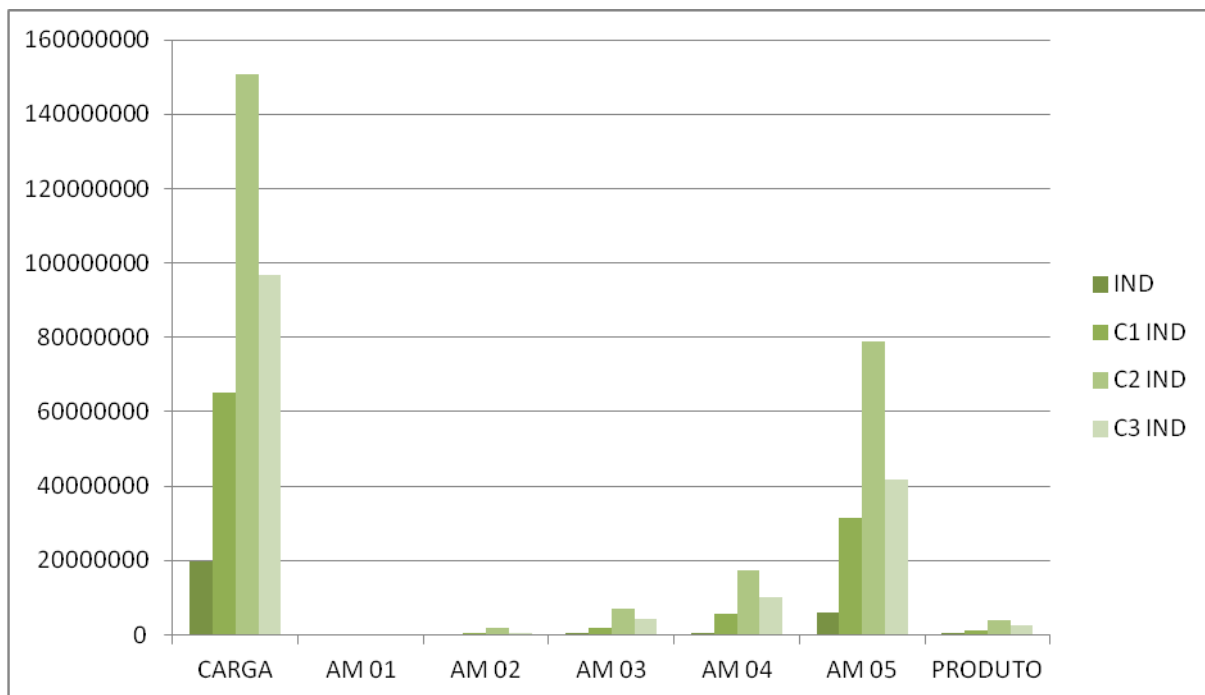


Figura 82: Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. IND - indol ; C1 IND - indol monoalquilado; C2 IND - indol dialquilado ; C3 IND - indol trialquilado.

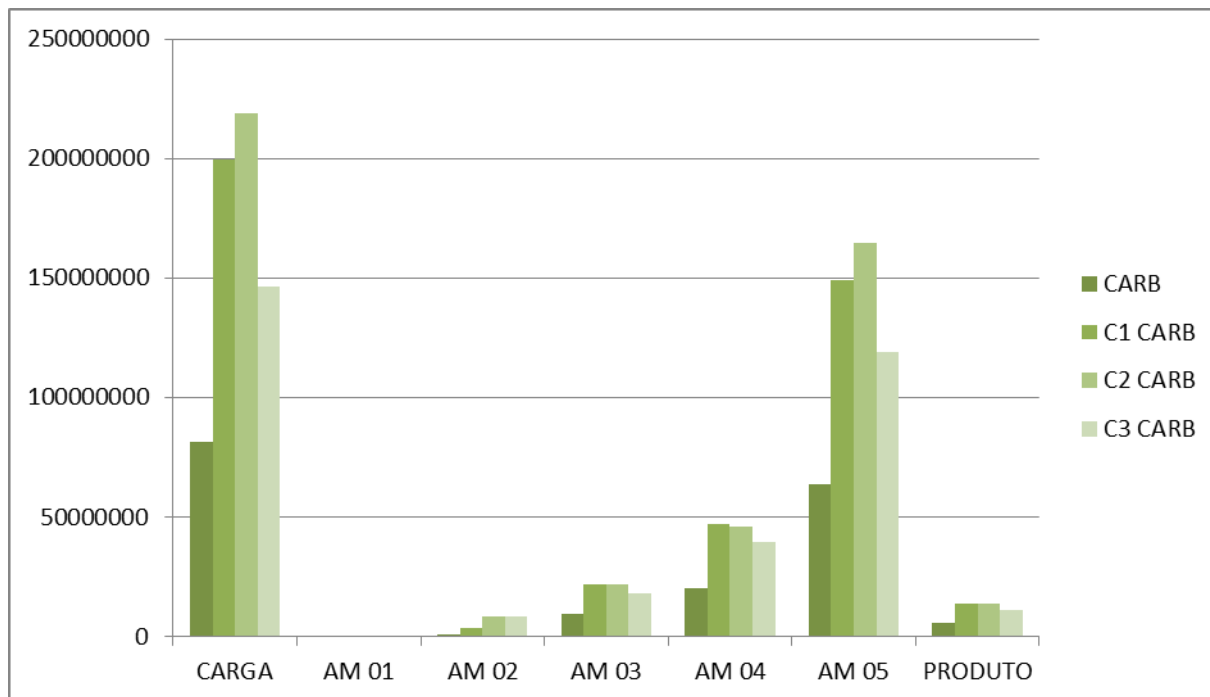


Figura 83: Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. CARB - carbazol; C1 CARB - carbazol monoalquilado; C2 CARB - carbazol dialquilado; C3 CARB - carbazol trialquilado

Indóis e carbazóis foram detectados no início do teste e não atingem seus teores iniciais até o final do experimento, indicando a afinidade desses contaminantes com o adsorvente. A composição do produto obtido no experimento indica que os nitrogenados neutros, indóis e carbazóis, são quase que completamente removidos da carga de diesel.

O comportamento de fenóis e seus alquilados também foi monitorado. A Figura 84 mostra a variação da composição do fenol e seus alquilados durante a curva de ruptura.

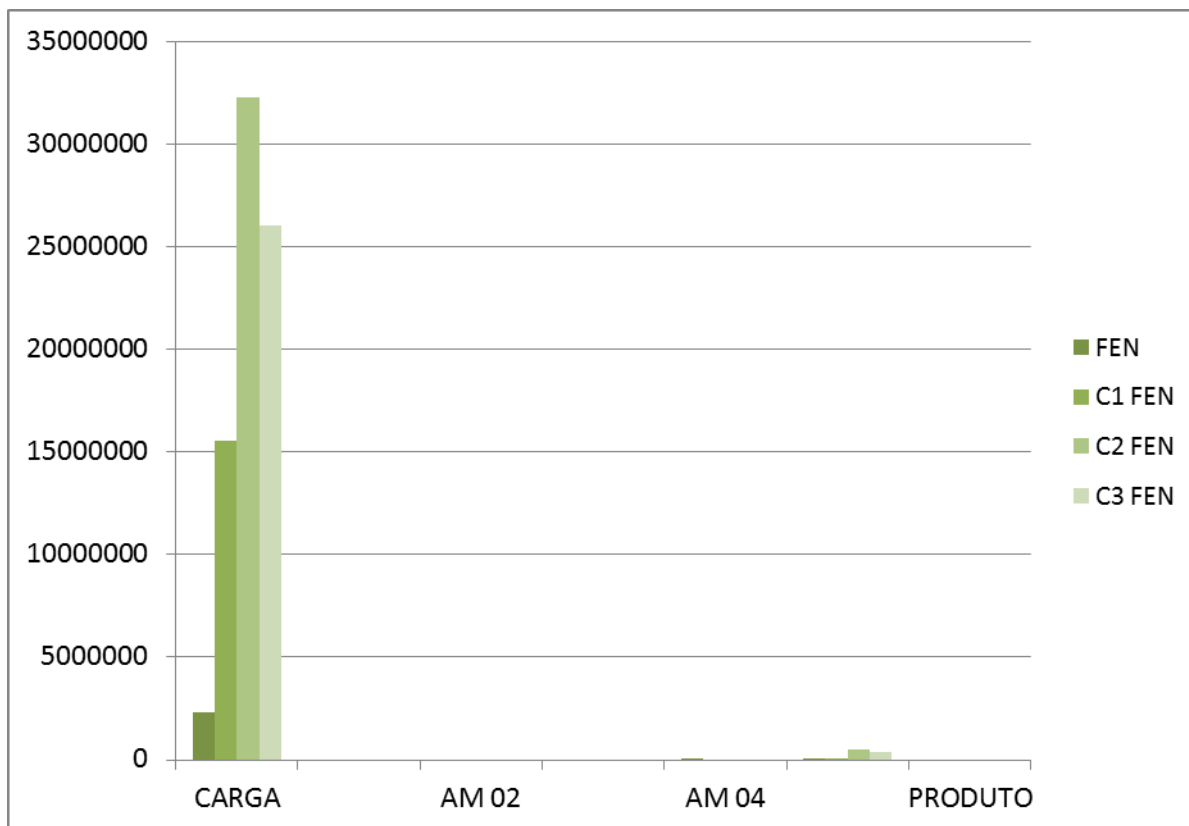


Figura 84: Variação da composição da carga de diesel na adsorção em sílica. FEN - fenol; C1 FEN - fenol monoalquilado; C2 FEN - fenol dialquilado; C3 FEN - fenol trialquilado

A Figura 84 mostra que os fenóis possuem afinidade com a argila utilizada e seus derivados alquilados foram praticamente removidos durante a adsorção e não foram detectados no produto tratado.

#### 3.3.2.4 Análise por GC x GC-FID dos produtos tratados

Os produtos tratados obtidos nos testes com as argilas Tonsil CO Jet e F-24 e a sílica foram analisados por GC x GC para comparação com os resultados obtidos na carga de diesel. Os resultados são apresentados na Tabela 19 e as imagens em 2D são mostradas nas Figuras 85 a 87.

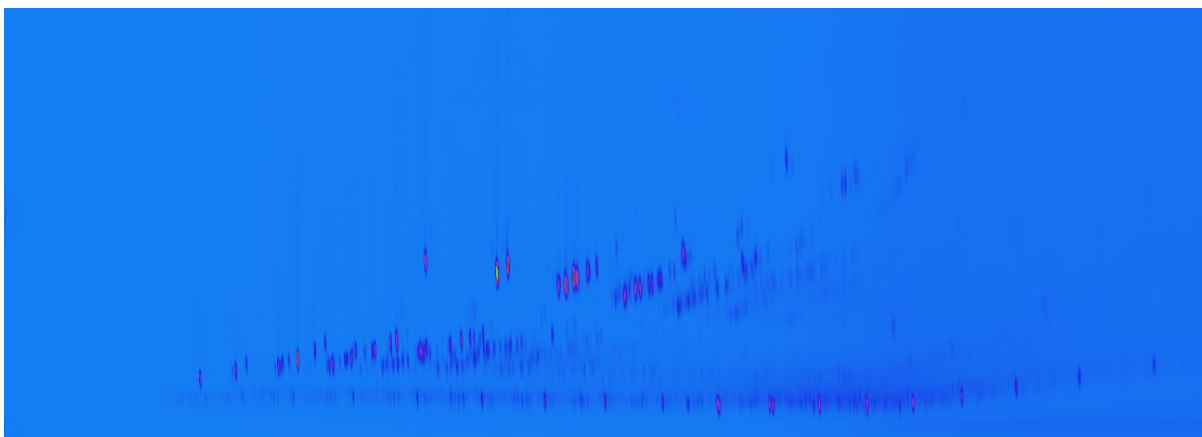


Figura 85: Cromatograma em 2D do Produto Tratado com a argila Tonsil CO Jet.

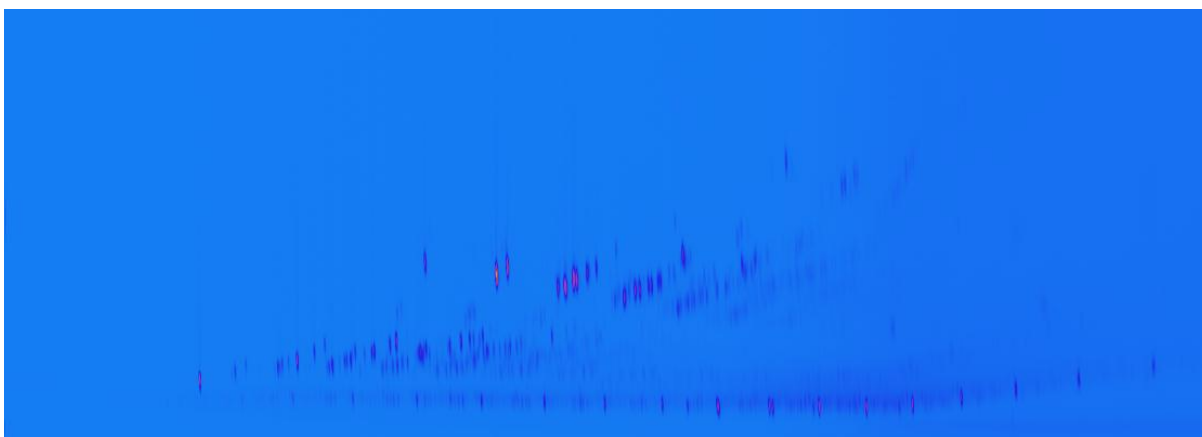


Figura 86: Cromatograma em 2D do Produto Tratado com sílica.

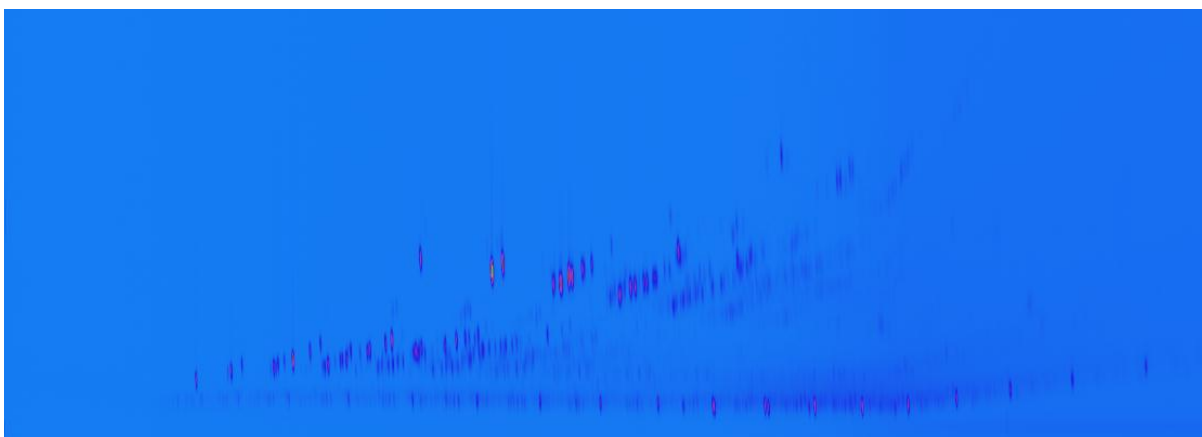


Figura 87: Cromatograma em 2D do Produto Tratado com a argila F-24.

Tabela 19: Teor de hidrocarbonetos dos produtos tratados nos processos de adsorção.

Hidrocarbonetos	Carga	Produto	Produto	Produto
	de diesel	Tonsil CO Jet	F-24	Sílica
% v/v				
Saturados	33,15	35,05	37,74	34,47
Monoaromáticos	30,37	30,84	28,93	30,36
Diaromáticos	34,03	31,98	31,35	32,74
Triaromáticos	2,45	2,12	1,98	2,43
Aromáticos Totais	66,85	64,94	62,26	65,53

Os resultados de teores de hidrocarbonetos nos produtos tratados mostram uma pequena redução de diaromáticos nas três amostras e para a argila F-24 uma remoção maior de monoaromáticos..

### 3.4 Discussão dos resultados

O comportamento de contaminantes sulfurados e nitrogenados em estudos de adsorção seletiva depende das características químicas e texturais dos adsorventes e da composição química da amostra avaliada. Dentre as características texturais são avaliados área superficial e distribuição de volume de poros. E a presença de sítios ativos é uma característica química comumente avaliada em estudos de adsorção. O presente estudo avaliou uma carga de diesel, predominantemente aromática, em testes em leito fixo em três adsorventes, duas argilas e uma sílica. A avaliação foi feita baseando-se na composição da carga e nas características texturais dos adsorventes estudados.

A carga de diesel apresentou em sua composição, contaminantes sulfurados das seguintes famílias: benzotiofenos e dibenzotiofenos e os contaminantes nitrogenados das famílias das anilinas, quinolinas, indóis e carbazóis. Além disso, foram identificados hidrocarbonetos aromáticos em teores elevados, predominantemente mono e diaromáticos.

Os gráficos da variação da composição de compostos sulfurados, benzotiofenos e dibenzotiofenos, obtidos durante os testes em leito fixo para as argilas Tonsil CO Jet e F-24 e para a sílica mostraram que esses compostos não apresentaram afinidade significativa com nenhum dos adsorventes estudados. No trabalho de Silva Junior (2007), duas argilas foram

utilizadas para remover benzotiofenos de carga modelo de diesel e apresentaram resultados satisfatórios. A carga de diesel estudada é predominantemente aromática e a presença de moléculas como naftalenos, com estrutura similar aos dibenzotiofenos estudados, pode competir pelos sítios de adsorção. Os resultados de GC x GC (Item 3.2.3) indicaram uma pequena redução nos teores de aromáticos dos produtos obtidos nos teste quando comparados com a carga inicial. Estes resultados podem ser uma indicação de que parte dos aromáticos contidos na carga de diesel esta sendo retida nos adsorventes estudados. Vários estudos na literatura mostram que a remoção de sulfurados em derivados de petróleo por adsorção seletiva é favorecida pela presença de metais suportados.

Cabe ressaltar que não foi observada a saturação dos compostos sulfurados estudados ao final dos testes. Provavelmente devido ao erro analítico do pré-fracionamento da carga de diesel e a perda dos analitos estudados. Os resultados de recuperação para uma mistura de padrões apresentaram resultados em torno de 20% de perda. Como não foi utilizado nenhum tipo de controle no fracionamento das amostras obtidas nos testes em leito fixo, não foi possível determinar o percentual de perda na carga real.

Os gráficos da variação da composição de compostos nitrogenados, anilinas, quinolinas, indóis e carbazóis, obtidos durante os testes em leito fixo para as argilas Tonsil CO Jet e F-24 e para a sílica mostraram que esses compostos apresentaram significativa afinidade com os adsorventes estudados, em especial os nitrogenados básicos, anilinas e quinolinas. As argilas estudadas são ácidas, pois sofreram ativação ácida favorecendo as interações entre os sítios ácidos da superfície do adsorvente e os compostos nitrogenados. A maior remoção de nitrogenados básicos indica uma maior interação na superfície do adsorvente. Já para os compostos nitrogenados neutros, a remoção foi menos eficiente indicando uma interação mais fraca entre esses compostos e a superfície do adsorvente. Contudo foram detectados em baixos teores no produto tratado. Observou-se que os carbazóis, com moléculas maiores que os indóis, tendem a uma menor remoção.

Dos adsorventes estudados a sílica foi o adsorvente que apresentou maior seletividade para os compostos nitrogenados, sendo que removeu a quinolina totalmente, não sendo detectada no produto tratado. A sílica possui a maior área específica e maior volume de poros dos adsorventes estudados. Da mesma forma, Koriakin et al. (2010) mostraram que sílicas mesoporosas apresentaram elevada capacidade de adsorção na remoção de nitrogenados em óleo diesel. Os compostos nitrogenados presentes na carga de diesel podem, também estar competindo com os compostos sulfurados pelos sítios de adsorção, visto que não foi observada significativa remoção de compostos sulfurados.



As argilas estudadas apresentaram propriedades texturais similares, porém a argila Tonsil CO Jet apresentou melhor resultado que a F-24, na remoção de contaminantes nitrogenados. Apesar da similaridade, a argila Tonsil CO Jet apresentou maior volume de poros e maior diâmetro de poros, embora possua menor área superficial.

A acidez da superfície de adsorventes (LI Na et al., 2011), tem sido avaliada na remoção de contaminantes nitrogenados e essa propriedade não foi determinada no presente trabalho. Os tipos de acidez, de Lewis ou de Brønsted e a quantidade desses sítios foram estudados por Silva Junior (2007) para as argilas F-24 e Tonsil TCO 626.

Os fenóis foram identificados e adicionalmente estudados nos testes em leito fixo. Os gráficos da variação da composição de compostos fenólicos obtidos durante os testes em leito fixo para as argilas Tonsil CO Jet e F-24 e para a sílica mostraram que esses compostos apresentaram significativa afinidade com os adsorventes estudados, apresentando maior afinidade para a sílica. Xiao et al. (2012) mostraram que além dos compostos nitrogenados e aditivos, compostos fenólicos interferem na dessulfurização por adsorção seletiva, sendo também adsorvidos durante o processo.

## 4 CONCLUSÕES

O presente trabalho identificou por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, algumas famílias de contaminantes em uma carga de diesel típica.

Foram identificados benzotiofeno e alquilbenzotiofenos, dibenzotiofeno e alquildibenzotiofenos, anilina e alquilanilinas, quinolina e alquilquinolinas, indol e alquilindóis, carbazol e alquilcarbazóis, além de fenóis e seus derivados alquilados. Foram também identificados parafinas, alquilbenzenos e naftalenos na composição da carga. A técnica utilizada para separação e concentração dos três grupos principais, hidrocarbonetos, sulfurados e nitrogenados, a extração em fase sólida, é uma técnica bastante laboriosa com várias etapas em sua execução, porém se executada adequadamente possibilita o fracionamento de outros derivados de petróleo.

Com a remoção dos hidrocarbonetos na Fração 2, em clorofórmio, foi possível identificar adequadamente os compostos benzotiofenos e dibenzotiofenos majoritários nessa amostra. Cabe ressaltar que não foi possível identificar o composto 4,6-dimetildibenzotiofeno, amplamente utilizado em cargas modelo. Foi possível identificar os compostos nitrogenados em menor concentração em relação aos sulfurados e que não foram detectados pela análise direta por GC- MS.

A utilização dessas técnicas em amostras obtidas em curvas de ruptura em diversos adsorventes forneceu informações a respeito do comportamento dos diferentes contaminantes durante o processo de remoção. Foi proposta neste trabalho uma abordagem qualitativa, embora os gráficos apresentados tenham sido feitos baseados nas áreas dos picos cromatográficos. Este artifício foi utilizado para um melhor entendimento e comparação aproximada com as áreas da carga inicial, visto que o sinal de determinado composto varia com o seu teor. Os resultados encontrados para os compostos distintos foram similares àqueles obtidos para enxofre e nitrogênio totais, indicando que o comportamento para enxofre ou nitrogênio total deve ser o mesmo daquele obtido para os compostos majoritários, no caso dos estudos realizados, benzotiofeno, dibenzotiofeno e carbazol.

As análises utilizando cromatografia bidimensional abrangente forneceram informações indicativas da obstrução dos poros dos adsorventes por compostos aromáticos presentes na carga de diesel, dificultando a remoção mais efetiva de contaminantes.

## **SUGESTÕES E TRABALHOS FUTUROS**

Como a metodologia envolve várias etapas, é recomendável o uso de padrões para controlar o processo de extração e a análise cromatográfica.

Propõe-se, como trabalho futuro, a utilização da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada a detectores seletivos de enxofre e nitrogênio para caracterização de derivados de petróleo e acompanhamento de estudos de adsorção, com determinação quantitativa das famílias de contaminantes.

## REFERÊNCIAS

- ADAHCHOUR, M.; BEENS, J.; BRINKMAN, U.A.T. Recent developments in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, vol.1186, p.67–108, 2008.
- ADAM, F. ;BERTONCINI, F.; DARTIGUELONGUE, C; MARCHAND, K.; THIÉBAUT, D.; HENNION, M. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for basic and neutral nitrogen speciation in middle distillates. **Fuel**, vol. 88, p.938–946, 2009.
- AL-GHOUTIA, M.A.; AL-DEGSB, Y.S.; FAWWAZ, I.K. Minimisation of organosulphur compounds by activated carbon from commercial diesel fuel: Mechanistic study. **Chemical Engineering Journal**, vol.162, p.669–676, 2010.
- ALHAMED, Y.A.; HAMUFLEH, H. S. Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl<sub>2</sub>. **Fuel**, vol.88, p. 87–94, 2009.
- ALMARRI, M.; MA,X.; SONG, C. Selective Adsorption for Removal of Nitrogen Compounds from Liquid Hydrocarbon Streams over Carbon- and Alumina-Based Adsorbents. **Industrial Engineering Chemical Research**, vol.48,p. 951–960, 2009.
- ASTM 5769 Determination of Benzene, Toluene, and Total Aromatics in Finished Gasolines by Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
- BHANDARI,V.M.; CHANG, H.K.; PARK, U.G.; HAN, S.S.; CHO, H.S., KIM, J.N. Desulfurisation of diesel using ion exchanged zeolite. **Chemical Engineering Science**, vol. 61, p. 2599–608, 2006.
- BU,J.; LOH,G.; GWIE,C.G.; DEWIYANTI,S.; TASRIF, M. ; BORGNA, A. Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemical Engineering Journal**, vol.166, p.207–217, 2011.
- CAVAGNINO, D.; MAGNI, P.; ZILIOLI, G.; TRESTIANU, S. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using large sample volume injection for the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex matrices. **Journal of Chromatography A**, vol.1019, p. 211-220, 2003.
- CHENG, X.; ZHAO, T.; FU, X.; HU, Z. Identification of nitrogen compounds in RFCC diesel oil by mass spectrometry. **Fuel Processing Technology**, vol.85, p. 1463– 1472, 2004.
- CYCHOSZ, K.A.; WONG-FOY, A.G. MATZGE, A.J. Enabling Cleaner Fuels: Desulfurization by Adsorption to Microporous Coordination Polymers. **Journal of American Chemical Society**, vol.131, p. 14538-14543, 2009.
- AI,W.; ZHOU,Y.; LI,S.; LI,W.; SU,W.; SUN,Y.; ZHOU, L.; Thiophene capture with complex adsorbent SBA-15/Cu(I). **Industrial Engineering Chemical Research**, v.45, p.7892–7896, 2006.

- LINK, D.D.; ZANDHUIS, P. The distribution of sulfur compounds in hydrotreated jet fuels: Implications for obtaining low-sulfur petroleum fractions. **Fuel**, vol.85, p.451–455, 2006.
- FALLAH, R.N.; AZIZIAN, S. Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths. **Fuel Processing Technology**, vol.93, p.45–52, 2012.
- FARAG ,H. Selective adsorption of refractory sulfur species on active carbons and carbon based Co/Mo catalyst. **Journal of Colloid Interface Science**, vol. 307, p.1–8, 2007.
- FRYSINGER, G. S.; GAINES, R. B. Forensic analysis of ignitable liquids in fire debris by comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Forensic Science**. vol.47, p. 471-82, 2002.
- GARCIA-GUTIERREZ, J.L.; FUENTES, G.A.; HEMANDEZ- TERAN, M.E.; GARCIA, P.; MURRIETA-GUEVARA, F.; JIMENEZ-CRUZ, F. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/AIO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: the effect of system parameters on catalytic activity, **Applied Catalysis A: General**. vol.334, p.366–373, 2008.
- HERNANDEZ, S.P.; FINO, D.; RUSSO, N. High performance sorbents for diesel oil desulfurization. **Chemical Engineering Science**, vol.65, p.603–9, 2010.
- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A.J., YANG, R.T. New sorbents for desulfurization of diesel fuels via p-complexation. **AIChE Journal**, vol.50, p.791–801, 2004.
- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A.J.; FRANCES, H.; QI, Y.G.; YANG, R.T. Desulfurization of transportation fuels by p-complexation sorbents; Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)- zeolites. **Applied Catalysis A: General**, vol.156, p.111–26, 2005.
- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A.J.; STAMATI, S.D.; YANG, R.T.; HE, A.Z., CANNELLA, W. New sorbents for desulfurization of diesel fuels via p-complexation: layered beds and regeneration. **Industrial Engineering Chemical Research**, vol.43, p.769–76, 2004.
- HO, T.C.; Inhibiting effects in hydrodesulfurization of 4, 6 diethyldibenzothiophene, **Journal of Catalysis**, vol. 219, p.442–451, 2003.
- HSU, C.S.; **Analytical advances on hydrocarbons research**, 2003.
- HUA, R.; LI, Y.; LIU, W. , ZHENG, J.; WEI, H.; WANG, J., LU, X.; KONG, H.; XUA, G. Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector. **Journal of Chromatography A**, vol.1019, p.101–109, 2003.
- JEEVANANDAM, P., KLABUNDE, J.K., TETZLER, H.S. Adsorption of thiophenes out of hydrocarbons using metal impregnated nanocrystalline aluminum oxide. **Microporous Mesoporous Materials**, vol.79; p.101–10, 2005.
- JEON, H.J.; KO, C.H.; KIM, S.H. AND KIM, J.N. Removal of Refractory Sulfur Compounds in Diesel Using Activated Carbon with Controlled Porosity. **Energy & Fuels**, vol.23, p.2537–2543, 2009.

- KIM, J.H., MA, X., ZHOU, A., SONG, C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catalysis Today**, vol.111p.74–83, 2006.
- KUMAGAI, S.; ISHIZAWA, H.I. ; TOIDA, Y. Influence of solvent type on dibenzothiophene adsorption onto activated carbon fiber and granular coconut-shell activated carbon. **Fuel**, vol.89, p.365–371, 2010.
- LAREDO,G.C.; LEYVA, S.; ALVAREZ, R.; MARES, M.T.; CASTILLO, J.; CANO,J.L.; Effects of Nitrogen and Aromatics on Hydrodesulfurization of Light Cycle Oil Predicted by a System Dynamics Model. **Fuel**, vol.81, p.1341–50, 2002.
- LEE, I.C. ; UBANYIONWU, H.C. Determination of sulfur contaminants in military jet fuels. **Fuel**, vol.87, p.312–318, 2008.
- LIU, G.; WANG, L.; QU, H.; SHEN, H.; ZHANG, X.; ZHANG, S.; MI, Z. Artificial neural network approaches on composition–property relationships of jet fuels based on GC–MS. **Fuel**, vol. 86, p.2551–2559, 2007.
- 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**, vol.56, p.137–147, 2005.
- MARRIOTT, P. J.; CHIN, S.T.; MAIKHUNTHOD, B.; SCHMARR, H.G.; BIERI, S. Multidimensional gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, Vol. 34, 2012.
- MUSHRUSH, G. W.; BEAL, E. J.; HARDY, D.R.; HUGHES, J. M. Nitrogen compound distribution in middle distillate fuels derived from petroleum, oil shale, and tar sand sources. **Fuel Processing Technology**, vol. 61, p. 197-210, 1999.
- NA, L., ALMARRI, M., XIAO-LIANG, M. ; QING-FANG, Z. The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon. **New Carbon Materials**, vol.26, p.470-478, 2011.
- NETO, F. R. A.; NUNES, D. S. S. Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.
- OLIVEIRA, E.C., CAMPOS, M.C.V., LOPES, A. S., VALE M.G.V., CARAMAO, E.B.; Ion-exchange resins in the isolation of nitrogen compounds from petroleum residues. **Journal of chromatography A**, vol 1027, p.171-177, 2004.
- PANDA, S. K.; SCHRADER, W.; ANDERSSON, J.T.  $\beta$ -Cyclodextrin as a stationary phase for the group separation of polycyclic aromatic compounds in normal-phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, vol.1122, p.88-96, 2006.
- PEDROSO, M. P.; GODOY, L. A. F.; FIDÉLIS, C. H. V.; FERREIRA, E. C.; POPPI, R. J.; FABIO AUGUSTO, F. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC  $\times$  GC). **Química Nova**, Vol. 32, No. 2, p.421-430, 2009.

Qi-ying, W.; ZOU, L.Z.; ZHAO, H.; WEI Xing-chuan, Z. Effect of surfactant modification on the desulfurization performance of Zn/Ti-PILCs adsorbent. **Journal of Fuel Chemistry Technology**, vol.39, p.203-206, 2011.

RUDZINSKI, W. E.; R, V. Detection of Polyaromatic Sulfur Heterocycles in Crude Oil Using Postcolumn Addition of Tropylium and Tandem Mass Spectrometry. **Energy Fuels**, vol.19, p.1611-1618, 2005.

SARDA, K.K., BHANDARI, A.; PANT, K.K.; JAIN, S. Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/ZSM-5 extrudates. **Fuel**, vol.93, p.86, 2012.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T.J. Removal of dibenzothiophenes from model diesel fuel on sulfur rich activated carbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol.106, p. 133– 141, 2011.

SEELEY, J.V. Recent advances in flow-controlled multidimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, vol.1255, p.24-37, 2012.

SEMARD, G., GOUIN, C., BOURDET, J., BORD, N., LIVADARIS, V. Comparative study of differential flow and cryogenic modulators comprehensive two-dimensional gas chromatography systems for the detailed analysis of light cycle oil. **Journal of Chromatography A**, vol.1218. p.3146–3152, 2011.

SHI, F.; HAMMOUD, M.; THOMPSON, L.T. Selective adsorption of dibenzothiophene by functionalized metal organic framework sorbents. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol.103, p.261–265, 2011.

SANO, Y.; CHOI, K.H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I.; Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization, **Applied Catalysis B**, v. 49, p. 219–225, 2004.

SANTOS, L. R. M.; Tese de Mestrado; Caracterização e avaliação catalítica da carga de FCC petroquímico e comparação com um composto representativo. UFRJ, 2007.

SANTOS, A.L.; REIS, R.A.; ROSSA, V.; REIS, M.M.; COSTA, A.L.H.; VELOSO, C.O.; HENRIQUES, C.A.; ZOTIN, F.M.Z.; PAREDES, M.L.L.; SILVEIRA, E.B.; XIARO, S.S.X.; Silica–alumina impregnated with cerium, nickel, and molybdenum oxides for adsorption of sulfur and nitrogen compounds from diesel. **Materials Letters**, vol. 83, p.158–160, 2012.

SCHERER, R.P.; MALVESTI, A.L. E PERGHER, S.B.C. Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno **Química Nova**. Vol. 32, No. 1, 34-37, 2009.

SCHOENMAKERS, P.J.; OOMEN, L.M.M.; BLOMBERG, J.; GENUITA, W.; VAN VELZEN, G.; Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography and gas chromatography – mass spectrometry for the characterization of complex hydrocarbon mixtures. **Journal of Chromatography A**, vol.892, p.29-46, 2000.

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

SEREDYCH, M.; DELIYANNI, E.; BANDOSZ, T.J. Role of microporosity and surface chemistry in adsorption of 4, 6-dimethyldibenzothiophene on polymer-derived activated carbons. **Fuel**, vol.89, p.1499–1507, 2010.

SHALABY, C., XIAOLIANG, M.; ZHOU, A. AND SONG, C. Preparation of Organic Sulfur Adsorbent from Coal for Adsorption of Dibenzothiophene-type Compounds in Diesel Fuel. **Energy & Fuels**, vol.23, p.2620–2627, 2009.

SHIRAIISHI, Y.; YAMADA, A.; HIRAI, T. Desulfurization and denitrogenation of light oils by methyl viologen-modified aluminosilicate adsorbent. **Energy Fuels**, v.18, p.1400–1404, 2004.

SILVA JUNIOR, PAULO FERREIRA. Dissertação de mestrado; Remoção de contaminantes nitrogenados e sulfurados de cargas modelo de óleo diesel: estudo do adsorvente. UERJ, 2007.

SRIVASTAV, A.; SRIVASTAVA, A.C. Adsorptive desulfurization by activated alumina. **Journal of Hazardous Materials**, vol.170, p.1133–1140, 2009.

SONG, C., SUN, L., XIAOLIANG, M. Active carbon based desulfuriser. **Catalysis Today**, vol. 77, p.107–16, 2002.

VENDEUVRE, C.; BERTONCINI, F.; ESPINAT, D.; THIEBAUT, D.; HENNION, M.; Multidimensional gas chromatography for the detailed PIONA analysis of heavy naphtha: Hyphenation of an olefin trap to comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, vol.1090. p.116–125, 2005.

VAN RHEINBERG, O.; LUCKA, K.; KÖHNE, H.; SCHADE, T.; ANDERSSON, J.T. Selective removal of sulphur in liquid fuels for fuel cell applications. **Fuel**, vol.87, p.2988–2996, 2008.

VELU, S.; MA, X.; C. Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Fuel over Zeolite-Based Adsorbents. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol.42, p.5293-5304, 2003.

VON MÜHLEN, C.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B.; MARRIOTT, P. J.; Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC). **Química Nova**. Vol. 29, No. 4, p.765-775, 2006.

WANG Q Y, LIU Z L, ZOU H B, WU J R, LIN W M. Selective adsorption of DBT by pillared clays from model diesel oil. **Modern Chemical Industry**, 2009, 29(5): 40–42.

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



XUE, M., CHITRAKAR, R., SAKANE, K., HIROTSU, T., OOI, K., YOSHIMURA, Y., ET AL. Preparation of cerium-loaded Y-zeolites for removal of organic sulfur compounds from hydrodesulfurized gasoline and diesel oil. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol.298, p.535–42, 2006.

XIAO, J.; SONG, C.; MA, X.; LI, Z. Effects of Aromatics, Diesel Additives, Nitrogen Compounds, and Moisture on Adsorptive Desulfurization of Diesel Fuel over Activated Carbon. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 51,p. 3436-3443, 2012.

YANG, H.; RING, Z.; BRIKER, Y.; MCLEAN, N.; FRIESEN, W.; FAIRBRIDGE, C. Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC-MS. **Fuel**, vol. 81, p.65-74, 2002.

Y. SHIRAIISHI, T. NAITO, T. HIRAI. Vanadosilicate molecular sieve as a catalyst for oxidative desulfurization of light oil. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 42 (2003) 6034–6039.

YANG, H.; CHEN, J.; FAIRBRIDGE, C.; BRIKER, Y.; ZHU, Y. J.; RING, Z. Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil. **Fuel Processing Technology**, vol.85, p.1415–142, 2004.

YANG, Y. Determination of nitrogen compounds in catalytic diesel oil using gas chromatography. **Chinese Journal of chromatography**, vol.26, p.478-483, 2008.

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**, vol.82, p1–10, 2008.

ZHANG, S.; ZHANG, Q.; ZHANG, C. Extractive desulfurization and denitrogenation Nair, S.; Tatarchuk, B.J. Supported silver adsorbents for selective removal of sulfur species from hydrocarbon fuels. **Fuel**, vol.89, p.3218–3225, 2010.

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