



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Joana Mara Polycarpo Ferreira da Silva

**Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados de diesel modelo por  
adsorção em zeólita USY**

Rio de Janeiro

2018

Joana Mara Polycarpo Ferreira da Silva

**Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados de diesel modelo por adsorção em zeólita USY**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a 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.

Orientadores: Prof.<sup>a</sup> Dra. Cristiane Assumpção Henriques  
Dra. Cláudia de Oliveira Veloso

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

S586 Silva, Joana Mara Polycarpo Ferreira da

Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados de diesel modelo por adsorção em zeólita USY./ Joana Mara Polycarpo Ferreira da Silva. – 2018.

191 f.

Orientador: Cristiane Assumpção Henriques  
Coorientadora: Claudia de Oliveira Veloso

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

1. Adsorção – Teses. 2. Diesel – Teses. 3. Zeólita - Teses I. Henriques, Cristiane Assumpção II. Veloso, Claudia de Oliveira. – Teses. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.723.2

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

---

Assinatura

---

Data

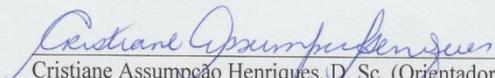
Joana Mara Polycarpo Ferreira da Silva

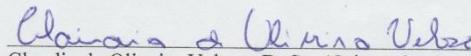
**Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados de diesel modelo por adsorção  
em zeólita USY**

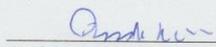
Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

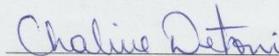
Aprovada em 27 de fevereiro de 2018.

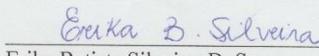
Banca examinadora:

  
Cristiane Assunção Henriques, D. Sc. (Orientadora)  
Instituto de Química - UERJ

  
Claudia de Oliveira Veloso, D. Sc. (Orientadora)  
Instituto de Química

  
Andre Luiz Hemerly Costa, D. Sc.  
Instituto de Química - UERJ

  
Chaline Detoni, D. Sc.  
Escola de Química

  
Erika Batista Silveira, D. Sc.  
Instituto Nacional de Tecnologia

Rio de Janeiro

2018

## **DEDICATÓRIA**

Dedico a minha família, o pilar da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus, por tudo que me deu, em cada passo que me protegeu e por cada dia que abençoou. Serei sempre uma serva do Senhor, dedicada a passar o amor e o respeito que me ensinou. Agradeço também por ter posto em meu caminho cada pessoa ou entidade que irei listar aqui.

Aos meus pais, Dirce Maria e João Vicente, que foram meu pilar, minha salvação, meu exemplo. Sem vocês não sou ninguém, quero honrá-los e alegrá-los em todas as ações da minha vida. Obrigado por cada suporte emocional, familiar, financeiro e, principalmente, os incentivos. Obrigada pelo amor e dedicação que me deram por toda a vida.

Ao meu irmão, João Vitor, jamais esquecerei que você me deu o presente mais útil da minha vida, minha HP50. Me salvou na Graduação, me salvou na Pós-Graduação e espero que continue a me salvar. Mas agradeço também por cada conversa e cuidado.

À minha Tia, Márcia Valéria, você é a grande responsável por toda a minha vida educacional, intelectual e profissional. Sem falar em todo amor e disponibilidade comigo e minha família. Te deverei o resto da minha vida e espero pagar da mesma forma que fez comigo, ajudando o próximo, tratando todos iguais e com respeito. É meu grande exemplo.

À minha família, espero poder orgulha-los sempre.

Às Professoras Dras. Cristiane Assumpção Henriques e Cláudia de Oliveira Veloso, por me orientarem, me salvarem mesmo em cima da linha, às pressas, no último minuto. Agradeço a paciência, a compreensão e a atenção que sempre me trataram e, principalmente, agradeço a cada auxílio que me deram. Agradeço em especial à Cristiane, pois se hoje estou completando esta etapa devo a ligação e a insistência dela para que completasse as etapas de inscrição para o curso.

Ao Professor Dr. André Luiz Hemerly, que desde a Graduação sempre se preocupou com meu futuro, que sempre se disponibilizou a qualquer momento. Saiba que tem aqui uma pessoa que sempre irá te admirar por toda a dedicação que dá aos seus alunos desde a graduação. Agradeço também pelo auxílio no desenrolar deste projeto.

Ao Marco Antônio da Rocha Coelho, nunca esqueci aquelas palavras e nem o que fez por mim. Graças a você posso dizer que mais uma etapa foi completada. Sua conversa estará sempre guardada em minha memória.

Agradeço a Professora Marcia Monteiro Machado Gonçalves e a Eng. MSc. Laisy Lima, por cederam a incubadora para a realizações da parte experimental deste trabalho.

Ao Wallace Souza, por cada conversa sobre a dissertação, a vida, os amores, profissão, religião, etc. Agradeço por cada vez que me fez companhia e esperou o ônibus comigo, agradeço pelos mil favores que me fez. Você é uma pessoa incrível, Desejo que encontre muitas pessoas como você, com a sua disposição e disponibilidade.

Agradeço aos professores da Pós-Graduação, que vieram desde a Graduação, contribuindo para a minha formação intelectual.

À Técnica Rayssa Oliveira do Nascimento e à Dra. Paula Moraes Veiga, pelo auxílio na caracterização das amostras.

Ao Prof. Dr. Alexsandro Araújo da Silva, pelas horas dedicados a colocar CG para funcionar.

À CAPES pela bolsa de estudo, este suporte financeiro foi imprescindível para realização deste sonho.

Aos amigos que fiz na Pós-Graduação, sem vocês não teria tido a mesma graça, em especial, a Paty ou Pati, Gustavo e Dario, vocês foram um *plus* neste curso.

Aos amigos de sempre e para sempre, Alana, Bethânia, Carol, Chayana, Daniel, Evelyn, Gabi, Larissa, Tati, Tia Vera e Vanessa. Vocês são parte essencial da minha vida e me transformaram em quem sou hoje ao compartilhar todas as situações que vivemos. E que venha muitas novas situações.

## RESUMO

Silva, Joana Mara Polycarpo Ferreira. *Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados de diesel modelo por adsorção em zeólita USY*. 2018 191f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O petróleo é composto por hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos que podem conter heteroátomos, tais como, N, S, O ou metais em sua estrutura. Os compostos que contêm S e N causam danos em equipamentos (corrosões e entupimentos) e desativam catalisadores empregados nos processos industriais. Além disso, sua presença nos combustíveis prejudica o meio ambiente e a saúde das populações devido às emissões tóxicas decorrentes da combustão dos mesmos. As pressões governamentais -relativas à legislações ambientais mais rigorosas e o processamento de petróleos mais pesados aumentaram muito os custos operacionais da remoção dos heteroátomos via hidrotratamentos. Em função disto, há uma busca por processos alternativos de baixo custo para enquadrar os combustíveis dentro dos limites estabelecidos pelas legislações atuais. A adsorção é um destes processos alternativos. Assim, no presente trabalho, foram utilizados os adsorventes USY e LaUSY para investigar a influência da inserção de espécies de lantânio, via impregnação ao ponto úmido, no processo de remoção dos compostos nitrogenados, sulfurados e aromáticos de um diesel modelo (quinolina, dibenzotiofeno ou 4,6-dimetildibenzotiofeno, metilnaftaleno e n-hexadecano) e, ainda, foi avaliado o uso de tolueno como solvente de regeneração. Os dados de equilíbrios dos sistemas com soluto único foram modelados segundo as isotermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson e os sistemas binários de solutos foram modelados pelas isotermas Langmuir Não Modificada, Langmuir Competitiva, Langmuir Não Competitiva, Langmuir Parcialmente Competitiva e Langmuir-Sítios. Os adsorventes foram caracterizados pelas técnicas de DRX, FRX, adsorção de N<sub>2</sub>, DRIFTS de piridina adsorvida e DTP-NH<sub>3</sub>. A capacidade de adsorção de ambos os adsorventes no sistema monocomponente aumenta na seguinte ordem: aromático < sulfurado << nitrogenado. O adsorvente LaUSY foi mais seletivo para a remoção dos compostos sulfurados e nitrogenado na presença de aromático do que o USY. Todos os modelos de isoterma monocomponente descreveram com elevada acurácia a remoção do composto nitrogenado e dos sulfurados. Para as isotermas competitivas, soluções binárias, o modelo multicomponentes “Langmuir-Sítios” foi o que melhor representou as isotermas competitivas usando n-C16 ou tolueno.

Palavras-Chave: Adsorção. USY. Diesel. Dessulfurização. Desnitrogenação.

Regeneração. Modelos de isotermas.

## ABSTRACT

Silva, Joana Mara Polycarpo Ferreira. *Removal of sulfur and nitrogen compounds from model diesel by adsorption on zeolite USY*. 2018 191f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Petroleum is composed by aliphatic, naphtenic and aromatic hydrocarbons. These hydrocarbons can present heteroatoms such as, N, S, O or metals. These compounds cause damages to industrial equipments and processes, as corrosion in pipelines and catalytic poisoning. They also hamper the environment and the human being health due to the toxic emissions generated from fuel burning. The more stringent environmental laws and the processing of heavier petroleum greatly increased the operational costs of the removal of heteroatom through hydrotreatment. Thus, there is a search for alternative low-cost methods to fit fuels within the limits established by the legislations. Adsorption is one of them. This work will investigate the use of zeolites USY and LaUSY, modified by the dry impregnation method, as adsorbents for the removal of sulfur, nitrogen and aromatic compounds from a model diesel (quinoline, dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, methylnaphthalene and n-hexadecane). Moreover, the use of toluene as regeneration solvent were evaluated. Single component (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich and Redlich-Peterson) and multicomponent isotherms models (Non-Modified Langmuir, Competitive Langmuir, Uncompetitive Langmuir, Partial Competitive Langmuir and Sites Langmuir) were used to describe equilibrium data. The adsorbents were characterized by XRD, XRF, N<sub>2</sub> adsorption, FTIR and NH<sub>3</sub>-TPD techniques. The adsorption capacity of both solids increases in the following order: aromatic hydrocarbon < organosulfur << organonitrogen. The LaUSY is more selective for the removal of sulfur compounds in the presence aromatic hydrocarbon. All single component isotherm models described with high accuracy the removal of nitrogen and sulfur compounds. For binary solutions, “Langmuir-Sites” isotherm model was the one that better represented the competitive isotherm in the presence of n-C16 or toluene.

Keywords: Adsorption. USY. Diesel. Desulphurisation. Denitrogenation.

Regeneration. Adsorption models.

## LISTA DE FIGURA

Figura 1–	Consumo dos principais combustíveis no Brasil em 2015.....	26
Figura 2 –	Estruturas dos compostos sulfurados encontrados no diesel.....	27
Figura 3 –	Estruturas dos compostos nitrogenados encontrados no diesel.....	27
Figura 4 –	Estruturas de compostos aromáticos encontrado no diesel.....	29
Figura 5 –	Representação da estrutura plana de uma zeólita mostrando os tetraedros $AlO_4$ e $SiO_4$ .....	34
Figura 6 –	Estrutura tridimensional da zeólita Y.....	35
Figura 7 –	Classificação das isotermas de adsorção segundo McCabe, Smith e Harriot (1993).....	50
Figura 8 –	Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles et al (1960)	51
Figura 9-	Difratogramas de raios X das zeólitas USY e LaUSY.....	76
Figura 10-	Isotermas de adsorção de $N_2$ das zeólitas USY e LaUSY.....	77
Figura 11-	Distribuição do tamanho de poros das zeólitas USY e LaUSY.....	77
Figura 12-	Espectros de infravermelho na região das hidroxilas para as zeólitas USY e LaUSY.....	80
Figura 13-	Espectros de infravermelho após adsorção de piridina para as zeólitas USY e LaUSY.....	81
Figura 14 –	Perfis DTP-NH <sub>3</sub> das zeólitas USY e LaUSY.....	82
Figura 15 –	Isotermas de adsorção de quinolina, em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY.....	83
Figura 16 –	Isotermas de adsorção do dibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY.....	85
Figura 17 –	Isotermas de adsorção do metilnaftaleno em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY.....	88
Figura 18 –	Comparação entre as isotermas de adsorção sem competição em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY.....	90
Figura 19 –	Isotermas de adsorção competitiva quinolina e metilnaftaleno, em n-hexadecano, a 40 °C sobre os adsorventes USY e LaUSY.....	93

Figura 20 –	Isotermas de adsorção competitiva entre quinolina e dibenzotiofeno, em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY.....	95
Figura 21-	Isotermas de adsorção competitiva entre metilnaftaleno-dibenzotiofeno, em n-hexadecano, a 40 °C, sobre adsorventes USY e LaUSY.....	97
Figura 22-	Efeito da competição na isoterma metilnaftaleno-dibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY.....	98
Figura 23-	Isotermas de adsorção ternária entre quinolina, dibenzotiofeno e metilnaftaleno, em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY.....	101
Figura 24-	Isotermas de adsorção competitiva dibenzotiofeno e metilnaftaleno em presença de QUI, em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY.....	103
Figura 25-	Isoterma de adsorção de 4,6-dimetildibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C, sobre o adsorvente LaUSY.....	105
Figura 26-	Comparação entre as isotermas de adsorção sem competição do 4,6-dimetildibenzotiofeno e do dibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	106
Figura 27-	Isotermas de adsorção competitiva entre quinolina e 4,6-dimetildibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	107
Figura 28-	Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva QUI-4,6-DMDBT e QUI-DBT em n-hexadecano, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	108
Figura 29-	Isotermas de adsorção competitiva metilnaftaleno-4,6-dimetildibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C obtida com o adsorvente LaUSY.....	109
Figura 30-	Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva (MN-4,6-DMDBT e MN-DBT) e sem competição (MN, DBT e 4,6-DMDBT), em n-hexadecano, obtida com o adsorvente LaUSY.....	110

Figura 31-	Isotermas de adsorção competitiva quinolina-4,6-dimetildibenzotiofeno-metilnaftaleno, em n-hexadecano, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	112
Figura 32-	Comparação entre as isotermas de adsorção ternária de QUI-MN-4,6-DMDBT e de QUI-MN- DBT em n-C16, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	114
Figura 33-	Seletividade aos compostos sulfurados em relação ao aromático obtida com o adsorvente LaUSY.....	115
Figura 34-	Isotermas de adsorção sem competição da quinolina, em diferentes solventes, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	117
Figura 35-	Isotermas de adsorção sem competição do dibenzotiofeno, em diferentes solventes, a 40 °C, obtidas com o adsorvente LaUSY.....	118
Figura 36-	Isotermas de adsorção sem competição de 4,6-dimetildibenzotiofeno, em diferentes solventes, a 40 °C, obtidas com o adsorvente LaUSY.....	119
Figura 37-	Isotermas de adsorção sem competição do dibenzotiofeno e do 4,6-dimetildibenzotiofeno, em tolueno, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	120
Figura 38-	Isotermas de adsorção sem competição do metilnaftaleno, em diferentes solventes, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	121
Figura 39-	Isotermas de adsorção competitiva quinolina-dibenzotiofeno em tolueno, a 40 °C, sobre o adsorvente LaUSY.....	122
Figura 40-	Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva QUI-DBT em tolueno e em n-C16, a 40 °C, sobre o adsorvente LaUSY.....	123
Figura 41-	Isotermas de adsorção competitiva quinolina-4,6-dimetildibenzotiofeno, em tolueno, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	124
Figura 42-	Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva QUI-4,6-DMDBT em tolueno e em n-C16, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	125
Figura 43-	Isotermas de adsorção competitiva quinolina-metilnaftaleno, em tolueno, a 40 °C, sobre o adsorvente LaUSY.....	126

Figura 44-	Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva QUI-MN em tolueno e em n-C16, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY	127
Figura 45-	Isotermas de adsorção competitiva entre dibenzotiofeno-metilnaftaleno, em tolueno, a 40 °C, obtidas com o adsorvente LaUSY.....	128
Figura 46-	Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva DBT-MN, em tolueno e em n-C16, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	129
Figura 47-	Isotermas de adsorção competitiva 4,6-dimetildibenzotiofeno - metilnaftaleno, em tolueno, a 40 °C, obtidas com o adsorvente LaUSY.....	130
Figura 48-	Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva 4,6-DMDBT-MN, em tolueno e em n-C16, sobre LaUSY, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	131
Figura 49-	Isotermas de adsorção competitiva ternária QUI-DBT-MN e QUI-4,6-DMDBT-MN em tolueno, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	133
Figura 50-	Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva ternária, QUI-DBT-MN, em tolueno e em n-C16, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY.....	134
Figura 51-	Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva de QUI-4,6-DMDBT-MN em tolueno e em n-C16 obtida com o adsorvente LaUSY, a 40 °C.....	137
Figura 52-	Isotermas de adsorção sem competição em n-hexadecano obtidas com o adsorvente LaUSY, a 40 °C, e a relação entre os dados experimentais e as previsões dos modelos.....	140
Figura 53-	Isotermas de adsorção sem competição em tolueno obtidas com o adsorvente LaUSY, a 40 °C, a relação entre os dados experimentais e as previsões dos modelos.....	141
Figura 54-	Relação entre os dados experimentais e as previsões dos modelos de isotermas de adsorção multicomponentes das soluções binárias em n-hexadecano.....	148

Figura 55-	Relação entre os dados experimentais e as predições dos modelos de isothermas de adsorção multicomponentes das soluções binárias em tolueno.....	152
Figura 56-	Curvas de calibração em n-hexadecano.....	167
Figura 57-	Curvas de calibração em n-hexadecano ou em tolueno.....	168
Figura 58-	Relação entre os dados experimentais e as predições dos modelos de isothermas de adsorção multicomponentes das soluções binárias em tolueno.....	190

## LISTA DE TABELA

Tabela 1-	Evolução do teor limite de enxofre no óleo diesel segundo a legislação de cada país.....	24
Tabela 2-	Fases do programa de controle de emissões veiculares (PROCONVE).....	25
Tabela 3-	Análise textural dos adsorventes USY e LaUSY.....	78
Tabela 4-	Composição Química das zeólitas USY e LaUSY.....	78
Tabela 5-	Dimensão das moléculas modelos.....	91
Tabela 6-	Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir e Freundlich para as isotermas de adsorção sem competição obtidas com o adsorvente LaUSY a 40 °C na presença de n-C16 e tolueno.....	143
Tabela 7-	Parâmetros ajustados do modelo Isoterma Langmuir Sítios para as isotermas de adsorção com competição (soluções binárias). Solvente: n-C16 e sólido: LaUSY.....	150
Tabela 8-	Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Sítios para as isotermas de adsorção com competição (soluções binárias). Solvente: Tolueno e sólido: LaUSY.....	153
Tabela 9-	Dados da isoterma de QUI sobre USY, em n-C16, a 40 °C.....	171
Tabela 10-	Dados da isoterma de QUI sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	171
Tabela 11-	Dados da isoterma de DBT sobre USY, em n-C16, a 40 °C.....	172
Tabela 12-	Dados da isoterma de DBT sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	172
Tabela 13-	Dados da isoterma de MN sobre USY, em n-C16, a 40 °C.....	173
Tabela 14-	Dados da isoterma de MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	173
Tabela 15-	Dados da isoterma binária QUI-MN sobre USY, em n-C16, a 40 °C.....	174
Tabela 16-	Dados da isoterma binária QUI-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	174
Tabela 17-	Dados da isoterma binária QUI-DBT sobre USY, em n-C16, a 40 °C.....	175
Tabela 18-	Dados da isoterma binária QUI-DBT sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	175

Tabela 19-	Dados da isoterma binária DBT-MN sobre USY, em n-C16, a 40 °C.....	176
Tabela 20-	Dados da isoterma binária DBT-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	176
Tabela 21-	Dados da isoterma de adsorção ternária QUI-DBT-MN sobre USY, em n-C16, a 40 °C.....	177
Tabela 22-	Dados da isoterma de adsorção ternária QUI-DBT-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	177
Tabela 23-	Dados da isoterma de 4,6-DMDBT sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	178
Tabela 24-	Dados da isoterma binária QUI-4,6-DMDBT sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	178
Tabela 25-	Dados da isoterma 4,6-DMDBT-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	179
Tabela 26-	Concentração inicial das soluções da isoterma ternária QUI-4,6-DMDBT-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	179
Tabela 27-	Concentração de equilíbrio dos solutos no fluido e no sólido das soluções da isoterma ternária QUI - 4,6-DMDBT-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.....	180
Tabela 28-	Dados da isoterma de adsorção da QUI sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.....	180
Tabela 29-	Dados da isoterma de adsorção de DBT sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.....	181
Tabela 30-	Dados da isoterma de adsorção de 4,6-DMDBT sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.....	181
Tabela 31-	Dados da isoterma de adsorção de MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.....	181
Tabela 32-	Dados da isoterma de adsorção binária QUI-DBT sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.....	182
Tabela 33-	Dados da isoterma de adsorção binária QUI-4,6-DMDBT sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.....	182
Tabela 34-	Dados da isoterma de adsorção binária QUI-MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.....	183

Tabela 35-	Dados da isoterma de adsorção binária DBT-MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.....	183
Tabela 36-	Dados da isoterma de adsorção binária 4,6-DMDBT-MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.....	184
Tabela 37-	Dados da isoterma de adsorção competitiva ternária de QUI-DBT-MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.....	185
Tabela 38-	Dados da isoterma de adsorção competitiva ternária de QUI-4,6-DMDBT-MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.....	185
Tabela 39-	Parâmetros ajustados do modelo da isoterma Langmuir - Freundlich. Sólido LaUSY.....	186
Tabela 40-	Parâmetros ajustados do modelo da isoterma Redlich-Peterson. Sólido LaUSY.....	186
Tabela 41-	Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Não Modificado. Solvente: n-C16 e sólido: LaUSY.....	187
Tabela 42-	Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Competitivo. Solvente: n-C16 e sólido: LaUSY.....	187
Tabela 43-	Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Não Competitivo. Solvente: n-C16 e sólido: LaUSY.....	187
Tabela 44-	Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Parcialmente Competitivo. Solvente: n-C16 e sólido: LaUSY.....	188
Tabela 45-	Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Não Modificada. Solvente: tolueno e sólido: LaUSY.....	188
Tabela 46-	Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Competitiva. Solvente: tolueno e sólido: LaUSY.....	188
Tabela 47-	Parâmetros ajustados do modelo Langmuir não competitivo. Solvente:tolueno e sólido.....	189
Tabela 48-	Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Parcialmente Competitivo e erro do modelo. Solvente: Tolueno e sólido: LaUSY.....	189
Tabela 49-	Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Sítios. Solvente: Tolueno e sólido: LaUSY.....	189

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>1.</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	23
<b>1.1.</b>	<b>Legislações ambientais</b> .....	23
<b>1.2.</b>	<b>Diesel</b> .....	25
<b>1.3.</b>	<b>Rotas tecnológicas para remoção dos compostos com heteroátomos presentes nas frações de petróleo</b> .....	29
1.3.1.	<u>Hidrotratamento (HDT)</u> .....	29
1.3.2.	<u>Métodos alternativos/complementar ao HDT</u> .....	31
<b>1.4.</b>	<b>Zeólitas</b> .....	33
1.4.1.	<u>Zeólita Y</u> .....	35
1.4.2.	<u>Zeólita USY</u> .....	35
<b>1.5.</b>	<b>Adsorção</b> .....	36
1.5.1.	<u>Adsorventes</u> .....	37
1.5.2.	<u>Influência do metal no adsorvente</u> .....	38
1.5.3.	<u>Influência das propriedades do adsorvente</u> .....	40
1.5.3.1.	Propriedade textural .....	40
1.5.3.2.	Propriedades ácidos-básicas .....	41
1.5.4.	<u>Mecanismos de adsorção</u> .....	43
1.5.5.	<u>Competição entre diferentes compostos pelos sítios de adsorção</u> .....	45
1.5.5.1.	Compostos nitrogenados vs. compostos sulfurados e aromáticos .....	46
1.5.5.2.	Compostos sulfurados vs. compostos sulfurados .....	47
1.5.5.3.	Compostos sulfurados vs. compostos aromáticos .....	48
1.5.6.	<u>Isotermas de equilíbrio</u> .....	50
1.5.6.1.	Modelos de isotermas de adsorção para sistemas monocomponente .....	53
1.5.6.1.1.	Modelo Langmuir .....	53

1.5.6.1.2.	Modelo Freundlich .....	54
1.5.6.1.3.	Modelo Langmuir – Freundlich.....	55
1.5.6.1.4.	Modelo Redlich – Peterson .....	56
1.5.6.2.	Modelos de isotermas de adsorção para sistemas multicomponentes ....	56
1.5.6.2.1.	Modelo Langmuir não modificado ou Langmuir estendido .....	56
1.5.6.2.2.	Modelo Langmuir competitivo.....	57
1.5.6.2.3.	Modelo Langmuir não competitivo .....	57
1.5.6.2.4.	Modelo Langmuir parcialmente competitivo .....	58
1.5.7.	<u>Regeneração</u> .....	61
1.6.	<b>Considerações finais sobre a revisão da literatura</b> .....	64
<b>2.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	66
2.1.	<b> Materiais</b> .....	66
2.1.1.	<u> Adsorventes</u> .....	66
2.1.2.	<u> Soluções modelos</u> .....	66
2.2.	<b> Metodologia</b> .....	67
2.2.1.	<u> Preparo do adsorvente LaUSY</u> .....	67
2.2.2.	<u> Caracterização dos adsorventes</u> .....	68
2.2.2.1.	Propriedades cristalinas .....	68
2.2.2.2.	Propriedades texturais.....	68
2.2.2.3.	Composição química .....	69
2.2.2.4.	Propriedades ácidas .....	69
2.2.2.4.1.	Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS) .....	69
2.2.2.4.2.	Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH <sub>3</sub> ) .....	70
2.2.3.	<u> Obtenção das isotermas de adsorção em sistema batelada</u> .....	71
2.2.4.	<u> Tratamento de dados</u> .....	72
2.2.5.	<u> Modelos de isotermas de adsorção</u> .....	72

<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	75
3.1.	<b>Caracterização dos adsorventes</b>	75
3.1.1.	<u>Propriedades cristalinas</u>	75
3.1.2.	<u>Propriedades texturais</u>	76
3.1.3.	<u>Composição química</u>	78
3.1.4.	<u>Propriedades ácidas</u>	79
3.1.4.1.	Espectroscopia por reflectância difusa na região de infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS)	79
3.1.4.2.	Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH <sub>3</sub> )	81
3.2.	<b>Influência do metal na remoção de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos</b>	83
3.2.1.	<u>Isotermas de soluto único (monocomponente)</u>	83
3.2.2.	<u>Isotermas binárias de solutos</u>	92
3.2.3.	<u>Isotermas ternárias de solutos</u>	100
3.3.	<b>Influência do tipo de composto sulfurado na remoção dos compostos nitrogenados, sulfurados e aromáticos</b>	104
3.3.1.	<u>Isoterma de soluto único (monocomponente)</u>	104
3.3.2.	<u>Misturas binárias de solutos</u>	106
3.3.3.	<u>Mistura ternária de solutos</u>	112
<b>3.4.</b>	<b>O uso do tolueno como solvente de regeneração</b>	116
3.4.1.	<u>Isotermas com soluto único (monocomponente)</u>	116
3.4.2.	<u>Isotermas binárias de solutos</u>	121
3.4.3.	<u>Isotermas ternárias de solutos</u>	132
3.5.	<b>Aplicação de modelos de isotermas de adsorção</b>	138
3.5.1.	<u>Isotermas monocomponente</u>	138
3.5.2.	<u>Sistemas multicomponentes (soluções binárias)</u>	146
	<b>CONCLUSÃO</b>	154
	<b>SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO</b>	156

<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>158</b>
<b>APÊNDICE A – Curvas de calibração .....</b>	<b>167</b>
<b>APÊNDICE B – Desenvolvimento da isoterma multicomponentes</b>	
<b>Langmuir-Sítios .....</b>	<b>169</b>
<b>APÊNDICE C – Tabelas das isotermas de adsorção .....</b>	<b>171</b>
<b>APÊNDICE D - Modelos de isotermas mono e multicomponentes</b>	<b>186</b>

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico sem planejamento ambiental e o aumento do poder aquisitivo da sociedade intensificaram as emissões de poluentes na atmosfera. O excesso destes poluentes tem causado grandes alterações climáticas que prejudicam o meio ambiente e a saúde humana. Para minimizar estas emissões, muitos governos promoveram mudanças nas legislações ambientais, tais como, a regulamentação dos limites de poluentes nas emissões veiculares e do teor máximo de enxofre nos combustíveis fósseis, tornando-as mais severas.

Os meios de transportes que utilizam combustíveis fósseis são a principal fonte poluidora do ar urbano. Estes combustíveis são compostos, principalmente, por hidrocarbonetos, mas podem conter também compostos que contêm heteroátomos em sua estrutura, tais como, N, S, O e metais. A queima destes combustíveis acarreta a formação de poluentes atmosféricos como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não convertidos, material particulado e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e de enxofre (SO<sub>x</sub>), que são liberados no meio ambiente através dos gases emitidos pelos veículos. Estes poluentes geram impactos negativos na qualidade do ar e na saúde da população. Além disso, o SO<sub>x</sub> ainda pode afetar o desempenho dos catalisadores automotivos, pois se adsorve sobre os sítios ativos dos mesmos, desativando-os. Dentre os combustíveis, o mais prejudicial ao ambiente é o diesel por ser o mais consumido e conter elevada concentração de heteroátomos.

As legislações ambientais estão cada vez mais rígidas no que diz respeito à qualidade do ar e um dos seus objetivos é minimizar, cada vez mais, o teor máximo de enxofre no diesel comercial. Os Estados Unidos (LEE e VALLA, 2017) e o Canadá (HAN, LIN e ZHENG, 2014) limitam este teor a 15 partes por milhão (ppm). Já na Europa (CERUTTI, 2007) e no Brasil (BRASIL, 2010), o limite de enxofre no diesel está em 10 ppm. Tradicionalmente, a remoção dos heteroátomos é feita através dos processos de hidrotreatamentos (HDT). Para enquadrar os combustíveis dentro dos padrões das novas legislações se fazem necessárias alterações nas condições operacionais do processo de HDT, tais como o aumento da pressão e da temperatura, o que encarece muito os custos operacionais. Além das mudanças nas legislações, o petróleo brasileiro tem outro agravante que influencia diretamente nas condições operacionais do HDT, o teor de heteroátomos. O petróleo brasileiro tem maior teor de heteroátomos do que o petróleo

árabe, em especial de compostos nitrogenados, logo exige condições operacionais mais severas no processo de HDT, uma vez que estes compostos inibem as reações de hidrodessulfurização, para enquadrar os combustíveis dentro dos padrões ambientais vigentes.

Diante deste cenário, refinarias, centros educacionais e de pesquisa vêm somando forças no intuito de desenvolver e implementar alternativas tecnológicas economicamente viáveis que reduzam o teor de compostos nitrogenados e sulfurados presentes nos combustíveis segundo os limites designados pelas legislações ambientais. Em função disto, processos alternativos que operam em condições mais favoráveis, têm sido estudados e desenvolvidos como propostas de tratamentos auxiliares ao HDT, como por exemplo, as extrações via oxidação, via lavagem com solventes ou líquidos iônicos, via adsorção, entre outras.

Dentro dos processos alternativos, a adsorção tem se destacado devido aos seus bons resultados em condições operacionais brandas (pressão e temperatura próximas às do ambiente), acarretando um baixo custo operacional. Diversos sólidos têm sido testados como adsorventes, tais como alumina, carvão ativado (CA), sílicas, sílica-alumina, zeólitas entre outros. Um dos sólidos mais investigados são as zeólitas, as quais apresentam propriedades excelentes para a adsorção, tais como, elevada área específica, acidez e estabilidade térmica. Além disto, estas propriedades podem ser melhoradas usando-se diferentes processos de síntese ou de modificação pós-síntese. Apesar dos resultados promissores, a adsorção só será viável economicamente se for possível a regeneração dos adsorventes. Os principais métodos de regeneração são a lavagem com solvente e o tratamento térmico. Devido à elevada estabilidade térmica das zeólitas a maioria das pesquisas que abordam a regeneração deste material é voltada para o método térmico, havendo poucos estudos sobre a regeneração via lavagem com solvente.

O diesel é uma mistura complexa de centenas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, quando estes hidrocarbonetos contêm heteroátomos de enxofre ou nitrogênio são identificados como compostos sulfurados e nitrogenados, respectivamente. Tamanha complexidade dificulta a investigação dos mecanismos de adsorção dos adsorvatos sobre o adsorvente. Por isso muitos pesquisadores promovem estudos com combustíveis modelo, que apresentam um menor número de componentes em solução facilitando a compreensão do fenômeno da adsorção. Uma forma de obter informações sobre os mecanismos de adsorção é através do uso de modelos de isotermas de adsorção. As pesquisas feitas na área da dessulfurização e desnitração adsorvativa usam, em sua

maioria, modelos de isotermas de adsorção monocomponente, ou seja, modelos que não prevêm a competição de diferentes adsorvatos pelos sítios de adsorção. Assim sendo, estes modelos não descrevem a realidade que se encontra no processo de adsorção cuja a matéria prima é o diesel comercial ou mesmo um diesel modelo, sendo o último formado por mais de um adsorvato. Neste caso, o uso de modelos de isotermas de equilíbrio multicomponentes é essencial para compreender a adsorção competitiva quando há remoção simultânea de diferentes compostos.

Neste contexto, esta dissertação foi desenvolvida para estudar o processo de adsorção como complemento ao HDT. Foram avaliadas, como adsorvente para a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados de uma carga modelo de diesel, uma zeólita comercial (USY) e sua forma modificada pela inserção de espécies de lantânio (LaUSY), através do método de impregnação ao ponto úmido. O desempenho das zeólitas na remoção destes compostos foi avaliado através da geração de isotermas de adsorção sem e com competição entre os adsorvatos pelos sítios de adsorção que foram discutidas através das análises das propriedades físico-químicas dos adsorventes e das informações obtidas na literatura.

Diante do exposto, os objetivos deste trabalho foram: avaliar a influência da inserção de espécies de lantânio na performance de adsorção da zeólita USY comparando as isotermas de adsorção obtidas com as zeólitas USY e LaUSY; estudar o efeito da competição na adsorção dos compostos nitrogenados, sulfurados e aromáticos através da comparação entre as isotermas obtidas nos sistemas sem competição (soluto único) e com competição (soluções binárias e ternárias de solutos); investigar a influência de diferentes compostos tiofênicos (4,6-dimetildibenzotiofeno e dibenzotiofeno) na desnitração e dessulfurização adsortiva; avaliar o uso do tolueno como solvente de regeneração; e utilizar modelos de isotermas que consideram soluções com apenas um soluto e também soluções multicomponentes na compreensão dos mecanismos de adsorção dos compostos sulfurados e nitrogenados em sistemas sem e com competição, respectivamente.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Legislações ambientais

Desde 1972 a Organização das Nações Unidas (ONU) reúne os principais líderes mundiais para discutir o desenvolvimento econômico e suas consequências ao meio ambiente. Desde então, os estudos sobre o aquecimento global e suas consequências para o planeta indicam que a necessidade crescente da diminuição da emissão dos poluentes atmosféricos.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA) são poluentes atmosféricos  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , CO, material particulado, hidrocarbonetos e outros. Estes poluentes geram impactos negativos na qualidade do ar e na saúde dos seres vivos. Em particular, os  $\text{SO}_x$  e os  $\text{NO}_x$  em altas altitudes reagem com o vapor d'água presente na atmosfera e se transformam em ácidos diluídos, que retornam à terra por precipitação, dando origem à chuva ácida. Além disto, nos automóveis, o  $\text{SO}_x$  pode se adsorver sobre os conversores catalíticos automotivos de CO e  $\text{NO}_x$  desativando-os e, ainda, pode reagir com a água presente na câmara de combustão formando ácido sulfúrico, acelerando a corrosão do motor (PETROBRÁS).

As preocupações com o meio ambiente junto com as responsabilidades assumidas por diversos países nas diferentes conferências realizadas pela ONU geraram alterações nas legislações ambientais, tornando-as mais rigorosas. Estas alterações atingiram diretamente as atividades petrolíferas, uma vez que a principal fonte antropogênica poluidora da atmosfera nos grandes centros urbanos são os meios de transporte que utilizam os combustíveis fósseis. Os veículos movidos a diesel, porção mais representativa da malha rodoviária, são considerados os que mais emitem poluentes atmosféricos. A Resolução CONAMA 376/2006 atribui o aumento dos níveis da concentração de particulado nas áreas urbanas à queima do óleo diesel, o que aumenta o risco de doenças respiratórias.

As legislações ambientais foram alteradas de modo a diminuir o teor de enxofre nas frações de petróleo. Os Estados Unidos, desde 2006, através da Agência de Proteção Ambiental (EPA), limitaram o valor máximo de enxofre no diesel em 15 ppm (LEE e VALLA, 2017). Este mesmo valor também foi adotado na legislação do Canadá (HAN,

LIN e ZHENG, 2014). Já na Europa, o programa que estipula o limite de poluentes no diesel está na sexta fase (EURO - 6), em vigor desde 2014, e é ainda mais rigoroso, limitando o nível de enxofre a 10 ppm. A Tabela 1 apresenta a evolução da redução do limite de enxofre em alguns países.

Tabela 1 - Evolução do teor limite de enxofre no óleo diesel segundo a legislação de cada país

<b>País</b>	<b>Teor de Enxofre em , ppm, (ano que entrou em vigor)</b>	
Austrália <sup>b</sup>	500 (2002)	10 (2009)
Brasil <sup>a</sup>	500 (2006)	10 (2012)
Chile <sup>b</sup>	350 (2007)	50 (2010)
China <sup>b</sup>	500 (2005)	50 (2012)
Estados Unidos <sup>a</sup>	500 (1993)	15 (2006)
Arábia Saudita <sup>b</sup>	800 (2008)	10 (2013)
México <sup>b</sup>	500 (2005)	15 (2009)
União Europeia <sup>a</sup>	500 (1996)	< 10 (2014)

Fonte: (a): CERUTTI, 2007 (adaptado).

(b): STANISLAUS, MARAFI e RANA, 2010 (adaptado).

No Brasil, a legislação limita o nível de poluentes no diesel através do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), produzido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A Resolução CONAMA nº 18 de 1986, criou e estabeleceu as normas do PROCONVE. O programa foi dividido em fases e a cada nova fase o limite de emissão de poluentes ao meio ambiente é restringido. A segunda fase do PROCONVE, 1992-1996, foi marcada pela inserção dos conversores catalíticos veiculares, os quais transformam o NO<sub>x</sub> e o CO em N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, minimizando a concentração destes poluentes nos gases veiculares exaustos. Inicialmente não se estipulou um limite para o teor de enxofre nos combustíveis, mas com a necessidade de reduzir a cada fase a concentração de NO<sub>x</sub> nos gases de escape foi necessário limitar também a concentração deste elemento nos combustíveis, já que o enxofre prejudica o desempenho dos catalisadores veiculares. Atualmente, o PROCONVE está na sétima fase para veículos pesados (fase P-7) e limita o teor de enxofre no diesel à 10 ppm através da resolução CONAMA 403/2008 que entrou em vigor em 2012 (BRASIL, 2010). A Tabela 2 apresenta as fases do PROCONVE para veículos pesados, indicando o limite de enxofre,

o prazo para colocar o diesel em condições de comercialização e a Resolução CONAMA que o colocou em vigor.

Tabela 2 - Fases do programa de controle de emissões veiculares (PROCONVE)

<b>Fase do Proconve</b>	<b>Teor de enxofre no diesel (ppm)</b>	<b>Período de Vigência</b>	<b>Resolução CONAMA</b>
I (P1)	-	1989 a 1993	n.º 18 de 1986
II (P2)	10.000 a 3.000	1994 a 1995	n.º 08 de 1993
III (P3)	10.000 a 3.000	1996 a 1999	n.º 08 de 1993
IV (P4)	10.000 a 3.000	2000 a 2005	n.º 08 de 1993
V (P5)	2000 a 500	2006 a 2008	n.º 315 de 2002
VI (P6)	50	2009 a 2012	n.º 315 de 2002
VII (P7)	10	desde 2012	n.º 403 de 2008

Fonte: A autora.

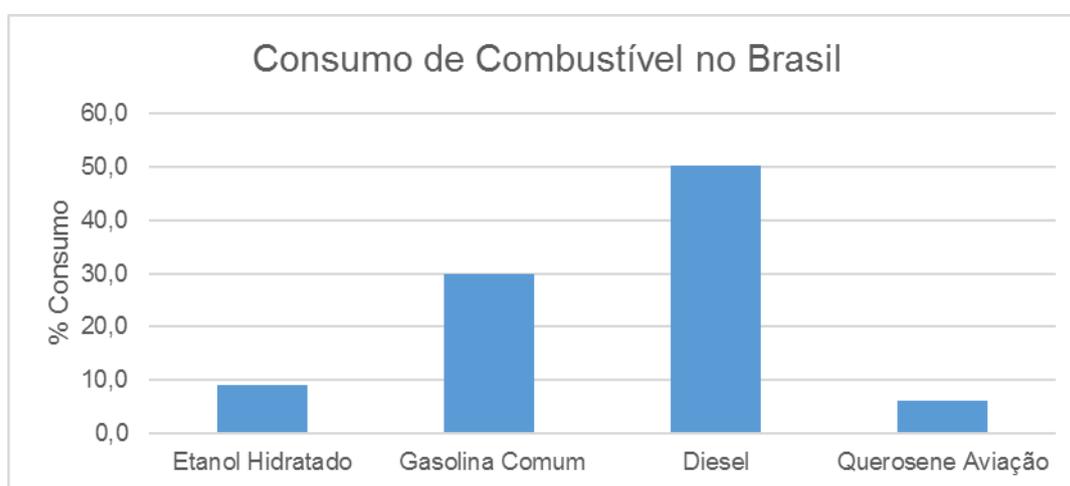
## 1.2. Diesel

O óleo diesel é um combustível líquido derivado de petróleo, composto por centenas hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos. Neste combustível também há, em menor proporção, moléculas que contêm heteroátomos em suas estruturas, tais como, nitrogênio, enxofre e oxigênio (ANP, 2017). A complexa composição do combustível impossibilita a investigação do fenômeno da adsorção e a compreensão dos mecanismos pelos quais os compostos sulfurados e nitrogenados se adsorvem sobre os adsorventes. Em função disto, muitos pesquisadores optam por estudar a adsorção através de diesel modelo, ou seja, produzem uma solução composta por um solvente (hidrocarboneto alifático) e por pelo menos um soluto representando os compostos sulfurados, nitrogenados ou aromáticos. Quanto maior o número de solutos mais próximo está a solução modelo das condições encontradas no processo de adsorção do diesel real.

Normalmente, os compostos com heteroátomos estão associados a hidrocarbonetos mais pesados (SANTOS, 2011; AL-GHOUTI e AL-DEGS; 2015). Por isso é de se esperar que o diesel tenha maior teor de heteroátomos do que a gasolina e gás natural, todos muito utilizados no Brasil. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP, 2016), o diesel é o combustível mais consumido no

Brasil. No mundo, há uma tendência crescente de utilização de motores a diesel, o que contribui para o aumento do consumo deste combustível (BARQUETTE, 2008; DASGUPTA et al., 2013). Como consequência da combinação do alto consumo e da elevada concentração de heteroátomos, o diesel pode ser considerado o combustível mais danoso ao meio ambiente, ao ser humano e aos equipamentos (corrosões e entupimentos) das refinarias e automotivos, o que leva à necessidade de melhorar a qualidade deste combustível. A Figura 1 apresenta o consumo dos principais combustíveis no Brasil no ano de 2015.

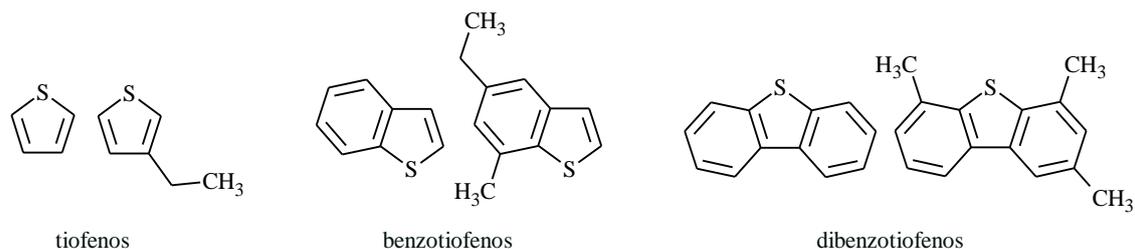
Figura 1– Consumo dos principais combustíveis no Brasil em 2015



Fonte: site da ANP, dados estatísticos mensais (adaptado).

Os compostos sulfurados presentes no diesel são, principalmente, tiofenos (T), benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT) e seus derivados alquilados. Os compostos sulfurados aromáticos têm natureza refratária, ou seja, apresentam baixa conversão a ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) no processo de hidrodessulfurização (HDS), permanecendo, assim, nos combustíveis na sua forma original (AHMED e JHUNG, 2016). Sendo assim, após a queima do combustível no motor, são eles os responsáveis pela geração de  $SO_x$  nas emissões veiculares. Segundo Song et al. (2016), a reatividade destes compostos em reações de HDS diminui de acordo com o aumento da quantidade de anéis aromáticos na molécula. Se a molécula tiver, além dos anéis aromáticos, radicais alquílicos, isto aumentará o impedimento estérico e diminuirá ainda mais a reatividade nas reações de HDS. A Figura 2 apresenta as estruturas das moléculas mais comuns presentes neste combustível.

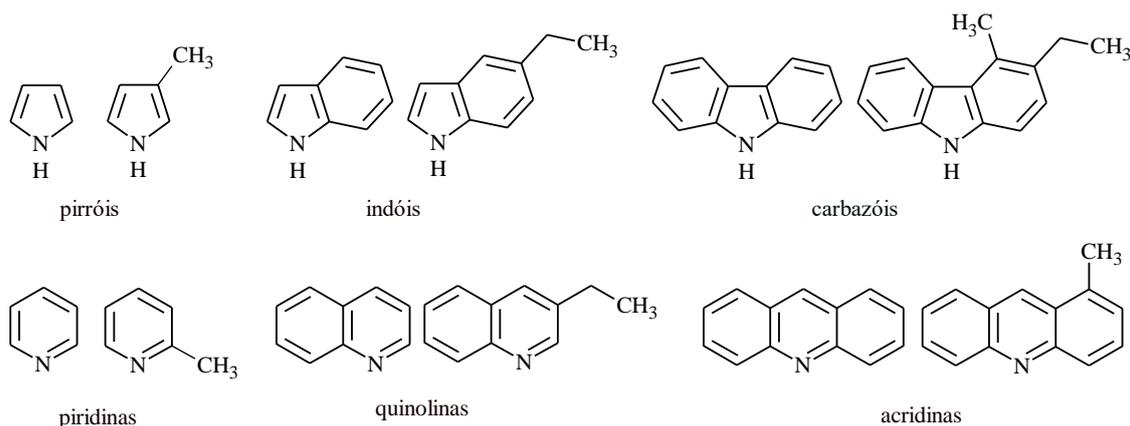
Figura 2 – Estruturas dos compostos sulfurados encontrados no diesel



Fonte: A autora, 2017.

Os compostos nitrogenados mais comuns no diesel são pirróis, indóis, carbazóis, piridinas, quinolinas e acridinas e seus derivados alquílicos. Sendo os três primeiros compostos não-básicos e os três últimos compostos básicos (AHMED e JHUNG, 2016). A Figura 3 apresenta os compostos nitrogenados mais encontrados no diesel.

Figura 3 - Estruturas dos compostos nitrogenados encontrados no diesel.



Fonte: A autora, 2017.

A diferença entre os compostos nitrogenados básicos e neutros está relacionada à configuração eletrônica de suas estruturas moleculares. Ambos os grupos são heterocíclicos aromáticos contendo nitrogênio como heteroátomo. Os compostos básicos apresentam um anel piridínico, com seis membros, sendo um deles o átomo de nitrogênio que tem um par de elétrons não compartilhado disponível para interação com os sítios ácidos dos adsorventes. Este par de elétrons é responsável pelo caráter básico da molécula. Já os compostos neutros possuem um anel pirrólico, com cinco membros, sendo um deles o átomo de nitrogênio, o par de elétrons não compartilhado está envolto por uma nuvem de elétrons *p* do anel, em função disto não está disponível para a fazer ligações com o adsorvente. Um anel pirrólico é relativamente mais rico em elétrons do

que o anel benzênico, logo a adsorção destes compostos está mais relacionada com a alta densidade eletrônica do anel do que com a presença do heteroátomo de sua estrutura molecular (SIMÕES, 2008).

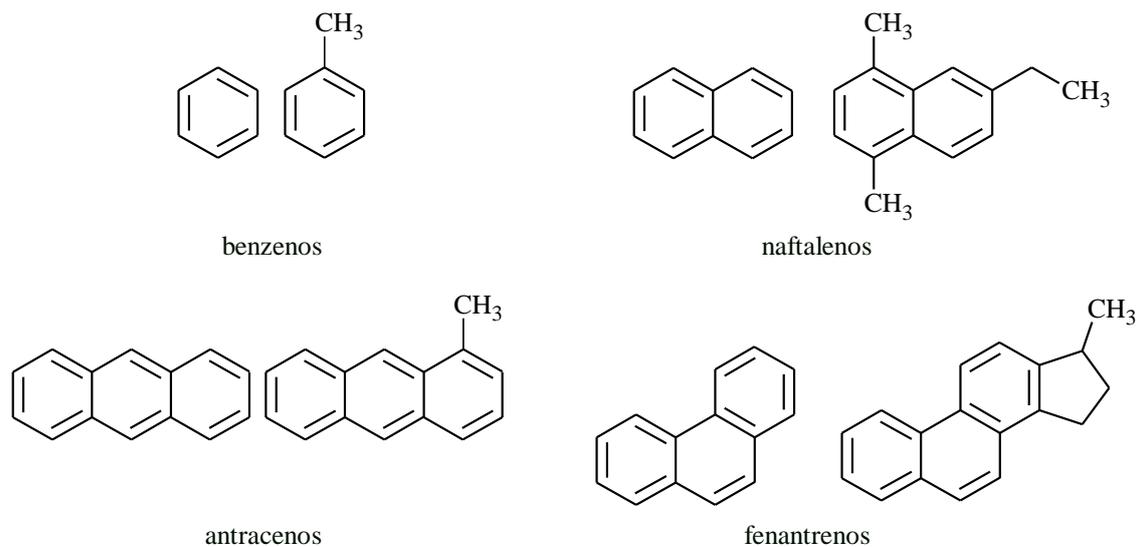
Na literatura, são encontrados vários trabalhos que relatam a influência dos compostos nitrogenados na eficiência do processo de HDT, pois estes atuam como inibidores das reações de HDS (KORIAKIN, PONVEL, LEE, 2010; YANG et al., 2013). La Vopa e Satterfield (1988) relataram que os compostos nitrogenados básicos são os que têm maior influência na desativação dos catalisadores do processo de HDS, sendo a quinolina o que mais afeta as reações. Laredo et al. (2002) estudaram os efeitos de inibição do HDS pelos compostos nitrogenados básicos e concluíram que estes efeitos são significativos mesmo para teores de compostos nitrogenados tão baixos quanto 5 ppm.

É importante ressaltar que o petróleo brasileiro apresenta alta concentração de compostos nitrogenados. Esta característica interfere de forma negativa no processo de HDS, já que os compostos nitrogenados competem com os compostos sulfurados pelos sítios ativos do catalisador de HDS e quando se adsorvem sobre estes sítios provocam a sua desativação.

Outros compostos que afetam diretamente o desempenho dos catalisadores de HDS são os compostos aromáticos sem heteroátomos (SONG e MA, 2003). No diesel, estes compostos são representados por benzenos, naftalenos, antracenos e fenanantrenos e seus derivados alquilados. A Figura 4 apresenta alguns compostos aromáticos encontrados no diesel.

Os compostos aromáticos que contém dois ou mais anéis benzênicos tendem a apresentar um efeito inibitório maior sobre o HDS, devido à alta densidade eletrônica. Além disto, também foi observado que o aumento da concentração dos compostos aromáticos também aumenta a inibição do HDS (SONG et al., 2006). No entanto, o efeito inibitório dos compostos aromáticos é considerado menos expressivo do que o promovido pelos compostos nitrogenados.

Figura 4-Estruturas de compostos aromáticos encontrado no diesel



Fonte: A autora, 2017.

### 1.3. Rotas tecnológicas para remoção dos compostos com heteroátomos presentes nas frações de petróleo

#### 1.3.1. Hidrotratamento (HDT)

Esta rota é tradicionalmente utilizada no mundo inteiro para a remoção de heteroátomos das frações de petróleo (HERNANDEZ; FINO; RUSSO, 2010; STANISLAUS, MARAFI e RANA, 2010; THOMAS et al., 2010; XUE et al., 2006). O método consiste em um conjunto de processos de hidrogenação catalítica que saturam os hidrocarbonetos insaturados e removem os heteroátomos, tais como, enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O) e metais (M). Segundo Barquette (2008), o HDT tem a finalidade de melhorar as propriedades das frações de petróleo e proteger os catalisadores dos processos subsequentes. No geral, o produto deste processo terá a mesma faixa de destilação da fração submetida ao processo, mas pode haver a produção de compostos mais leves devido às reações de hidrocraqueamento indesejáveis, gerando combustíveis de menor qualidade, como uma gasolina com menor octanagem (YI et al., 2014; AHMED e JHUNG, 2016) e um diesel com menor número de cetano (TANG et al., 2011). O resultado deste processo é influenciado pela qualidade do petróleo, que varia de acordo

com sua origem, pelas propriedades do catalisador, pela reatividade dos compostos sulfurados, pelos efeitos inibitórios dos compostos nitrogenados e aromáticos e pelas variáveis operacionais da unidade.

Segundo Yi et al. (2014), o HDT consome grande quantidade de gás hidrogênio ( $H_2$ ) e o processo ocorre em condições severas de pressão e temperatura, operando entre 20 - 100 atm de  $H_2$  e 300 - 340 °C. Neste processo, os heteroátomos são removidos simultaneamente. O processo de remoção dos átomos de enxofre e de nitrogênio são chamados de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodensnitrogenação (HDN), respectivamente. E ainda há o processo de saturação dos compostos aromáticos que se denomina hidrodessaromatização (HDA) (MOREIRA, 2008). Como as reações são simultâneas, há grande competitividade dos compostos pelos sítios ativos dos catalisadores, principalmente, pelos sítios dos catalisadores associados ao HDS. Estudos que avaliaram esta competitividade identificaram que compostos nitrogenados e aromáticos bloqueiam os sítios ativos causando inibição das reações de HDS (AHMED e JHUNG, 2016).

O HDN consiste em reações de hidrogenação dos compostos nitrogenados transformando-os em amônia ( $NH_3$ ), a qual é facilmente removida das frações de petróleo. Este processo consome mais  $H_2$  do que o HDS, pois a desnitrigenação só ocorre após a abertura do anel aromático. Além disso, despesas adicionais ocorrem devido às reações secundárias, como hidrogenação de duplas ligações (AHMED e JHUNG, 2016). Segundo Yang et al. (2013) e Ahmed e Jhung (2016), a reatividade dos compostos nitrogenados no processo de HDN é significativamente menor do que a de compostos sulfurados no HDS.

O HDS consiste em reações de hidrogenação dos compostos sulfurados, transformando-os em ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), o qual também é facilmente removido das frações de petróleo. Dentre os compostos sulfurados mais comuns nos combustíveis, os tiois e sulfetos são compostos de fácil e eficiente remoção, porém o mesmo não é visto para os compostos sulfurados que contém anéis aromáticos, tais como, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados alquilados. Por causa da baixa reatividade destes compostos muitos autores afirmam que o teor de enxofre no diesel pós HDT está em torno de 50 ppm (AHMED e JHUNG, 2016; DASGUPTA et al., 2013; MENG et al., 2013).

Segundo Dasgupta et al. (2013), a conversão dos compostos mais refratários demanda condições mais severas de pressão e temperatura e modificações nos

equipamentos das unidades HDT. Em unidades onde não é possível a mudança dos equipamentos é necessário o desenvolvimento de novos catalisadores com maior atividade catalítica e o uso de condições operacionais mais rigorosas (maiores temperaturas e pressões). Já naquelas em que é possível a alteração dos equipamentos, as mudanças ficam por conta do aumento no volume de catalisador, de reator e das alterações nas condições operacionais. Vale ressaltar que nas duas situações, os custos operacionais e/ou de investimentos para adequar uma unidade de HDT para produzir combustíveis dentro dos padrões vigentes atuais podem ser muito elevados, chegando ao ponto de tornar o processo inviável economicamente. Em função disto, há um esforço conjunto entre indústria automobilística, petrolífera e centros de pesquisa com o intuito de criar rotas tecnológicas alternativas e complementares ao HDT com baixos custos e voltadas para a remoção dos compostos mais resistentes ao HDS e/ou dos compostos que atuam como veneno catalítico nestas reações.

### 1.3.2. Métodos alternativos/complementar ao HDT

São muitos os processos estudados para a remoção de compostos sulfurados e nitrogenados dos combustíveis. Dentre todos os processos, nenhum deles é tão eficiente a ponto de substituir por completo o HDT, mas muitos apresentam bons resultados como processos complementares, conseguindo desta forma gerar combustíveis com concentração de enxofre dentro do que as legislações mais rígidas estabelecem.

Na literatura, encontram-se diversos trabalhos que avaliam a remoção de heteroátomos dos combustíveis por diferentes rotas tecnológicas, como extrações por oxidação (DUARTE et al., 2011; ISHIHARA et al., 2005), por biotecnologia (DEHAGHANI, VOSOUGHI e ZIAEE, 2010; LI et al., 2009), pelo uso de solventes e líquidos iônicos (HUH et al., 2009; JIANG et al., 2008), pela adsorção (HAN, LIN e ZHENG, 2014; SONG et al., 2013; ZHANG et al., 2015) e outros (AKIMOTO et al., 2002; XIE et al. 2010).

A dessulfurização oxidativa é um processo no qual os compostos sulfurados são oxidados à sulfonas e sulfóxidos via a utilização de agentes oxidativos ( $H_2O_2$  ou peróxidos orgânicos) em presença de catalisadores. A oxidação aumenta a diferença de polaridade entre os compostos sulfurados e facilita a sua remoção pelas operações de separação

convencionais, como destilação, extração por solvente e adsorção. Este método recebeu muita atenção como um processo de polimento das cargas efluentes do HDT, ou seja, atua na retirada dos compostos refratários que não reagiram no hidrotreatamento (ISHIHARA et al., 2005; AHMED e JHUNG, 2016). Os pontos positivos deste método são a condição operacional branda, próximas a do ambiente, e a possibilidade de atingir concentrações muito baixas de enxofre. Já os pontos negativos são a utilização e/ou a formação de compostos tóxicos durante o processo de oxidação e o custo elevado (SANTOS, 2011).

A biodessulfurização é mais um dos processos alternativos que tem sido estudado e avaliado para ser usado como processo de polimento da carga efluente do HDT. Nele, os microorganismos oxidam especificamente o enxofre do DBT. Alguns microorganismos citados na literatura são bactérias dos gêneros *Rhodococcus* e *Gordonia* (DEHAGHANI, VOSOUGHI e ZIAEE, 2010). Li et al. (2009) ressaltaram como pontos positivos deste processo a remoção de enxofre a partir de DBTs com baixo custo operacional e produção de subprodutos com alto valor agregado, como hidroxibifenila e seus derivados. Os pontos negativos seriam, como em todo sistema biológico, sua suscetibilidade à variação das condições operacionais e a baixa conversão de alguns microorganismos, não sendo possível o uso comercial. Stanislaus, Marafi e Rana (2010) relataram que este processo não produz combustíveis com menos de 15 ppm de enxofre. Logo não é adequado para enquadrar os combustíveis dentro de algumas legislações do mundo, como EUA, Europa e Brasil.

A dessulfurização e desnitração por lavagem com solventes e líquidos iônicos já tem tecnologia bem estabelecida na indústria, e é mais uma técnica utilizada para retirar os compostos refratários que não foram convertidos no reator de HDT, ou seja, funciona como um polimento da carga efluente do HDT. O método baseia-se na diferença de solubilidade dos hidrocarbonetos com e sem heteroátomos nos solventes. O solvente é adicionado à carga efluente do HDT, em seguida esta mistura é direcionada para um separador de fases, cuja fase rica em heteroátomos segue para uma unidade de destilação, onde ocorre a regeneração e recirculação do solvente. Este processo pode ser feito em múltiplas extrações até atingir a concentração adequada de heteroátomos (AHMED e JHUNG, 2016). Os pontos positivos são o avançado desenvolvimento da tecnologia, as condições de operação próximas às do ambiente e a possibilidade de atingir qualquer concentração desejada de heteroátomos. Apesar das qualidades citadas, este método não adquiriu popularidade devido aos elevados custos com os solventes e o processo de regeneração.

A extração por adsorção é mais um dos processos alternativos que tem sido estudado e avaliado para ser usado como processo de pré-tratamento das cargas enviadas ao HDT ou polimento das frações efluentes do HDT. Este método baseia-se na afinidade entre os compostos com heteroátomos e o adsorvente. É um processo que não precisa de agentes oxidativos e que tem fácil separação entre a solução e o adsorvente. Os adsorventes mais estudados para a dessulfurização adsortiva são aluminas (KIM et al. 2006, SILVA Jr., 2007), sílicas (MENG et al., 2013; YANG et al., 2013;), carvões ativados (WANG et al, 2012; WEN et al, 2010) e zeólitas (LEE E VALLA, 2017; ZHANG et al, 2015). A adsorção é relatada, por muitos, como um dos processos mais promissores, devido aos bons resultados, podendo alcançar combustíveis livres de enxofre, aos baixos custos de investimento e operacional, às condições operacionais brandas (LEE E VALLA, 2017) e à seletividade para os compostos sulfurados (LI et al., 2015). A desvantagem do método está na dificuldade do esclarecimento dos mecanismos de adsorção e o processo de regeneração.

#### **1.4. Zeólitas**

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos. Sua estrutura consiste em um arranjo de tetraedros de alumínio e de silício ( $\text{AlO}_4^-$  e  $\text{SiO}_4$ ) que se ligam através de átomos de oxigênio compartilhados, formando cristais com poros de dimensão moleculares. Apresentam uma uniformidade na distribuição de tamanho de poros, o que as diferenciam dos demais sólidos microporosos e as classificam como peneiras moleculares (RUTHVEN, 1984). Uma representação esquemática da estrutura plana de uma zeólita está apresentada na Figura 5.

Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  têm carga negativa, resultando assim em uma carga residual negativa na rede cristalina. Esta carga é neutralizada pelos íons de compensação, que podem ser prótons, íons  $\text{NH}_4^+$ , cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, cátions de terras-raras e complexos catiônicos, cujos volumes sejam compatíveis com o espaço no interior da estrutura zeolítica (GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004). Estes cátions têm um importante papel na determinação das propriedades adsorvente do sólido, uma vez que podem influenciar no tamanho dos poros,

na acessibilidade ao interior do sólido, além de estabelecerem ligações com os adsorvatos (RUTHVEN, 1984).

Figura 5 – Representação da estrutura plana de uma zeólita mostrando os tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  e  $\text{SiO}_4$



Fonte: Santos, 2011.

As zeólitas apresentam uma rede tridimensional de canais e cavidades interconectados, nos quais se encontram os íons de compensação e as moléculas de água. A água de hidratação pode ser removida reversivelmente, por aquecimento, sem alterar a estrutura cristalina, enquanto os cátions de compensação podem ser substituídos por procedimento de troca iônica permitindo ajustar as propriedades da zeólita. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem elevada área específica (MARTINS e CARDOSO, 2006; WEITKAMP, 2000).

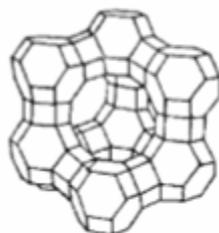
Muitas das propriedades das zeólitas estão associadas à razão molar silício/alumínio (Si/Al) ou razão molar sílica/alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , SAR) da rede cristalina. Dentre as propriedades das zeólitas que são influenciadas pelo SAR estão a quantidade de sítio ácidos, a força destes sítios, a estabilidade térmica e química, capacidade de troca iônica e a afinidade por molécula de água.

As principais propriedades que levam as zeólitas a serem um dos materiais mais estudados e utilizados na área de adsorção são a alta área específica, boa estabilidade térmica e química, a grande capacidade de troca iônica e a seletividade de forma ocasionada pela uniformidade da dimensão de seus poros e/ou cavidades (LEE e VALLA, 2017). Estas características podem ser ajustadas ao processo de interesse diretamente através da síntese das zeólitas ou por meio de procedimentos pós-síntese. Os procedimentos pós-síntese utilizados para modificar as zeólitas são a inserção de espécies metálicas ou a substituição dos cátions de compensação. Estas modificações, normalmente, são realizadas pelos métodos troca iônica, impregnação úmida, impregnação ao ponto úmido e precipitação (NAKANISHI et al., 2017; QIN et al., 2014; VICHAPHUND et al., 2014). Dentre estes métodos, a troca iônica (SHI et al., 2013; SONG et al., 2013) e a impregnação (HAN et al., 2016; LI et al., 2016;) são os mais utilizados.

#### 1.4.1. Zeólita Y

A zeólita Y é uma zeólita sintética com estrutura similar a da zeólita natural faujasita. É formada por dois sistemas de canais tridimensionais, composto por cavidades e supercavidades (Figura 6). O sistema principal é formado pela união de supercavidades, de diâmetro de 1,1 x 1,3 nm, que se ligam por anéis de 12 membros, de diâmetro de 0,74 nm. Apresenta uma abertura de poro larga quando comparada com outras zeólitas, possibilitando fácil acesso ao interior da estrutura. (NUNTANG et al., 2008). Já o segundo sistema de canais é formado pela conexão alternada de prismas hexagonais, cavidades sodalita (diâmetro interno igual a 0,66 nm) e supercavidades, ao qual se penetra por aberturas de anéis de seis membros de diâmetro igual a 0,22 nm. Ao contrário do primeiro sistema de canais, o segundo sistema é inacessível às moléculas orgânicas e inorgânicas, devido ao diâmetro limitado da sua abertura (GIANNETTO, 1990).

Figura 6 – Estrutura tridimensional da zeólita Y



Fonte: Santos, 2011.

#### 1.4.2. Zeólita USY

A zeólita USY é obtida quando o precursor NaY é submetido à troca iônica com íons amônio e a forma amoniacal obtida ( $\text{NaNH}_4\text{Y}$ ) é tratada com vapor d'água em condições que permitam uma grande interação entre a água e a zeólita (desaluminação hidrotérmica). A decomposição dos íons amônio leva ao despreendimento de  $\text{NH}_3$  e à formação de sítios ácidos na zeólita, os quais em presença do vapor d'água em temperaturas superiores a 500 °C, promovem a hidrólise das ligações Al – O e a

consequente desaluminação da rede cristalina, levando a um aumento da relação Si/Al de rede o que aumenta a resistência térmica e química da zeólita (GIANNETTO, 1990).

Ao contrário da zeólitas NaY que só tem sítios ácidos de Lewis, a zeólita USY contém sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, além dos grupos hidroxilas de fraca acidez e várias espécies dealumínio extra-rede em sua estrutura (NUNTANG et al., 2008). Esta alteração na acidez está diretamente associada ao processo de desaluminação. Os sítios ácidos de Brønsted correspondem aos átomos de alumínio da rede que possuem prótons como cátions de compensação. A desaluminação altera a força ácida destes sítios, pois aqueles associados a átomos de alumínios isolados na estrutura apresentam maior força ácida. Os átomos de alumínios extra-rede podem ser classificados como sítios ácidos de Lewis, os quais podem interagir com os sítios ácidos de Brønsted próximos, aumentando a força desses sítios (GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

## 1.5. Adsorção

Em geral, a adsorção é definida como o enriquecimento de moléculas, átomos ou íons na proximidade de uma interface (THOMMES et al., 2015). Segundo as definições da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), na adsorção, o sólido é chamado de adsorvente, as espécies que estão adsorvidas são chamadas de adsorvato e as que são capazes de adsorverem, mas estão em solução são denominadas como adsortivas (THOMMES et al., 2015). A capacidade adsortiva de um sólido é obtida pela quantidade adsorvida em situação de saturação.

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: estérico, cinético e equilíbrio. O mecanismo estérico é o responsável pela seletividade das moléculas através da relação entre o tamanho dos poros do adsorvente e do diâmetro do adsorvato. Já o mecanismo cinético baseia-se na diferença de difusividade das moléculas no interior do adsorvente. Assim, ao controlar o tempo de exposição, as espécies difusoras mais rápidas são preferencialmente removidas pelo sólido. E, por fim, o mecanismo que utiliza o conceito do equilíbrio baseia-se na afinidade entre as moléculas na fase fluida e a superfície do sólido adsorvente, ou seja, a espécie que apresentar maior afinidade com o adsorvente será preferencialmente removida (DO, 1998).

A adsorção pode ocorrer de duas formas: fisissorção (adsorção física) e quimissorção (adsorção química). A primeira é caracterizada por interações intermoleculares fracas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, enquanto a quimissorção é caracterizada pela presença de ligações químicas entre os adsorvatos e os sítios ativos do adsorvente.

A quimissorção é uma adsorção específica que, normalmente, só forma monocamada sobre a superfície do adsorvente, pois cada sítio ativo do sólido se ligará à um número limitado de moléculas adsorptivas. A energia envolvida neste tipo de adsorção é elevada, sendo da mesma ordem de grandeza do calor de reação. A dessorção é mais difícil e/ou lenta, pois é necessário a quebra das fortes ligações estabelecidas durante a adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

A fisissorção é uma adsorção não específica, onde as moléculas adsorptivas se ligam fracamente à superfície do adsorvente através das interações intermoleculares (força de Van der Waals). É caracterizada pelas interação das moléculas em qualquer ponto do adsorvente e, comumente, formam-se multicamadas. A adsorção é fortemente influenciada pela variação de temperatura, pois um aumento da temperatura facilita a movimentação das moléculas acarretando a dessorção do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Apesar do processo de adsorção ser relativamente simples, há muitos fatores que o influenciam, como as propriedades do adsorvente (área específica, tamanho dos poros, densidade de sítios de adsorção, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material), as propriedades do adsorvato (polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e viscosidade) entre outros (NASCIMENTO et al., 2014). A diversidade de fatores que estão relacionados com o fenômeno de adsorção dificulta a compreensão dos mecanismos de adsorção envolvidos neste processo. A seguir será descrito como estes fatores influenciam o processo de adsorção.

### 1.5.1. Adsorventes

Na adsorção, a substância adsorptiva migra da fase fluida para a superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície por unidade de massa, mais favorável será para a adsorção. Por isso, geralmente, os adsorventes são sólidos porosos com elevada

área específica (RUTHVEN, 1984). Para um adsorvente ser economicamente viável ele deve ter alta capacidade de adsorção, alta seletividade pela molécula de interesse, fácil regeneração, elevada resistência a choques mecânicos e durabilidade.

Muitos tipos de materiais já foram investigados e avaliados para o uso no processo da remoção adsortiva de compostos sulfurados e nitrogenados das frações de petróleo. Os mais citados na literatura são alumina (KIM et al., 2006), sílica (MENG et al., 2013; YANG et al., 2013; KORIAKIN; PONVEL; LEE, 2010), sílica-alumina (SILVA et al., 2014; TANG et al., 2011) carvão ativado (WANG et al., 2012; WEN et al., 2010), e zeólitas (ZHANG et al., 2015; LEE E VALLA, 2017).

Silva Jr (2007) concluiu que a capacidade adsortiva da USY para a remoção da quinolina é 100% maior que a capacidade da sílica-alumina (Siral 40), o melhor rendimento da USY foi associado ao maior número de sítios ácidos.

As zeólitas USY e HUSY mostraram melhor performance na remoção do DBT do que na remoção do tiofeno, indicando que o tamanho da molécula não interferiu no desempenho do adsorvente (NG, et al., 2005; NUNTANG et al., 2008). Quando comparada com outras zeólitas do tipo faujasita, a zeólita USY apresentou capacidade de remoção de DBT ligeiramente superior as zeólitas HY e 13X e menor que a zeólita NaY (NG et al., 2005). De acordo com a caracterização destas amostras, a zeólita USY apresentou maior área específica e densidade de sítios ácidos do que a zeólita NaY, logo, à princípio, era esperada uma maior capacidade adsortiva para a zeólita USY. Talvez este resultado possa ser em função dos diferentes tipos de sítios ácidos presentes nestas zeólitas, o que não foi reportado pelos autores.

Por fim, as zeólitas são reconhecidas por terem elevada estabilidade térmica, sendo possível regenerá-las tanto pelo método térmico, o mais usado, quanto pela lavagem com solvente (GONG et al., 2009; LIN et al., 2011).

### 1.5.2. Influência do metal no adsorvente

A busca por adsorventes mais eficientes e seletivos levou à introdução de metais de transição, alcalinos terrosos e lantanídeos em diferentes sólidos. Em geral, os metais são inseridos nos sólidos por troca iônica, principalmente nas zeólitas (LEE E VALLA, 2017; NUNTANG et al., 2008; SUBHAN et al., 2012; TIAN et al., 2006) e por

impregnação úmida (SUBHAN et al., 2012; SUN et al., 2015) e por impregnação insipiente (DETONI et al., 2014), também conhecida como impregnação ao ponto úmido.

A influência dos metais de transição no desempenho de zeólitas na remoção de compostos com heteroátomos vem sendo muito investigada (BHANDARI et al., 2006; LEE E VALLA, 2017; KIM et al., 2006; THOMAS et al., 2010; ZANGH et al., 2008). A inserção destes metais no adsorvente possibilitou a adsorção dos solutos por um novo mecanismo, a complexação  $\pi$ . Os metais da família “d” mais estudados são cobre, níquel e prata.

Outra família de elementos que ganhou bastante atenção dos pesquisadores, foram os lantanídeos, principalmente o lantânio e o cério (NUNTANG et al., 2008; SONG et al., 2013; SUBHAN et al., 2012; SUN et al., 2015). Vale ressaltar que há inúmeros artigos com o cério, mas poucos com o lantânio. Sabe-se que estes elementos conferem maior estabilidade térmica e química para os adsorventes e catalisadores (LEE; RESS, 1986; QIU et al., 2017), mas na dessulfurização adsortiva estes elementos se tornaram importantes pois, além do mecanismo da complexação  $\pi$ , ocorre também a interação direta entre o metal e o heteroátomo (M-S ou M-N) presentes nos compostos sulfurados e nitrogenados, este é um mecanismo exclusivo para adsorção de compostos que contém heteroátomo, aumentando, portanto, a seletividade do adsorvente (LIU et al., 2014; SHI et al., 2012; SONG et al., 2013; SUBHAN et al., 2012).

Nuntang et al. (2008) trabalharam com NaY e HUSY modificadas ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) e observaram que a capacidade adsortiva de ambos os sólidos para a remoção dos compostos tiofênicos (T, BT e DBT) aumentou com o aumento da valência dos cátions ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+ < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{La}^{3+}$ ). E ainda afirmaram que a LaHUSY exibiu maior seletividade para adsorver os compostos sulfurados mais eletronegativos e volumosos (BT e DBT) em presença de aromático (naftaleno) do que a LaNaY por ter maior diâmetro de poros. Por fim, concluíram que o íon  $\text{La}^{3+}$  pode adsorver os sulfurados tanto pela complexação  $\pi$ , quanto pela interação direta metal-heteroátomo. Detoni et al. (2014) também relataram melhora na seletividade da USY na remoção do 4,6-DMDBT em presença de composto aromático (metilnaftaleno) após a impregnação de espécies de lantânio.

Além da valência do metal, o teor metálico no adsorvente também tem forte influência na capacidade adsortiva do sólido modificado. A princípio o aumento do teor metálico melhora a capacidade adsortiva do sólido até o ponto em que o excesso de metal causa o bloqueio dos poros, gerando uma perda significativa da área específica e,

consequentemente, diminuindo a capacidade adsorptiva do sólido. Subhan et al. (2012) investigaram a influência do teor metálico na remoção de compostos sulfurados. Para isto prepararam amostras de sílicas (MCM-41) modificadas pela inserção do óxido de lantânio, via impregnação ao ponto úmido, com diferentes teores de metal (1,5; 5; 15; 30 e 45 %). Os autores concluíram que o teor metálico que otimiza a adsorção do composto sulfurado é de 5 %. Eles também compararam dois métodos de inserção do metal, impregnação ao ponto úmido e troca iônica. O sólido submetido à impregnação ao ponto úmido apresentou um desempenho ligeiramente superior ao adsorvente submetido à troca iônica.

De uma forma geral, a adição de metais favorece a adsorção dos compostos com heteroátomos via quimissorção, elevando a seletividade do adsorvente (STANILAU; MARAFI; RANA, 2010).

### 1.5.3. Influência das propriedades do adsorvente

#### 1.5.3.1. Propriedade textural

A área específica é uma das principais propriedades que levam um sólido ser considerado um adsorvente promissor. No sistema de adsorção onde há o predomínio da adsorção física, a diminuição da área específica acarreta em uma menor capacidade adsorptiva (MUZIC et al, 2010). Por outro lado, nos sólidos onde há o predomínio da quimissorção, como nos adsorventes modificados com a adição de metais, a diminuição da área não necessariamente acarreta sólidos com menor capacidade adsorptiva (TIAN et al., 2012; ZHANG et al., 2015).

A geração dos mesoporos favorece a difusão de moléculas maiores para o interior do sólido, tornando acessível um número maior de sítios para a adsorção e, consequentemente, melhorando a capacidade adsorptiva do sólido (LEE e VALLA, 2017).

Muzic et al. (2010) avaliaram o desempenho de adsorventes diferentes (Zeólita 13X e CA) na remoção de compostos sulfurados de um diesel comercial. Eles concluíram que os adsorvatos são removidos por fisissorção e que o adsorvente de maior área (CA) apresentou a melhor performance na remoção.

Zhang et al. (2015) avaliaram a performance da sílica-alumina dopada com Ni (NiAS-4) e modificada pela criação de mesoporos (NiLAS-4) na remoção de compostos tiofênicos (BT, DBT e 4,6-DMDBT) e diesel comercial. O diâmetro de poro e a área específica da sílica NiAS-4 foram, aproximadamente, de 4 nm e  $673 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e da sílica NiLAS-4 foram, aproximadamente, de 11 nm, e  $293 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A capacidade de adsorção da sílica NiLAS-4 no diesel comercial foi 17 % melhor do que sílica NiAS-4. Eles concluíram que a criação dos mesoporos facilitou a difusão das substâncias adsorptivas no interior do adsorvente, mas diminuiu a sua área específica, e que a inserção do níquel favoreceu a remoção por complexação  $\pi$  (quimissorção). Portanto, no sistema onde houve o predomínio da quimissorção, a perda de área específica não influenciou significativamente no desempenho do adsorvente. Tian et al. (2012) e Lee e Valla (2017) chegaram a esta mesma conclusão. O primeiro autor trabalhando com as zeólitas  $\beta$  e o segundo com zeólita Y, ambas modificadas pela inserção de Ce e criação de mesoporos.

#### 1.5.3.2. Propriedades ácidos-básicas

A acidez do sólido é outra propriedade importante na remoção dos compostos com heteroátomos dos combustíveis. Sotelo, Uguina e Águeda (2002) compararam a performance na remoção de indol e de benzotiofeno por zeólitas com estruturas do tipo faujasita (NaY e NaX), com a mesma área específica, mas com SAR e acidez diferente, apesar da acidez não ter sido mensurada por estes autores, mas BARTHOMEUF (1984) comprovou que a zeólita NaY é mais ácida do que a zeólita NaX. Por tanto, a zeólita NaY (SAR = 2,8), mais ácida e com menor teor de Al, apresentou maior capacidade adsorptiva para remover o indol (composto nitrogenado neutro) e menor capacidade adsorptiva do benzotiofeno (BT) do que a zeólita NaX (SAR = 1,1). Os autores estudaram também a seletividade através de isotermas competitivas indol-tolueno e BT-tolueno e concluíram que a zeólita NaX é mais seletiva para a remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados do que a zeólita NaY.

Vale ressaltar que o número de sítios ácidos nos adsorventes para a remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados das frações de petróleo é muito importante, mas a natureza destes sítios ácidos também o é. Na literatura há muitos trabalhos que citam a importância dos sítios ácidos de Brønsted na remoção dos compostos sulfurados e

nitrogenados, como o de Silva Jr (2011), que trabalhou com argilas, o de Silva et al. (2014), que trabalharam com famílias de sílica-aluminas, o de Subhan et al. (2012), que trabalharam com sílica, o de Nair Hussain e Tatarchuk (2013), que trabalharam com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$  e o de Shi et al. (2012 e 2013), que trabalharam com zeólitas Y.

O papel da superfície ácida na remoção adsortiva de sulfurados foi estudado por Nair Hussain e Tatarchuk (2013) usando a adsorção de piridina e de 2,6-lutidina acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho. Os autores concluíram que os sítios ácidos de Brønsted têm melhor desempenho na remoção dos sulfurados do que os sítios ácidos de Lewis, já que o sólido com menor número de sítios ácidos totais, mas com maior teor de sítios de Brønsted conseguiu atingir a mesma capacidade adsortiva que o sólido com maior teor de sítios ácidos totais.

Subhan et al. (2012) trabalharam com sílica-alumina mesoporosa modificada através da adição de espécies de lantânio (5 %La/AlMCM-41) e observaram que após a adição do metal houve um aumento dos sítios ácidos de Brønsted causado pela redução dos grupos silanóis livres e dos sítios ácidos de Lewis. Os autores constataram que a densidade e a força dos sítios ácidos do adsorvente não foram alteradas com a inserção das espécies de lantânio, mas a natureza destes sítios foram. Após a modificação, a capacidade de adsorção do adsorvente melhorou devido a interação de OH-La(OSiAl) com o enxofre do tiofeno e seus derivados.

Shi et al. (2012) avaliaram a performance de NaY e Ce(IV)Y na remoção de tiofeno em sistema sem e com competição de diferentes teores de tolueno. A Ce(IV)Y apresentou maior capacidade de adsorver o composto sulfurado em qualquer situação e maior seletividade pelo composto sulfurado quando no sistema competitivo. Os autores associaram a melhora da performance adsortiva da zeólita Ce(IV)Y a dois novos modos de adsorção provocado pela a inserção do metal, são eles: a interação direta S-M e a protonação do tiofeno sobre os sítios de Brønsted, que foram criados após a inserção do metal. Nesta mesma linha, Shi et al. (2013) estudaram o desempenho da NaY e LaNaY na remoção de tiofeno em sistema sem e com competição de diferentes teores de ciclohexeno. A inserção do lantânio na zeólita NaY diminuiu a área do adsorvente, gerou sítios ácidos de Brønsted e diminuiu quantidade de sítios ácidos de Lewis. Eles observaram que no sistema sem competição a inserção do metal prejudicou a remoção do tiofeno, o que foi atribuído à perda de área específica e à redução do número de cátions por causa da troca de três íons  $\text{Na}^+$  por  $\text{La}^{3+}$ , mas no sistema competitivo, tiofeno-ciclohexeno, a inserção do metal aumentou a seletividade do adsorvente pelo composto

sulfurado, pois além de adsorver o tiofeno pela interação via os elétrons da ligação  $\pi$ , mecanismo já existente na zeólita não modificada (NaY), há também a adsorção pela interação direta La-S e pela protonação do tiofeno ou ciclohexano, que acontecem nos sítios de Brønsted, e resultam em reações de alquilação.

Song et al. (2013) avaliaram a performance das zeólitas CuY e CeY na remoção competitiva entre tiofeno e dibenzotiofeno e também estudaram a influência do tolueno, da piridina e do ciclohexeno na remoção destes compostos sulfurados. A zeólita CuY apresentou melhor desempenho devido aos 26 % a mais de densidade ácida total e o dobro de teor metálico no adsorvente. em comparação com a zeólita CeY. Já a zeólita CeY apresentou maior seletividade pelos compostos sulfurados quando postos em competição com o composto nitrogenado, aromático e alifático. Esta seletividade deve - se ao mecanismo de interação direta (S—M) que acontece somente na zeólita CeY e à maior densidade de sítios de Brønsted que há na zeólita CeY ( $1591,88 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) do que a zeólita CuY ( $121,61 \mu\text{mol g}^{-1}$ ).

#### 1.5.4. Mecanismos de adsorção

Na literatura há diversas tentativas de explicar como ocorrem os processos de dessulfurização e desnitração adsorptiva. Os principais mecanismos citados são a interação direta do metal com heteroátomo (M-X, onde X é um heteroátomo e M é o metal), a complexação  $\pi$  e as interações fracas, força de Van der Waals (fisissorção), mas há também as interações ácido-básicas e as ligações de hidrogênio. É consenso que a adsorção física ocorre em qualquer parte da superfície do adsorvente enquanto a quimissorção ocorre somente sobre os sítios ativos do adsorvente, a fisissorção favorece os compostos maiores, pois há maior área de interação entre o adsorvente e o adsorvato e a adição dos metais aumenta a remoção por quimissorção, ocasionando uma maior seletividade durante o processo de adsorção (HERNANDEZ; FINO; RUSSO, 2010; TANG et al., 2011).

Zeólitas modificadas com a inserção de metais de transição interagem com os anéis aromáticos das moléculas sulfuradas e/ou nitrogenadas pelo método da complexação  $\pi$  (HERNANDEZ-MALDONADO; YANG, 2003 e 2004; KIM et al., 2006; STANILAUŠ; MARAFI; RANA, 2010;). O mecanismo de complexação  $\pi$  é uma ligação

que ocorre através da doação de densidade eletrônica do orbital do metal de transição para as orbitais  $p^*$  antiligantes da ligação  $\pi$  do anel aromático do composto tiofênico (SONG e MA, 2003).

Lin et al. (2011) estudaram a adsorção de tiofeno sobre zeólita Y (CeY, AgY e NaY) e relataram que o desempenho de adsorção das zeólitas estava marcadamente relacionado com a força de ligação entre os compostos sulfurados e os adsorventes. Enquanto que na zeólita NaY o mecanismo predominante foi a fisissorção (força de Van der Waals), nas zeólitas AgY (metal de transição) e CeY (lantanídeo com alta carga positiva), predominaram a quimissorção através da complexação  $\pi$  entre o metal de transição e o anel aromático e a interação direta entre o átomo de enxofre e o metal da família dos lantanídeos.

Segundo Jiang e Ng (2006), o mecanismo de adsorção de compostos sulfurados (BT) sobre as zeólitas Y depende da acidez e dos cátions de compensação da zeólita. Na zeólita NaY, sem grupos hidroxilas na estrutura, o cátion sódio é o responsável pela remoção dos compostos sulfurados. Esta adsorção ocorre pelo ataque eletrofílico do cátion ( $\text{Na}^+$ ) aos elétrons conjugados das ligações  $\pi$  do anel tiofênico (BT). Esta é uma interação fraca e sem danos à estrutura, o que faz com que o sólido tenha fácil regeneração, ocorrendo a dessorção da molécula sulfurada inteira. Já a zeólita USY, que tem prótons como cátions de compensação, apresenta interação com o composto sulfurado similar ao descrito para NaY, porém mais forte. Os elétrons  $\pi$  conjugados do anel tiofênico são atacados pelos prótons da zeólita, o que causa a abertura do anel, esta abertura é caracterizada pelo aparecimento de bandas abaixo de  $3000\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de DRIFTS do adsorvente saturado com BT. A regeneração é um pouco mais difícil, necessitando de mais energia, o que pode causar pequenos danos à estrutura. Na zeólita NiY, os compostos sulfurados têm interações mais fortes com o sólido do que com as zeólitas NaY e USY, o que corrobora com os resultados de Hernandez-Maldonado e Yang (2003 e 2004) de que o metal de transição possibilita a remoção por complexação  $\pi$ . Assim como na zeólita USY, na zeólita NiY também ocorrerá a abertura do anel tiofênico. A presença de prótons na zeólita NiY foi comprovada pelas bandas  $3743$ ,  $3640$  e  $3540\text{ cm}^{-1}$ , as quais representam as interações de grupos de hidroxilas com os compostos sulfurados. A diferença entre as intensidades das bandas  $3640$  e  $3540\text{ cm}^{-1}$  indicou que o BT prefere interagir com os grupos de hidroxilas localizados na supercavidade devido a maior acessibilidade. A regeneração é mais difícil do que a da zeólita USY e também pode ocasionar danos na estrutura do adsorvente.

Song et al. (2013) estudaram a adsorção de compostos tiofênicos (tiofeno e BT) sobre as zeólitas  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Y}$  e  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Y}$  usando espectroscopia na região do infravermelho. Eles observaram que na zeólita  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Y}$  ocorreu a abertura do anel tiofênico, e que o mecanismo de adsorção ocorreu via ligação direta entre o cério e o enxofre (Ce-S). Já a zeólita  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Y}$  apresentou uma diminuição na densidade eletrônica do anel aromático, indicando que este anel está adsorvido paralelamente à superfície do adsorvente, ou seja, o tiofeno adsorveu através da complexação  $\pi$  sobre a  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Y}$ . Este trabalho também relatou que o tolueno, representante dos aromáticos, se adsorve através da complexação  $\pi$  em ambos os adsorventes ( $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Y}$  e  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Y}$ ). Tian et al. (2006) apresentaram esta mesma conclusão para a inclusão do  $\text{La}^{3+}$  na zeólita Y, isto é, a adsorção dos compostos sulfurados ocorreu através da complexação  $\pi$  e da interação direta (La-S), tornando o adsorvente mais seletivo para os compostos sulfurados.

Um estudo da localização da densidade eletrônica dos principais compostos que contém heteroátomo (DBT, 4,6-DMDBT, QUI e indol) e os aromáticos (naftaleno e MN) presentes no diesel verificou que os compostos sulfurados, o nitrogenado neutro e os aromáticos têm a densidade eletrônica localizada nos dois planos moleculares enquanto o composto nitrogenado básico, QUI, tem a densidade localizada sobre o heteroátomo (KIM et al., 2006).

#### 1.5.5. Competição entre diferentes compostos pelos sítios de adsorção

A competitividade entre as substâncias adsorptivas durante a adsorção é estudada através das isotermas de adsorção e curvas de ruptura, onde é avaliado o ponto de ruptura e a capacidade adsorptiva dos adsorventes (AL-GHOUTI e AL-DEGS; , 2015; NAIR, HUSSAIN e TATARCHUK, 2013; SUN et al., 2015; ZHANG et al., 2015), dos estudos matemáticos, onde se calcula as forças de ligação entre o sítio do adsorvente e o adsorvato (WANG et al., 2012), de análises calorimétricas, onde se avalia afinidade entre o adsorvato-adsorvente através do calor de reação (NG et al., 2005; THOMAS et al., 2010;) e de espectroscopia no infravermelho, onde se avalia os mecanismos de adsorção que ocorrem durante a adsorção (JIANG e NG, 2006; SONG et al., 2013).

Nair, Hussain e Tatarchuk (2013) avaliaram a influência do heteroátomo na adsorção sobre  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ . Para isto eles usaram moléculas com estruturas similares, só

modificando o heteroátomo, quinolina, benzotiofeno, benzofurano e naftaleno e concluíram que a afinidade do sítio ácido em relação ao heteroátomo seguiu a ordem  $N > S > O$ , que correspondeu à ordem dos valores de eletronegatividade desses átomos. Portanto, heteroátomos ricos em elétrons proporcionaram maior afinidade para o centro ativo, o que indicava que o centro ativo era de natureza ácida ou deficiente em elétrons.

#### 1.5.5.1. Compostos nitrogenados vs. compostos sulfurados e aromáticos

Através de experimentos em batelada foi observado que a adsorção de compostos nitrogenados é favorecida frente aos compostos sulfurados e aromáticos seja sobre sílica-alumina (SILVA et al., 2014), CA (WEN et al. 2010), alumina (SILVA Jr, 2007) e zeólita (SOTELO, UGUINA e ÁGUEDA, 2002). Quando sistemas contínuos foram usados concluiu-se que os compostos nitrogenados não só adsorvem primeiro, mas também substituem os compostos sulfurados e os aromáticos já adsorvidos sobre os sítios de adsorção (KIM et al., 2006; THOMAS et al., 2010).

Wen et al. (2010) estudaram a capacidade de adsorção do CA com três tipos de diesel, onde a principal diferença entre eles era a razão molar S/N, em sistemas em batelada. As razões S/N usadas foram 0,08, 10 e 86. Eles compararam a quantidade adsorvida de compostos nitrogenados e sulfurados em cada um desses combustíveis e concluíram que quando a concentração dos compostos nitrogenados é muito maior do que a dos sulfurados,  $S/N=0,08$ , os compostos nitrogenados inibem a adsorção dos sulfurados. Por outro lado, quando a concentração dos compostos sulfurados é muito maior do que as dos nitrogenados,  $S/N=86$ , não é vista nenhuma inibição da remoção dos compostos nitrogenados. Estes resultados confirmam que os compostos nitrogenados se adsorvem preferencialmente frente aos sulfurados.

Song et al. (2013) estudaram a influência da presença da piridina na adsorção do tiofeno e do benzotiofeno sobre  $Cu^I Y$ ,  $Ce^{IV} Y$  e  $Ce^{IV} Cu^I Y$ , tanto os testes de adsorção quanto as análises por espectroscopia na região do infravermelho indicaram que o composto nitrogenado diminui significativamente a adsorção dos sulfurados, ou seja, os compostos nitrogenados têm adsorção preferencial sobre as zeólitas modificadas, assim como observado no CA.

Sotelo, Uguina e Águeda (2002) avaliaram a competição entre indol e tolueno pelos sítios de adsorção de zeólitas faujasitas (NaX, NaY, NaLX, KLX e CsLX, onde L significa que a zeólita tem menor teor de sílica). A presença do tolueno inibiu a remoção do indol nas zeólitas NaX e NaY. As zeólitas modificadas apresentaram seletividade próxima 100 % para o composto nitrogenado. Detoni et al. (2014) estudaram a adsorção de dois compostos nitrogenados (indol e quinolina) sobre as zeólitas  $\beta$  e USY e concluíram que, de uma forma geral, não há uma preferência pela adsorção entre o indol e a quinolina e que, nas concentrações estudadas, a competição entre eles não teve efeito sobre o processo de adsorção. A ausência do efeito da competição indica que há mais sítios disponíveis para a adsorção do que substâncias para serem adsorvidas. Os autores ainda avaliaram a competição entre os compostos sulfurados (DBT), nitrogenados (QUI) e aromáticos (MN) e observaram que a remoção do composto nitrogenado foi virtualmente completa tanto na ausência quanto na presença dos compostos sulfurados e aromáticos.

#### 1.5.5.2. Compostos sulfurados vs. compostos sulfurados

Estudos de competição entre os compostos sulfurados apontam que a adsorção destes compostos é favorecida pelo aumento da sua densidade eletrônica, sendo assim, a seletividade da adsorção dos compostos sulfurados no CA (HERNANDEZ, FINO E RUSSO, 2010), na sílica (WANG et al., 2012) e em zeólitas (SONG et al., 2013) aumenta na seguinte ordem: com  $T < BT < DBT$ . Para sólidos com diâmetro de poros muito pequeno esta ordem de seletividade pode aparecer invertida, pois os compostos com maior densidade eletrônica sobre o enxofre são também os mais volumosos e, portanto, os que apresentam maior dificuldade de acesso ao interior do adsorvente e maior impedimento estérico, prejudicando a adsorção. (HERNANDEZ; FINO; RUSSO, 2010; NG et al., 2005; TIAN et al., 2012).

Hernandez, Fino e Russo (2010) avaliaram a capacidade de adsorção de dois adsorventes NiSiAl (menor área específica e diâmetro de poros) e o CA (maior área específica e diâmetro de poros) na presença de um diesel modelo contendo BT, DBT e 4,6-DMDBT. A capacidade de adsorção do NiSiAl cresceu na seguinte ordem: 4,6-DMDBT < DBT < BT, já a do CA foi ao contrário. Estes resultados indicam que a

adsorção dos compostos sulfurados sobre o NiSiAl foi inibida pelo o impedimento estérico causado pelos radicais metílicos adjacentes ao átomo de enxofre do 4,6-DMDBT e pelo aumento do volume molecular e no CA, onde há o predomínio da adsorção física, a remoção da molécula maior e mais eletronegativa (4,6-DMDBT) foi favorecida devido à maior área para interagir com o adsorvente e o maior diâmetro de poros, o que facilitou a difusão das moléculas.

Wang et al. (2012) também avaliaram a competitividade entre compostos sulfurados através de testes de adsorção e cálculos baseados na teoria do orbital molecular sobre MCM-41, CuY e CA. Os testes permitiram concluir que quanto maior a densidade eletrônica do composto maior é a adsorção (DBT > BT > T). Conclusão igual a de Song et al. (2013) que estudaram a competição entre diferentes compostos sulfurados sobre  $Ce^{IV}Cu^{I}Y$  e obtiveram uma seletividade decrescente na seguinte ordem: BT > 2,5-DMT > 3-MT > T.

Por outro lado, Tian et al. (2012) modificaram uma zeólita  $\beta$  através da criação de mesoporos por meio de um tratamento alcalino e avaliaram o desempenho das zeólitas modificadas ( $\beta$ -30 e  $\beta$ -40) e a de partida ( $\beta$ ) na remoção de compostos tiofênicos. Os autores observaram que a molécula de menor volume foi a mais removida nos três adsorventes. E justificaram este resultado associando a adsorção ao tamanho da molécula, quanto menor a molécula mais fácil a adsorção. Com a criação de mesoporos a remoção das moléculas de maiores volumes aumentou, comprovando que a criação de mesoporos em zeólitas é benéfico para a aumentar a capacidade e o desempenho da dessulfurização. A remoção dos compostos sulfurados na zeólita beta de partida foi T > 3-MT  $\approx$  BT  $\approx$  DBT, na zeólita  $\beta$ -30 a ordem alterou para T > BT  $\approx$  MT > DBT e na zeólita  $\beta$ -40, maior volume de mesoporos, a remoção foi T > DBT  $\approx$  BT > MT. Ng et al. (2005) trabalharam com a zeólita microporosa NaY e observaram esta mesma sequência de seletividade (T > BT > DBT).

### 1.5.5.3. Compostos sulfurados vs. compostos aromáticos

São muitos os estudos sobre a influência dos compostos aromáticos nos processos de adsorção. Todos os estudos concluem que os compostos aromáticos afetam fortemente a adsorção dos compostos sulfurados, pois ambas as substâncias adsorvem pelos mesmos

mecanismos de adsorção, a complexação  $\pi$  e a interação eletrofílica. Se os dois compostos se adsorvem pelo mesmo mecanismo, eles vão se adsorver sobre os mesmos sítios, surgindo assim uma competitividade indesejada no processo (KIM et al., 2006; WANG et al., 2012; TIAN et al., 2012; SONG et al., 2013). Sabendo disto, muitos pesquisadores buscaram compreender melhor os mecanismos envolvidos na adsorção, com o intuito de encontrar um adsorvente que fosse seletivo para os compostos sulfurados.

Kim et al. (2006) fizeram um profundo estudo da dessulfurização de um diesel comercial e de uma carga modelo sobre NiY e concluíram que o composto aromático, benzeno, reduz a capacidade dos sólidos adsorverem os compostos sulfurados. Eles observaram que a influência do composto aromático sobre a adsorção dos compostos sulfurados diminuiu na seguinte ordem: 4,6-DMDBT > BT > DBT, ou seja, os compostos com maior densidade eletrônica sobre o enxofre são menos afetados pela presença do aromático. Vale ressaltar que apesar de o 4,6-DMDBT ter maior densidade eletrônica, este teve sua adsorção prejudicada tanto pela presença de compostos aromáticos quanto pelo impedimento estérico ocasionado pelas metilas presentes em sua estrutura.

Wang et al. (2012), estudaram a competição entre compostos sulfurados (DBT, BT, T) e benzeno usando como adsorventes MCM-41, CuY e CA através de testes de adsorção e, também, por cálculos baseados na teoria do orbital molecular. Em ambos os estudos a presença do benzeno reduziu significativamente a capacidade de adsorção dos adsorventes. O DBT foi o composto tiofênico que teve a adsorção menos afetada pela presença do aromático, corroborando as conclusões de KIM et al. (2006).

Tian et al. (2012) utilizaram zeólitas  $\beta$  tratadas com solução alcalina e modificadas com a inserção de Ce para avaliar a influência do tolueno sobre a adsorção de diversos compostos tiofênicos. O tolueno afetou a adsorção dos organossulfurados na seguinte ordem: BT > T  $\approx$  3-MT > DBT. Este resultado destoou das conclusões até aqui relatadas, uma vez que a influência do aromático aumentou com a diminuição da densidade eletrônica dos compostos. A inserção de Ce favoreceu a adsorção dos compostos sulfurados por ligação direta entre o metal e o enxofre e aumentou a capacidade de adsorção de todos os compostos tiofênicos na presença de tolueno, diminuindo a competição entre estes dois tipos de compostos.

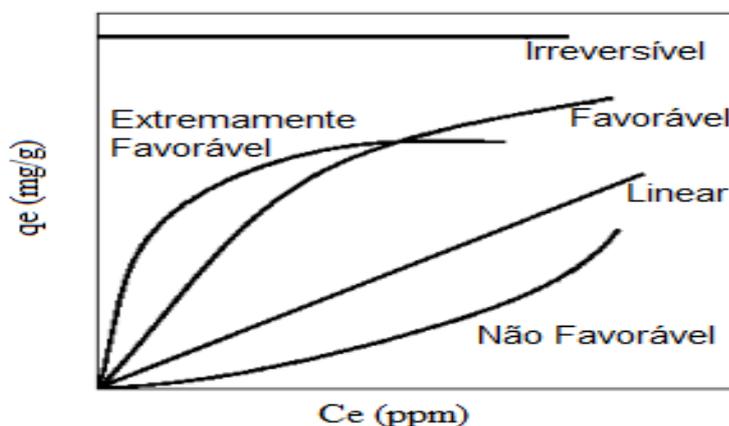
Song et al. (2013) analisaram a influência da presença do composto aromático, tolueno, na adsorção de compostos organossulfurados através da espectroscopia na região do infravermelho. Pela intensidade e identificação das bandas nos espectros dos sólidos saturados com os compostos sulfurados e aromáticos, os autores concluíram que o Cu<sup>I</sup>Y

teve um pico mais intenso na região de adsorção do tolueno quando comparado ao  $Ce^{IV}Y$  e ao  $Cu^{I}Ce^{IV}Y$ , ou seja, o tolueno é mais facilmente adsorvido sobre o  $Cu^{I}Y$  do que sobre os adsorventes modificados com Ce, logo o  $Ce^{IV}Y$  é mais seletivo aos organossulfurados. No entanto, as bandas que identificam abertura do anel tiofênico desapareceram na presença de tolueno, ou seja, apesar de ser mais seletivo ainda assim houve inibição da adsorção dos organossulfurados sobre  $Ce^{IV}Y$ .

#### 1.5.6. Isotermas de equilíbrio

As isotermas são uma forma de representar os dados de equilíbrio da adsorção, mostrando a variação das concentrações das moléculas de interesse nas fases fluida e sólida a uma dada temperatura (McCABE, SMITH e HARRIOT, 1993). A Figura 7 apresenta uma classificação para isotermas que associa o perfil da isoterma ao tipo de adsorção, isto é, adsorção irreversível, favorável, linear ou não favorável (McCABE, SMITH e HARRIOT, 1993).

Figura 7 – Classificação das isotermas de adsorção segundo McCabe, Smith e Harriot (1993)



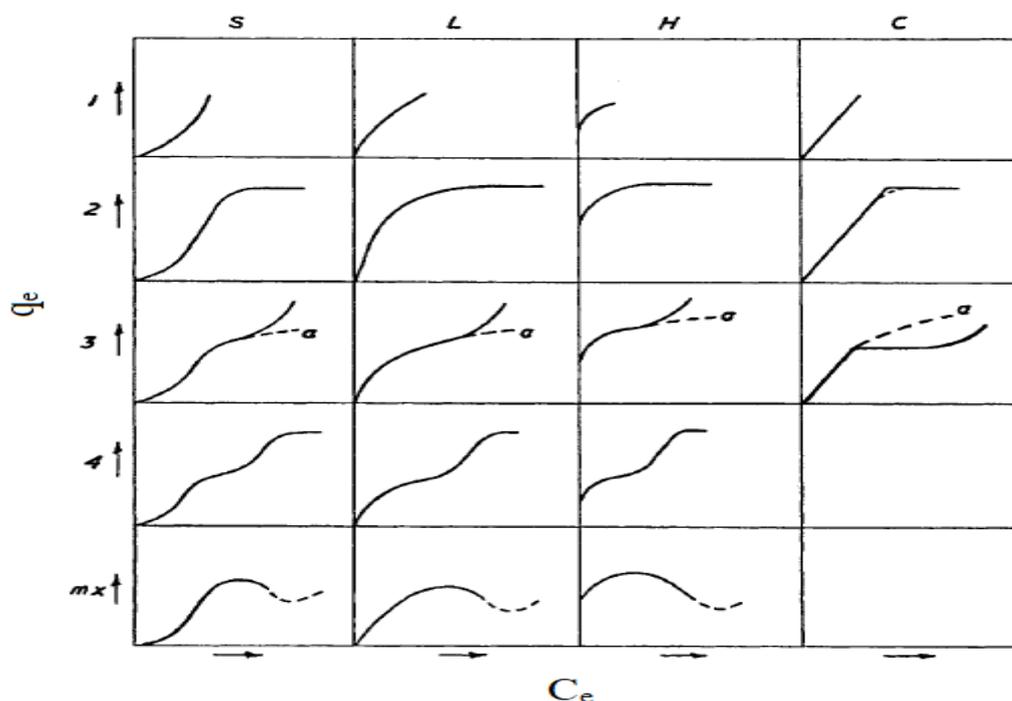
Fonte: McCabe, Smith e Harriot (1993), adaptado.

A isoterma linear parte da origem e a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido. As isotermas que são côncavas são chamadas de favoráveis e são caracterizadas por apresentarem uma quantidade relativamente alta de adsorvato em concentrações baixas de substância adsorvada. Quanto maior a inclinação inicial deste tipo de isoterma, maior é a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente e mais favorável é

a adsorção. O caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida independe da concentração. A isoterma convexa é chamada de não favorável e é caracterizada por apresentarem uma quantidade relativamente baixa de adsorvato mesmo em alta concentração de substância adsortiva (McCABE, SMITH e HARRIOT, 1993).

Uma das primeiras classificações de isotermas de adsorção em fase líquida foi feita por Giles et al. (1960). Eles dividiram as isotermas de adsorção em 4 classes principais de acordo com sua inclinação inicial, e sub-grupos foram descritos para cada classe, baseado nas formas das partes superiores das curvas. As quatro classes foram nomeadas de isoterma tipo S (“spherical”), tipo L (“Langmuir”), tipo H (“high affinity”) e tipo C (“constant partition”). A Figura 8 apresenta uma representação destas quatro classes de isotermas (GILES et al., 1960).

Figura 8 – Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles et al. (1960)



Fonte: Giles et al. (1960).

A Isotherma S denominada como isoterma “esférica” indica um sistema onde a adsorção é baixa e aumenta com o aumento da concentração das moléculas adsorvidas. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamada de adsorção cooperativa. A Isotherma L denominada como isoterma de “Langmuir” e é o modelo mais comum de isoterma líquido – sólido, caracterizada por formar uma curva assintótica, cujo

valor máximo é chamado de capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , este valor varia de acordo com o sistema adsorvente-adsorvato. A isoterma H denominada como isoterma com “alta afinidade”, ocorre em sistemas favoráveis à adsorção, indicando que o adsorvente tem alta afinidade pelas moléculas adsorptivas. É um caso especial da isoterma do tipo L. A isoterma C denominada como isoterma de “partição constante” é observada em sistemas com substratos porosos e flexíveis e regiões de diferentes graus de cristalinidade, o soluto tem maior afinidade com o substrato do que com o solvente e tem grande poder de penetração no adsorvente. As isotermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo (GILES et al., 1960).

O subgrupo 1 descreve as isotermas onde a saturação da superfície não foi alcançada, não se observando a formação de monocamada (ausência de platô ou de inflexões (“joelho”). O subgrupo 2 descreve as isotermas onde há formação de uma única camada, a isoterma termina com um platô. As isotermas onde há mais de um platô ou inflexões, formação de multicamadas, estão nos subgrupos 3 e 4. No subgrupo 3 a multicamada está incompleta, já no subgrupo 4 está completa. E o subgrupo max é caracterizado pela queda na inclinação após uma primeira inflexão, identificando um máximo na adsorção. Isto foi observado em sistemas monocomponente, quando em altas concentrações a atração soluto-soluto é maior do que soluto - substrato, e em sistemas multicomponentes (misturas binárias), quando o aumento da proporção de um componente da mistura favorece a adsorção até que a isoterma atinge um máximo e desce (GILES et al., 1960).

Na literatura há diversos modelos matemáticos propostos para representar os dados de equilíbrio de adsorção. Estes modelos são criados a partir de hipóteses apresentadas pelos autores e são validados através de dados experimentais de adsorção. Através destes modelos pode-se obter informações sobre o mecanismo de adsorção, a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, a capacidade adsorptiva do sólido.

Entre os modelos de isotermas que consideram a adsorção de apenas uma substância adsorptiva, os mais empregados são Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer, Emmett e Teller). Os dois primeiros são muito usados para sistemas líquido-sólido e o último para sistemas gás-sólido. No entanto, sistemas reais apresentam vários componentes o que acarretará numa competição entre eles pelos sítios do adsorvente. Logo para representar esta competição é necessário o uso de modelos de isotermas de adsorção para sistemas multicomponentes. A maioria dos modelos de adsorção

monocomponente pode ser estendida para sistemas binários ou ternários por acréscimo e/ou modificações de parâmetros. Entre os modelos desenvolvidos para descrever o equilíbrio em sistemas nos quais ocorre competição pelos sítios de adsorção, a maioria são extensões do modelo de Langmuir para sistema monocomponente.

#### 1.5.6.1. Modelos de isothermas de adsorção para sistemas monocomponente

##### 1.5.6.1.1. Modelo Langmuir

Foi o primeiro modelo de isoterma baseado em uma teoria coerente de adsorção sobre uma superfície plana. É o único modelo matemático cujas constantes apresentam significado físico. A capacidade máxima de adsorção do sólido e a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato podem ser determinadas por este modelo, fazendo com que ele seja um dos mais utilizados nos estudos do processo de adsorção. O modelo parte das seguintes premissas (DO, 1998; NASCIMENTO et al., 2014; RUTHVEN, 1984):

- as espécies adsorvidas interagem apenas com um sítio ativo;
- não há interação entre as moléculas adsorvidas;
- formação de monocamada;
- superfície energeticamente homogênea;
- superfície do sólido uniforme, simples, não porosa e com número definido de sítios.

O modelo de Langmuir utiliza o conceito cinético do equilíbrio de adsorção, o qual estabelece a igualdade nas taxas de adsorção ( $v_{ads}$ ) e dessorção ( $v_d$ ) (DO, 1998).

$$v_{ads} = k_{ads}C_t(1 - \theta) \quad (1)$$

$$v_d = k_d\theta \quad (2)$$

onde,  $k_{ads}$  e  $k_d$  são as constantes de velocidade do processo de adsorção e dessorção, respectivamente;  $C_t$  é a concentração da substância adsortiva em função do tempo  $t$ ;  $\theta$  é a razão entre a quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $q_t$ ) e a quantidade máxima adsorvida

( $q_m$ ). No equilíbrio,  $v_{ads} = v_d$ ,  $q_t$  e  $C_t$  podem ser substituídos por  $q_e$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ), respectivamente. Assim, obtém-se o modelo de Langmuir:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

onde,  $K_L$  ( $\text{L mmol}^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir,  $k_{ads}/k_d$ , que expressa a afinidade do sólido pelo adsorvato;  $q_m$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção do sólido para o adsorvato em questão.

#### 1.5.6.1.2. Modelo Freundlich

É um dos primeiros modelos empíricos de isoterma usando dados de equilíbrio. As hipóteses feitas para elaboração deste modelo foram (DO, 1998; MUZIC et al, 2010; NASCIMENTO et al. 2014; SILVA et al, 2014):

- processo de adsorção reversível;
- superfície ou sistema heterogêneo;
- formação de multicamadas;
- distribuição exponencial da energia pelos os sítios de adsorção.

O modelo é representado pela Equação 4.

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

onde,  $K_F$  ( $\text{L}^n \text{mmol}^{1-n} \text{g}^{-1}$ ) e  $n$  (adimensional) são constantes que estão relacionadas à capacidade de adsorção e à intensidade de adsorção, respectivamente; o valor de  $n$  entre 0,1 e 1 indica uma adsorção favorável e, quanto mais próximo de 0,1 for este valor, mais forte será a interação entre o adsorvato e o adsorvente; por outro lado,  $n = 1$  significa que a adsorção é linear e todos os sítios têm a mesma energia, o que é uma característica da isoterma de Langmuir, enquanto que  $n > 1$  aponta para um adsorvato que tem maior afinidade pelo solvente do que pelo adsorvente (NASCIMENTO et al. 2014). Quando o valor de  $n$  varia entre 0 e 0,1 a isoterma se assemelha a uma isoterma irreversível (DO, 1998).

Neste modelo o aumento indefinido de  $C_e$  acarreta em uma adsorção infinita sobre o adsorvente, o que é fisicamente impossível no processo de adsorção. Logo para  $C_e$

elevadas este modelo não ajustará bem os dados de adsorção, não sendo adequado a sua utilização nesta situação. Para concentrações muito baixas, esta isoterma também não tem o comportamento adequado, ou seja, o modelo de Freundlich não se aproxima do limite correto da lei Henry (DO, 1998). Por outro lado, a consideração de distribuição de energia não uniforme entre os sítios faz com que o modelo se aproxime da realidade.

Tanto a eficiência na descrição do comportamento dos dados experimentais, quanto a simplicidade dos modelos de Langmuir e de Freundlich (dois parâmetros) tornaram estes modelos os mais usados na literatura (NASCIMENTO, et al., 2014). O fato de terem sido criados com hipóteses opostas também é muito utilizado para obter informações de mecanismos de adsorção como, por exemplo, o tipo de adsorção (física ou química).

#### 1.5.6.1.3. Modelo Langmuir – Freundlich

Trata-se de modelo empírico com três parâmetros ajustáveis que combina os dois modelos citados acima, desta forma, as limitações das isotermas de Freundlich e de Langmuir são contornadas, ou seja, não há mais os problemas associados às concentrações elevadas ou à não homogeneidade das superfícies. Nesta isoterma se considera adsorção em multicamadas, como no modelo de Freundlich, com um ponto de saturação, segundo o modelo de Langmuir, ou seja, em baixas concentrações, o modelo segue o comportamento da isoterma de Freundlich e altas concentrações segue o de Langmuir (DO, 1998; WELTER, 2009). Este modelo é representado pela Equação 5.

$$q_e = q_m \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + K_{LF} C_e^{n_{LF}}} \quad (5)$$

onde,  $K_{LF}$  ( $L^n \text{ mmol}^{1-n} \text{ g}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir – Freundlich e  $n_{LF}$  é um parâmetro adimensional. Quanto maior o valor de  $n_{LF}$  mais heterogêneo é o sistema, pois, quando  $n_{LF} = 1$ , a equação se reduz a isoterma de Langmuir que tem como hipótese sistema homogêneo;  $q_m$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) é a quantidade máxima adsorvida (DO, 1998).

#### 1.5.6.1.4. Modelo Redlich – Peterson

Assim como o modelo de Langmuir-Freundlich, este é um modelo empírico com três parâmetros ajustáveis. Ele pode ser aplicado em uma ampla faixa de concentração e em sistema homogêneo ou heterogêneo, pois apresentam uma função linear no numerador e uma exponencial no denominador (NASCIMENTO et al., 2014; SILVA et al., 2014). O modelo está apresentado na Equação 6.

$$q_e = \frac{K_a C_e}{1 + K_b C_e^{nR}} \quad (6)$$

onde,  $nR$  é um parâmetro adimensional que varia entre 0 e 1;  $K_a$  e  $K_b$  são as constantes de Redlich-Peterson, em  $L \text{ mmol}^{-1}$  e  $(L \text{ mmol}^{-1})^n$ , respectivamente. Quando  $n = 1$ , o modelo se reduz a isoterma de Langmuir. Quando a concentração é muito baixa, o modelo se aproxima da Lei de Henry e para altas concentrações o seu comportamento assemelha-se ao da isoterma de Freundlich.

#### 1.5.6.2. Modelos de isotermas de adsorção para sistemas multicomponentes

##### 1.5.6.2.1. Modelo Langmuir não modificado ou Langmuir estendido

Este modelo baseia-se no modelo de Langmuir para sistemas monocomponente que foi estendido para sistemas com mais de um componente capaz de se adsorver sobre o adsorvente. Os pressupostos são os mesmos apresentados no sistema monocomponente. Este modelo considera que o sólido apresenta capacidade adsorptiva diferente para substâncias distintas ( $q_{mj}$ ) (DO, 1998; RUTHVEN, 1984). Sendo assim o modelo, para uma mistura binária de substâncias adsorptivas, é representado pela Equação 7.

$$q_j = \frac{q_{mj} K_{L,j} C_{ej}}{1 + \sum_{j=1}^2 K_{L,j} C_{ej}}, \text{ para } j = 1, 2 \quad (7)$$

onde,  $j$  representa as substâncias adsorvíveis;  $K_{Lj}$  ( $L \text{ mmol}^{-1}$ ) representa a afinidade entre adsorvato e o adsorvente;  $q_{m,j}$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) significa capacidade máxima de adsorção do adsorvente;  $q_j$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $C_{ej}$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) são a quantidade do composto  $j$  adsorvido sobre o adsorvente e presente em solução no equilíbrio de fases, respectivamente. Os parâmetros desta isoterma são obtidos a partir do modelo de isoterma Langmuir para sistema monocomponente.

#### 1.5.6.2.2. Modelo Langmuir competitivo

Também é uma extensão do modelo de Langmuir para sistemas monocomponente e está baseado na teoria de que todos os componentes competem pelos mesmos sítios e que o sítio só pode adsorver uma substância por vez. Este modelo é mais simples, composto por três parâmetros ( $q_m$ ,  $K_{L1}$  e  $K_{L2}$ ), no caso de sistema binário. Em condição de equilíbrio, a capacidade de saturação ( $q_m$ ) é igual à soma das quantidades adsorvidas de cada componente ( $q_j$ ),  $q_m = \sum q_j$ . Todos os parâmetros deste modelo foram obtidos a partir de dados de adsorção para sistemas multicomponentes. A representação do modelo, para soluções binárias de substâncias adsorvíveis, é dado pela equação 8.

$$q_j = q_m \frac{K_{Lj}C_{ej}}{1 + \sum_{j=1}^2 K_{Lj}C_{ej}}, \text{ para } j = 1, 2 \quad (8)$$

onde,  $j$  representa os compostos capazes de adsorverem sobre o adsorvente;  $K_{Lj}$  ( $L \text{ mmol}^{-1}$ ) é a afinidade entre adsorvato e o adsorvente;  $q_{m,j}$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) significa capacidade máxima de adsorção do adsorvente;  $q_j$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $C_{ej}$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) são as quantidades do composto  $j$  adsorvidos sobre o adsorvente e presentes em solução no equilíbrio de fases, respectivamente.

#### 1.5.6.2.3. Modelo Langmuir não competitivo

É uma terceira derivação do modelo proposto por Langmuir. Assim como no modelo Langmuir competitivo, este modelo pressupõe que o adsorvente terá somente um

valor para a quantidade máxima adsorvida ( $q_m$ ) apesar de considerar a adsorção de diferentes substâncias, e é baseado em dados de isotermas de adsorção de sistemas multicomponentes. Além disto, ele adiciona a possibilidade de que mais de uma substância adsorviva possa adsorver simultaneamente sobre um mesmo sítio ativo (APIRATIKUL e PAVASANT, 2006; LUNA et al., 2010; FREITAS et al., 2016). Para considerar a possibilidade de adsorção simultânea foi necessário adicionar um novo termo a equação de Langmuir competitivo, que representará a interação dos adsorvatos com o sítio ativo, ( $K_{L,ji}$ ). Para um sistema binário, o modelo é representado pela Equação 9.

$$q_j = q_m \frac{K_{L,j}C_{ej} + K_{L,ji}C_{ei}C_{ej}}{1 + K_{L,j}C_{ej} + K_{L,i}C_{ei} + K_{L,ji}C_{ej}C_{ei}}, \text{ para } i, j = 1, 2, \text{ sendo } i \neq j \quad (9)$$

onde,  $j$  e  $i$  representam os compostos capazes de adsorver sobre o adsorvente;  $q_j$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $C_{e j}$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) são a quantidade do composto  $j$  adsorvido sobre o adsorvente e presente em solução no equilíbrio de fases, respectivamente.  $K_{L,j}$  ou  $K_{L,i}$  ( $\text{L mmol}^{-1}$ ),  $K_{L,ji}$  ( $\text{L}^2 \text{mmol}^{-2}$ ) são as constante de afinidade de cada adsorvato com um sítio ativo e das substâncias adsorvidas simultaneamente sobre um sítio ativo, respectivamente;  $q_m$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima adsorvida sobre o adsorvente.

#### 1.5.6.2.4. Modelo Langmuir parcialmente competitivo

É uma quarta derivação do modelo de Langmuir e considera uma única capacidade de saturação do sólido independentemente da quantidade de substâncias que competem pelos sítios de adsorção. É um modelo baseado na possibilidade de que um composto pode adsorver tanto sobre um sítio livre quanto sobre um sítio já ocupado por outra substância. Sendo assim, para um sistema binário, o modelo é representado pela Equação 10.

$$q_j = q_m \frac{(K_{L,j} + K_{L,j}K_{L,ji}C_{ei})C_{ej}}{1 + K_{L,j}C_{ej} + K_{L,i}C_{ei} + (K_{L,j}K_{L,ji} + K_{L,i}K_{L,ij})C_{ej}C_{ei}}, \text{ para } i, j = 1, 2, \text{ sendo } i \neq j. \quad (10)$$

onde, os parâmetros  $K_{L,ij}$  e  $K_{L,ji}$  representam as constantes de afinidade do composto  $j$  com um sítio já ocupado pelo composto  $i$  e do composto  $i$  com um sítio já ocupado pelo composto  $j$ , respectivamente. As unidades destes parâmetros são  $\text{L mmol}^{-1}$ ;  $K_{L,i}$  e  $K_{L,j}$  ( $\text{L}$

$\text{mmol}^{-1}$ ) são constantes de afinidade dos compostos com os sítios livres e  $q_m$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) é representa a capacidade máxima de adsorção.

Os parâmetros ajustados podem ser obtidos através da linearização dos modelos ou pelo uso direto da equação das isotermas (método não linear). Os métodos não lineares são mais eficientes na obtenção dos parâmetros ajustados do que os lineares, pois a utilização da linearização faz com que os parâmetros percam sua interpretação intrínseca, de causar alterações na estrutura e distribuição dos erros, reduzindo a eficácia dos ajustes dos modelos (LUNA et al., 2010; NASCIMENTO et al., 2014).

De um modo geral, os dados experimentais da remoção dos compostos sulfurados de combustíveis reais ou modelos sobre sólidos comerciais sem modificações, tais como CA (NAZAL et al., 2015; WEN et al., 2010), sílica-alumina (SILVA et al., 2014) e zeólitas (MUZIC et al., 2010), são melhor descritos pelo modelo de Freundlich. Este resultado é esperado para superfícies energeticamente heterogêneas, onde o mecanismo de adsorção predominante é a interação eletrofílica (fisissorção), o que possibilita a formação de multicamadas e fortalece a ideia de que a energia de adsorção será diferente para adsorções distintas, suposições propostas na elaboração do modelo de Freundlich.

Muzic et al. (2010) relataram o desempenho do CA e da zeólita 13X na remoção de compostos sulfurados a partir de um diesel comercial. Eles concluíram que o mecanismo de adsorção predominante para os compostos sulfurados sobre ambos os sólidos foi a fisissorção e por isso o modelo de Freundlich teve melhor ajuste do que o de Langmuir. Esta mesma conclusão foi apresentada por Silva et al. (2014) e Wen et al. (2010) usando diesel modelo. O primeiro avaliou os modelos Langmuir, de Freundlich, de Redlich–Peterson e de Sips (ou Langmuir – Freundlich) para a remoção de 4,6-DMDBT por adsorção sobre a sílica-alumina (Siral-40) e o segundo avaliou os modelos de Langmuir e de Freundlich para a remoção do DBT sobre o CA. Estes mesmos modelos foram usados para descrever a adsorção de compostos nitrogenados. Silva et al. (2014) observaram que a remoção da quinolina foi melhor representada pelo modelo de Sips e Wen et al. (2010) relataram que a remoção da quinolina foi melhor descrita pelo modelo de Freundlich. A diferença entre os resultados pode estar relacionada com a superfície do adsorvente, o CA é um sólido que contém sítios ácidos e básicos e inúmeros grupos funcionais, tornando a superfície muito heterogênea, enquanto que o Siral 40 tem a sua superfície formado por grupos OH.

Já para os adsorventes modificados com a inserção de íons ou de espécies metálicas, o modelo que, geralmente, melhor se adequa aos dados experimentais é o de

Langmuir. Sabe-se que a adição de metais nos adsorventes possibilita a adsorção dos compostos com heteroátomos pelos mecanismos de adsorção, como, complexação  $\pi$  e ligação direta entre o metal e o heteroátomo, tornando a quimissorção a forma predominante de adsorção sobre estes sólidos. Este tipo de adsorção é caracterizado pela formação de monocamada e pela distribuição homogênea do calor de adsorção sobre os sítios, uma vez que a adsorção ocorre sobre os metais.

Tang et al. (2011) apresentaram resultados da remoção de DBT em n-octano sobre sílica-alumina mesoporosa (MAS) e sua forma modificada, após inserção de íons de prata, (AgMAS). A remoção de DBT sobre a MAS não foi bem representada nem pelo modelo de Langmuir nem pelo modelo de Freundlich, mas ao se adicionar o metal, a remoção do DBT sobre AgMAS foi muito bem descrita pelo modelo de Langmuir.

O modelo de Langmuir é um modelo simples cujos parâmetros são associados a fenômenos físico e apresenta bons ajustes aos dados experimentais por este motivo muitos autores optam diretamente por usá-lo para a obtenção dos parâmetros das isotermas (LEE e VALLA, 2017; LIN et al., 2011, SONG et al., 2016; THOMAS et al., 2010).

Na isoterma de Langmuir para sistemas monocomponente, os adsorvatos que têm alta afinidade com o adsorvente (alto valor de  $K_L$ ) são preferencialmente removidos das soluções (alto valor de  $q_m$ ), exceto quando há alguma obstrução à sua remoção, como por exemplo, o diâmetro molecular maior que o diâmetro de poros, dificultando o acesso do adsorvato ao interior do adsorvente. Nestas condições, a afinidade do adsorvato-adsorvente continuará elevada (alto valor de  $K_L$ ), mas a capacidade adsortiva diminuirá (baixo valor de  $q_m$ ) (NASCIMENTO et al., 2014).

Para se trabalhar com dessulfurização e desnitração adsortiva de diesel modelo com mais de um soluto ou de diesel real é essencial o estudo de modelos de isotermas de adsorção para sistemas multicomponentes, uma vez que nestes sistemas haverá competição entre os diferentes tipos de adsorvatos, como os compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos pelos os sítios de adsorção. A grande maioria dos trabalhos publicados na área de dessulfurização e desnitração adsortiva dos combustíveis utilizam os modelos de isoterma de adsorção para sistema monocomponente a fim de analisar e descrever os dados experimentais (Langmuir e Freundlich). Os poucos trabalhos que usaram os modelos de adsorção multicomponentes optaram pelos modelos estendidos de Langmuir, de Freundlich ou de Langmuir-Freundlich e pelos modelos baseados na teoria da solução adsorvida ideal (TSAI) de Langmuir ou de Freundlich (BAMUFLEH, 2009).

Bamufleh (2009) e Wang et al. (2012) foram os únicos autores encontrados que avaliaram modelos de isotermas para sistemas multicomponentes em testes de dessulfurização adsortiva competitiva. Bamufleh (2009) testou quatro modelos de isotermas, são eles: TSAI Langmuir, TSAI Freundlich, Langmuir estendido e Freundlich estendido, para descrever os dados experimentais de equilíbrio obtidos com uma mistura de DBT e 4,6-DMDBT e empregando CA granular como adsorvente e concluiu que o modelo TSAI Langmuir foi o que melhor descreveu a adsorção destes compostos.

Wang et al. (2012) usaram o modelo de Langmuir-Freundlich estendido para ajustar os dados experimentais da adsorção de uma mistura de DBT e benzeno (20 %) em n-octano. Este modelo previu corretamente o comportamento da adsorção dos compostos, mas não apresentou exatidão ao prever os valores dos dados de adsorção. A baixa acurácia foi atribuída a severa redução na adsorção do composto sulfurado causada pela competição com o composto aromático pelos sítios de adsorção.

#### 1.5.7. Regeneração

O processo de remoção dos compostos com heteroátomos via adsorção só se tornará economicamente viável e ambientalmente correto se a reutilização do adsorvente for possível, por isso, a regeneração (dessorção) é tão importante quanto a adsorção.

Um dos grandes desafios no desenvolvimento de tecnologias baseadas na adsorção é a busca por método de regeneração adequado ou de sólidos que não percam a eficiência de adsorção após os ciclos de regeneração. O processo de regeneração está baseado em duas vertentes principais: extração por solvente e tratamento térmico (DEHGHAN e ANBIA, 2017; GONG et al., 2009).

A escolha do método de regeneração mais adequado para um determinado sistema depende de fatores econômicos, de considerações técnicas, tais como, a disponibilidade de calor residual ou de fonte barata de energia, de propriedades do adsorvente e do adsorvato, como estabilidade térmica e reatividade. Por isso não é incomum ver a combinação de mais de um método de regeneração (RUTHVEN, 1984).

A regeneração térmica é método destrutivo, realizado através da decomposição e combustão do adsorvato, para isto utiliza-se temperaturas elevadas em atmosferas oxidantes, como, o ar (SUBHAN et al., 2012) ou inertes, como, o N<sub>2</sub> (TIAN et al, 2012)

e ainda pode-se utilizar o gás hélio (WANG et al., 2012) para fazer a reativação do adsorvente. Este método tem sido extensivamente estudado, especialmente, para adsorventes zeolíticos, isto porque este material é conhecido por possuir alta estabilidade térmica, suportando temperaturas elevadas sem danificar a estrutura (GONG et al., 2009; SUN et al., 2015). As vantagens deste método são a boa eficiência em sistemas onde o adsorvato está fortemente ligado ao adsorvente e em sistemas que contêm diferentes tipos de adsorvatos, além disto, pequenas mudanças de temperaturas já favorecem a dessorção, causando grandes mudanças na quantidade dessorvida. E as desvantagens estão no envelhecimento térmico do adsorvente, no custo energético significativo, no não adequamento deste método para ciclos rápidos de adsorção-dessorção (RUTHVEN, 1984), na formação de produtos secundários, como sulfetos e derivados que são fortemente adsorvidos em zeólitas faujasitas devido ao seu elevado peso molecular, e de coque (DEHGHAN e ANBIA, 2017), além da emissão de gases tóxicos,  $SO_x$  (LIN et al., 2011).

A regeneração por lavagem com solvente utiliza de um solvente para extrair os adsorvatos, para isto, este solvente tem que ter afinidade com o adsorvente similar a afinidade que há entre adsorvato-adsorvente. É um método muito utilizado para espécies reativas a altas temperaturas ou que estão fortemente adsorvida sobre adsorventes com baixa estabilidade térmica. As vantagens deste tipo de regeneração são a ausência de reações de craqueamento e do envelhecimento térmico do adsorvente (RUTHVEN, 1984). Além disto, é um método ambientalmente amigável, pois evita as emissões de  $SO_x$  geradas na regeneração oxidativa ou de  $H_2S$  gerado na regeneração redutora. Após a separação do solvente, os compostos organossulfurados recuperados podem ser enviados para pequenos reatores de HDS, e a corrente efluente livre do enxofre pode ser misturada ao combustível (LIN et al., 2011). As desvantagens estão na complexidade da regeneração do adsorvente e do solvente e o elevado gasto com solvente de regeneração (RUTHVEN, 1984).

Alguns solventes estudados para a regeneração de adsorventes usados na dessulfurização e desnitração de frações de petróleo são benzeno (WANG, YANG e HEINZEL, 2008; WANG, et al., 2006), tolueno (HAN, LIN e ZHENG, 2014; SUN et al., 2015), etanol (LIN et al., 2011) e outros (HAN, LIN e ZHENG, 2014; KORIAKIN; PONVEL e LEE, 2010; SUBHAN et al., 2012).

Se na adsorção, processo exotérmico, o aumento da temperatura prejudica a interação entre adsorvente e adsorvato, na regeneração uma temperatura mais elevada

facilita o rompimento das interações ou ligações entre o adsorvato e o adsorvente (WANG et al., 2006). Este rompimento deve ser realizado com o mínimo de dano à estrutura do adsorvente, para que este seja reutilizado e tenha uma maior durabilidade.

Gong et al. (2009) estudaram a regeneração térmica das zeólitas Cu(I)- $\beta$  e Ag(I)- $\beta$  saturadas com tiofeno e BT em atmosfera inerte ( $N_2$ ) a 350 °C por 6 horas. A perda de massa do adsorvente causada pela regeneração foi de menos de 1%, a análise dos difratogramas indicou que não houve mudança nas estruturas após a regeneração. O sólido regenerado teve queda de 5 %, na capacidade adsortiva após a primeira regeneração e nos oito ciclos seguintes de regeneração a capacidade adsortiva manteve-se a mesma. Wang et al. (2012) estudaram a regeneração térmica da zeólita Cu(I)Y saturada com DBT e benzeno em atmosfera oxidante (ar) a 350 °C por 10 horas, seguido por tratamento de ativação, fluxo de hélio por 18 horas. O adsorvente regenerado apresentou a mesma performance do adsorvente novo, ou seja, o sólido foi 100 % recuperado.

Poucos são os estudos de regeneração de zeólitas feitos pelo método de lavagem com solvente, mas, na literatura, há muitos estudos que utilizam a lavagem para regenerar sólidos que possuem baixa estabilidade térmica (HAN, LIN e ZHENG, 2014; FALLAH et al., 2015). Sintetizando as informações obtidas na literatura, pode-se afirmar que os solventes mais polares tendem a ter um melhor desempenho na dessorção de compostos mais polares (HAN, LIN e ZHENG, 2014; KORIAKIN, PONVEL e LEE, 2010), a dificuldade da regeneração está diretamente ligada ao tipo de ligação que há entre o adsorvato e o adsorvente (LIN et al., 2011; SUN et al., 2015), a afinidade solvente - adsorvente não pode ser muito maior do a afinidade adsorvato – adsorvente, pois prejudicaria a adsorção e nem muito menor, pois prejudicaria a dessorção (RUTHVEN, 1984).

Koriakin, Ponvel e Lee (2010) estudaram a regeneração de sílica mesoporosa modificada com a inserção de lítio saturada com compostos nitrogenados de um diesel comercial. Eles avaliaram dois solventes orgânicos, tolueno (apolar) e metil isobutilcetona (polar), e concluíram que o solvente polar foi mais eficiente na dessorção dos compostos nitrogenados do que o solvente apolar. Os autores realizaram, ainda, um estudo da influência da temperatura na regeneração e concluíram que o aumento da temperatura favorece a regeneração.

Lin et al. (2011) estudaram a adsorção e dessorção de tiofeno sobre NaY, AgY e CeY, Para a regeneração foi utilizado o solvente etanol em duas temperaturas 25 e 65°C.

A capacidade de regeneração dos adsorventes foi oposta a capacidade de adsorção, ou seja, o sólido que mais adsorveu foi também o que teve a menor regeneração. O material que apresentou maior regeneração foi a zeólita NaY seguida por AgY e por último a CeY. Os autores justificaram este comportamento pelo tipo de ligação que há entre os adsorventes e o sulfurado. Na NaY a adsorção ocorreu via a força de Van der Waal, no AgY via a complexação  $\pi$  e no CeY via a ligação direta (M-S), ou seja, quanto mais forte a ligação mais difícil é a regeneração do sólido. O aumento da temperatura de 25 para 65°C aumentou a taxa de dessorção para todos os sólidos e manteve a mesma ordem. No entanto, Sun et al, 2015, estudaram a regeneração das zeólitas NaY, NaY-0,09 (criação de mesoporos) e CeY (inserção de cério) saturadas com BT. A regeneração foi feita em duas etapas, primeiro encharcaram o sólido com tolueno e deixaram em descanso por 24 horas e em seguida o adsorvente foi seco a 120°C e calcinado em ar a 500°C por 4 horas. A zeólita NaY não apresentou regeneração adequada, mas os sólidos modificados NaY-0,09 e CeY conseguiram atingir 99,9 % de regeneração nos quatro primeiros ciclos para o estudo feito com diesel modelo. Ao usar o diesel comercial a regeneração da zeólita NaY-0,09 alcançou 87,3 % nos cinco primeiros ciclos.

## 1.6. Considerações finais sobre a revisão da literatura

A remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados das frações de petróleo é, tradicionalmente, realizada através dos processos de HDT (HDS e HDN). As unidades de HDT estão previstas para produzir diesel com aproximadamente 50 ppm de enxofre, no entanto, as legislações mais atuais, como as do Brasil, EUA e Europa, limitam o teor de enxofre neste combustível a menos de 15 ppm. Além disto, na indústria de produção de energia são necessários combustíveis livres de enxofre, pois traços deste elemento agem como veneno para os catalisadores das células combustíveis. E, ainda, os catalisadores de HDS são extremamente suscetíveis à perda de atividade causada pela adsorção de compostos nitrogenados. Por estes motivos, a preocupação com a redução destes compostos tem unido refinarias e centros de pesquisa em todo o mundo na busca por métodos alternativos e complementares ao HDT.

A adsorção se destaca como um dos processos alternativos mais promissores para complementar o HDT podendo ser utilizada tanto como um pré-tratamento das cargas de alimentação do HDT, removendo, principalmente, os compostos nitrogenados, quanto

como um polimento da corrente efluente do HDT, removendo os compostos sulfurados. Os maiores desafios da adsorção são o esclarecimento dos mecanismos de adsorção e o processo de regeneração.

As zeólitas apresentam propriedades primordiais para um adsorvente, como, elevada área específica, acidez controlável e capacidade de troca iônica. A inserção de metais lantanídeos favorece a remoção de compostos com heteroátomos através do mecanismo de ligação direta entre metal e o heteroátomo, tornando o sólido mais seletivo. Na literatura diversos trabalhos relatam a influência do cério nas propriedades das zeólitas, mas poucos investigaram o efeito do lantânio nestes sólidos.

A combinação do elevado teor de compostos refratários e o alto consumo do combustível nas cidades torna o diesel o maior responsável pela poluição urbana. A complexa composição deste combustível impossibilita a investigação e a compreensão dos mecanismos de adsorção pelos quais os compostos sulfurados e nitrogenados se adsorvem. Desta forma, muitos autores optam pela realização de estudos de adsorção através do uso de soluções modelo, as quais, normalmente, são compostas por um representante dos compostos nitrogenados, sulfurados, aromáticos e alifáticos presentes nas frações de petróleo.

A desnitração adsorptiva, em especial, o efeito de compostos aromáticos e/ou sulfurados na remoção dos compostos nitrogenados e vice-versa, é pouco estudada. Este desinteresse está relacionado com o baixo teor de compostos nitrogenados apresentado pelo petróleo árabe, que é comercializado em todo o mundo. No entanto, para o Brasil, um estudo abrangendo este assunto é importante, uma vez que o petróleo brasileiro apresenta um maior teor de nitrogênio do que o árabe.

A regeneração de zeólitas por lavagem com solventes utilizadas na dessulfurização e desnitração adsorptiva e o uso de modelos de isotermas para sistemas multicomponentes são lacunas encontradas na literatura. A maioria dos trabalhos utiliza modelos de isotermas monocomponente, em especial, Langmuir e Freundlich, para obter informações sobre a capacidade adsorptiva do adsorvente e a afinidade entre adsorvente e adsorvato. No entanto, na adsorção de um diesel comercial ocorre a competição entre os diversos componentes e os sítios de adsorção. Assim, é necessário desenvolver modelos de isotermas de adsorção para sistemas multicomponentes capazes de descrever a competição pelos sítios de adsorção.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

#### 2.1.1. Adsorventes

Devido às propriedades favoráveis à adsorção e os bons resultados da zeólita na remoção dos compostos mais eletronegativos, as zeólitas USY comercial, e a sua forma modificada com lantânio (LaUSY) foram selecionadas para o uso como adsorvente nos estudos da remoção de compostos com heteroátomos. A zeólita USY foi cedida pelo CENPES/PETROBRÁS. A modificação deste sólido foi realizada através da inserção de nitrato de lantânio,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, VETEC), via o método de impregnação ao ponto úmido, o que deu origem a zeólita LaUSY.

#### 2.1.2. Soluções modelos

As soluções modelo foram compostas pelos solventes, n-hexadecano (n-C16) (99 %, VETEC) ou tolueno (99,5 %, TEDIA), e por solutos representantes dos compostos sulfurados, dibenzotiofeno (DBT) (98 %, ALDRICH) ou 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) (97 %, ALFA AESAR), dos compostos nitrogenados, quinolina (QUI) (98 %, ALDRICH), e dos compostos aromáticos, metilnaftaleno (MN) (94 %, MERCK).

Neste trabalho, foram preparadas soluções com um único soluto, representando sistemas de adsorção sem competição e soluções binárias e ternárias de solutos, representando a competição entre os solutos pelos sítios de adsorção. As concentrações iniciais dos solutos variaram entre 1 e 135 mmol L<sup>-1</sup> e todas as soluções foram preparadas para conter uma massa total igual a 10 g. Com o intuito de minimizar a influência da concentração inicial na adsorção competitiva, tomou-se o cuidado de colocar os solutos em quantidades equimolares em todas as soluções.

## 2.2. Metodologia

### 2.2.1. Preparo do adsorvente LaUSY

A modificação da zeólita comercial foi realizada pelo método de impregnação ao ponto úmido. Antes da impregnação foi calculado o volume de poros da zeólita USY, para isto calcinou-se uma determinada quantidade da zeólita em mufla por 5 h a 550 °C (5 °C min<sup>-1</sup>), em seguida, adicionou-se gradativamente água sobre o sólido até ser observada umidade na superfície da zeólita.

A impregnação foi iniciada com a pesagem da zeólita USY que seria modificada, Em seguida, foi pesada a massa do nitrato de lantânio,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , necessária para obter uma zeólita modificada (LaUSY) com teor do metal igual a 5%, em massa. Num segundo passo, o sal pesado foi solubilizado em um volume de água deionizada equivalente ao volume de poros do material e, por fim, procedeu-se à impregnação.

A impregnação ao ponto úmido consistiu em adicionar, paulatinamente, o nitrato de lantânio solubilizado na zeólita USY, após cada adição é feito a mistura do sólido para obter uma homogeneidade na impregnação. Durante a impregnação, sempre que o sólido aparentou umidade em sua superfície foi levado a estufa por 20 minutos a 110 °C. Após a impregnação a zeólita LaUSY foi seca em estufa a 110 °C por 12 h e calcinada a 550 °C por 5 h (2,5 °C min<sup>-1</sup>) para decomposição do nitrato. Por fim, as zeólitas comercial (USY) e modificada (LaUSY) foram peneiradas, sendo selecionada para uso a fração com faixa em uma faixa granulométrica entre 45-150 µm.

## 2.2.2. Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados física, textural e quimicamente por técnicas como difratometria de raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), fisissorção de N<sub>2</sub>, espectroscopia na região do infravermelho médio com adsorção de piridina (DRIFTS) e dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>).

### 2.2.2.1. Propriedades cristalinas

A técnica da difratometria de raios X é utilizada para investigar as diferentes fases cristalinas presentes em um sólido. De acordo com as fases encontradas é possível identificar as estruturas presentes nas amostras analisadas.

A partir da comparação entre os difratogramas das zeólitas comercial e modificada será possível concluir se há alguma mudança estrutural no sólido após o processo de impregnação.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro (Rigaku) modelo Miniflex II com monocromador e radiação de Cu (CuK $\alpha$ ;  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com passo de 0,05° e tempo de contagem de 2 s passo<sup>-1</sup>.

### 2.2.2.2. Propriedades texturais

A fisissorção de N<sub>2</sub> é utilizada para a caracterização textural de sólidos, ou seja, as propriedades como área específica, volume e diâmetro de poros dos adsorventes são obtidas através das medições da adsorção e dessorção física do N<sub>2</sub>. A área específica foi obtida utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller), a área e volume de microporos foram calculados pelo método t-plot (equação de Harkins & Jura) e a área, volume e distribuição de mesoporos foram obtidos pelo método BJH (Barrett, Joyner e Hallenda).

A metodologia experimental consiste em um pré-tratamento das amostras, realizado a 300 °C sob vácuo  $5 \times 10^{-3}$  torr por um período de 12 h e, em seguida, inicia-se a adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C em um equipamento ASAP (Micromeritics) modelo 2020.

#### 2.2.2.3. Composição química

A determinação da composição química dos adsorventes estudados foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X. As medidas foram realizadas em um espectrômetro (Rigaku) modelo Supermini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio (Pd) e controlado através do *software* ZSX. Para a análise foram preparados pastilhas com cerca de 2,0 g, dos quais, aproximadamente, 0,5 g são da amostra analisada e 1,5 g de ácido bórico.

#### 2.2.2.4. Propriedades ácidas

##### 2.2.2.4.1. Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS)

A técnica de espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho médio com *transformada de Fourier* (DRIFTS) é utilizada para avaliar a acidez e as estruturas presentes no adsorvente. A distinção entre os sítios ácidos de Lewis e Brønsted é obtida através da adsorção de moléculas sonda, como a piridina, e a observação das bandas que aparecem na região entre 1600 e 1400 cm<sup>-1</sup> dos espectros de infravermelho. A identificação dos grupos hidroxilas superficiais é obtida através das análises dos estiramentos vibracionais fundamentais das hidroxilas (OH) observados a região entre 3800 e 3200 cm<sup>-1</sup>.

Num procedimento típico, a amostra foi seca em mufla usando dois patamares, 150 °C (1 h) e 550 °C (5 h), e um arrefecimento a 150 °C. A amostra seca foi colocada no suporte e tratada a 150 °C sob vácuo durante 1 h e depois aquecida a 500 °C por 3 h utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Após o tratamento térmico, a amostra foi resfriada até 150 °C e exposta a uma corrente de piridina/He (30 mL min<sup>-1</sup>) durante 15 min. Esta mistura de gás foi produzida passando uma corrente de He por um saturador contendo piridina a 0 °C (pressão parcial de piridina = 4 Torr). Em seguida, a amostra foi submetida a vácuo durante 1 h a temperaturas crescentes (150, 250, 350 °C). Os espectros foram adquiridos com um espectrômetro FTIR (PerkinElmer) modelo Spectrum 100, equipado com um detector DTGS e uma câmara de alta temperatura (Harrick) com janelas fluoreto de cálcio usando uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 2.2.2.4.2. Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>)

A técnica dessorção de amônia a temperatura programada é utilizada para detectar a densidade dos sítios ácidos e a distribuição da força destes sítios. A densidade dos sítios ácidos está relacionada à quantidade de amônia quimicamente adsorvida a 150 °C, calculada pela diferença entre a quantidade total adsorvida e a quantidade fisicamente adsorvida. A força dos sítios ácidos foi determinada usando a temperatura de cada pico observado no perfil de dessorção.

A amostra foi tratada *in situ* a 550 °C por 5 h, sob um fluxo de He (30 mL min<sup>-1</sup>) com uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Após a secagem, o adsorvente foi arrefecido até 150 °C e tratado com uma mistura de 2,91% de NH<sub>3</sub> em He (30 mL min<sup>-1</sup>) para medir a quantidade de amônia fisissorvida e quimissorvida. As moléculas fisissorvidas foram removidas sob He (30 mL min<sup>-1</sup>) à mesma temperatura. Em seguida, os adsorventes foram expostos mais uma vez à mistura gasosa de NH<sub>3</sub>/He (30 mL min<sup>-1</sup>), permitindo a determinação da quantidade de amônia fisissorvida. Posteriormente, uma corrente de 30 mL min<sup>-1</sup> de He foi alimentada no reator para que a amônia fisissorvida fosse novamente dessorvida. E, por fim, os perfis de dessorção da amônia quimissorvida foram obtidos pelo aquecimento da amostra de 150 a 500 °C sob He (30 mL min<sup>-1</sup>), usando uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### 2.2.3. Obtenção das isothermas de adsorção em sistema batelada

A obtenção das isothermas de equilíbrio se deu a partir de experimentos feitos em batelada simples, em banho termoestatizado de agitação orbital, devidamente calibrado. O experimento consiste em colocar em contato uma quantidade fixa (10 g) de solução de diesel modelo com uma massa fixa de adsorvente seco (0,5 g) em um erlenmeyer de 50 ml. Assim a proporção de massa de adsorvente para massa de solução foi de 1:20.

O processo de adsorção foi dividido em três etapas, são elas: a secagem, o “molhamento” e a adsorção. A secagem do adsorvente foi realizada em mufla, a 550 °C, com uma rampa de 5 °C min<sup>-1</sup> durante 5 h. O sólido seco é posto em um dessecador com sílica para resfriar sob vácuo. A etapa do molhamento foi desenvolvida por Silva Jr (2007) e consiste em manter o conjunto adsorvente + solução modelo a 40 °C por 40 minutos, após este tempo eleva-se a temperatura para 70 °C, permanecendo nesta temperatura por mais 40 min e, por fim, retorna-se a 40 °C. A variação da temperatura de 40 para 70 °C diminui a viscosidade da solução, o que pode facilitar a difusão das substâncias adsorvíveis no interior do sólido. Após a estabilização do retorno da temperatura para 40 °C, inicia-se a terceira etapa, a adsorção, que consiste em manter o conjunto solução modelo + adsorvente por 7 h nesta temperatura. Vale ressaltar que tanto a etapa do molhamento quanto a da adsorção são feitas sob agitação de 120 rotações por minutos (rpm), esta velocidade foi devidamente otimizada para garantir a ausência dos efeitos da má dispersão do sólido na solução. O tempo de adsorção de 7 h garante o equilíbrio cinético entre a fase fluida e a fase adsorvida (DETONI et al., 2014). Os equipamentos utilizados no procedimento da adsorção foram balança analítica (Sartorius) modelo TE-214S, mufla (EDF) modelo P – 3000 – 3P e banho Dubnoff (Quimis) microprocessado cujo modelo é Q226M2.

Após cada ensaio da adsorção, todos erlenmeyers foram retirados do banho e esperou-se 15 minutos para decantação do sólido e resfriamento da suspensão até a temperatura ambiente (25 °C). Em seguida, a solução do erlenmeyer foi cuidadosamente vertida para um becker, aproximadamente, 5 ml desta solução foi filtrada com o auxílio de uma seringa acoplada a um filtro com membrana do tipo PVDF (fluoreto de polivinilideno) e tamanho de poro 0,45 µm da Filtrilo ou da Millex. As soluções filtradas

foram armazenadas em frascos de vidro âmbar para posteriormente serem analisadas na cromatografia em fase gasosa.

Tanto a adsorção quanto a avaliação do solvente de regeneração seguiram os procedimentos descritos acima. Sendo que na adsorção foi usado o solvente n-hexadecano e no teste do solvente de regeneração foi usado o tolueno.

#### 2.2.4. Tratamento de dados

A quantificação dos solutos remanescentes nas soluções filtradas,  $C_e$ , foi calculada através das curvas de calibração (APÊNDICE A) produzidas para cada sistema estudado (adsorção com ou sem competição e em n-C16 ou tolueno). As análises foram realizadas no cromatógrafo (Agilent) modelo 7890 dotado de detector de ionização por chama (FID) e coluna HP-5 (30 m x 320  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$ ). As temperaturas do injetor e do detector foram iguais a 300  $^{\circ}\text{C}$ , sendo empregada a seguinte programação de temperatura para o forno: de 100 a 200  $^{\circ}\text{C}$  usando uma taxa de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , de 200 a 250  $^{\circ}\text{C}$  usando uma taxa de 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e permanência em 250  $^{\circ}\text{C}$  por 5 min. Já a quantidade adsorvida sobre os adsorventes ( $q_e$ , em  $\text{mmol g}^{-1}$ ) foi calculada segundo a equação 11.

$$q_e = \frac{M(C_0 - C_e)}{m} \quad (11)$$

onde,  $M$  é a massa da solução (g),  $m$  é a massa do adsorvente seco (g) e  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações iniciais e de equilíbrio do enxofre, do nitrogênio e/ou do composto aromático (MN), em  $\text{mmol L}^{-1}$ .

#### 2.2.5. Modelos de isotermas de adsorção

Quatro modelos de isotermas de adsorção para sistemas monocomponente foram selecionados na literatura para descrever a relação entre as quantidades adsorvidas ( $q_e$ ) e em solução ( $C_e$ ) em equilíbrio das isotermas sem competição e auxiliar nos estudos dos mecanismos de adsorção existente entre o adsorvato e adsorvente. Estes modelos são representados pelas seguintes equações:

**Langmuir:**

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

**Freundlich:**

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

**Langmuir-Freundlich:**

$$q_e = q_m \frac{K_{LF} C_e^{nLF}}{1 + K_{LF} C_e^{nLF}} \quad (5)$$

**Redlich-Peterson:**

$$q_e = \frac{K_a C_e}{1 + K_b C_e^{nR}} \quad (6)$$

Já para a descrição dos sistemas onde houve competição foram selecionados quatro modelos de isotermas de adsorção para sistemas multicomponentes. Neste trabalho foi avaliado somente os sistemas das soluções binárias de solutos. Os modelos avaliados foram o de Langmuir não modificado, Langmuir competitivo, Langmuir não competitivo e Langmuir parcialmente competitivo. Estes modelos para sistemas binários são representados pelas seguintes equações:

**Langmuir Não Modificado:**

$$q_j = \frac{q_{m,j} K_{L,j} C_{e,j}}{1 + \sum_{j=1}^2 K_{L,j} C_{e,j}}, \text{ para } j=1,2. \quad (7)$$

**Langmuir Competitivo:**

$$q_j = q_m \frac{K_{L,j} C_{e,j}}{1 + \sum_{j=1}^2 K_{L,j} C_{e,j}}, \text{ para } j = 1, 2 \quad (8)$$

**Langmuir Não Competitivo:**

$$q_j = q_m \frac{K_{L,j} C_{e,j} + K_{L,ji} C_{e,i} C_{e,j}}{1 + K_{L,j} C_{e,j} + K_{L,i} C_{e,i} + K_{L,ji} C_{e,j} C_{e,i}}, \text{ para } i, j = 1,2, \text{ sendo } i \neq j. \quad (9)$$

**Langmuir Parcialmente Competitivo:**

$$q_j = q_m \frac{(K_{L,j} + K_{L,j} K_{L,ji} C_{e,i}) C_{e,j}}{1 + K_{L,j} C_{e,j} + K_{L,i} C_{e,i} + (K_{L,j} K_{L,ji} + K_{L,i} K_{L,ij}) C_{e,j} C_{e,i}}, \text{ para } i, j = 1, 2, \text{ sendo } i \neq j. \quad (10)$$

Além disto, foi desenvolvido para este trabalho um modelo de isotermas de adsorção para sistemas multicomponentes, baseado no modelo de Langmuir, denominado de “Langmuir Sítios”. O modelo considera que o adsorvente tem diferentes tipos de sítios e que cada sítio se comportará de forma distinta frente a cada substância adsorvível. Como pode ser visto na Equação 12, o modelo é composto pela soma de duas parcelas, a primeira representa os sítios que adsorvem mais de um composto, considerando a adsorção competitiva, e a segunda considera os sítios que adsorvem exclusivamente uma das substâncias, ou seja, adsorção sem competição pelos sítios de adsorção. O desenvolvimento deste modelo está apresentado no APÊNDICE B.

$$q_j = q_m \left( \frac{(1-\alpha_j-\alpha_i)K_{L,j}C_{e,j}}{1+K_{L,j}C_{e,j}+K_{L,i}C_{e,i}} + \frac{\alpha_j K_{L,j}C_{e,j}}{1+K_{L,j}C_{e,j}} \right), \text{ para } i, j = 1, 2, \text{ sendo } i \neq j. \quad (12)$$

onde,  $\alpha_j$  e  $\alpha_i$  são parâmetros adimensionais e representam as frações de sítios que adsorvem especificamente os compostos  $j$  e  $i$ , respectivamente;  $K_{L,j}$  representa a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente;  $q_j$  e  $C_{e,j}$  são as concentrações de equilíbrio do composto  $j$  no adsorvente e em solução, respectivamente;  $q_m$  é a quantidade máxima adsorvida no adsorvente.

Os parâmetros ajustados dos modelos citados acima foram obtidos via método não linear através do uso de um programa computacional desenvolvido no *software* SCILAB pelo grupo do Professor Dr. André Luiz Hemerly Costa. O procedimento adotado para a estimação dos parâmetros dos modelos de isotermas consiste na minimização da função objetivo, soma dos quadrados dos erros (SQE) (Equação 13). O método numérico empregado na resolução do problema da estimação dos parâmetros foi o método simplex de otimização não linear.

$$\min \sum_i \sum_k [q_{e,i,k}^{\text{calc}}(C_{e,i,k}) - q_{e,i,k}^{\text{exp}}]^2 \quad (13)$$

onde  $q_e^{\text{calc}}(C_e)$  corresponde à quantidade adsorvida calculada pelo modelo avaliado na concentração de equilíbrio  $C_e$  (dado experimental) e  $q^{\text{exp}}$  é a quantidade adsorvida obtida experimentalmente. O índice  $i$  representa os solutos e o  $k$  identifica o ponto experimental. A quantidade adsorvida está expressa em  $\text{mmol g}^{-1}$  e a concentração de equilíbrio em  $\text{mmol L}^{-1}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo inicia-se com a apresentação dos resultados das caracterizações das zeólitas comercial (USY) e modificada (LaUSY) visando compreender o efeito que a inserção de espécies de lantânio tem na estrutura e nas propriedades do adsorvente. Em seguida serão apresentados os resultados das isotermas de equilíbrio de adsorção sem competição (soluto único em solução) e com competição (soluções binárias e ternárias de solutos) junto com as discussões da influência do metal na remoção dos compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos. O estudo continua com o sólido que apresentou maior seletividade para a remoção das substâncias que contêm heteroátomos quando em presença do aromático, investigando a adsorção de diferentes compostos sulfurados e o comportamento do adsorvente frente a estes compostos. Além disto, foi avaliado o uso do tolueno como solvente de regeneração. Por fim, a predição dos modelos de isotermas de adsorção para sistemas monocomponente e multicomponentes será apresentada junto com a discussão dos parâmetros ajustados e a investigação dos mecanismos de adsorção.

#### 3.1. Caracterização dos adsorventes

##### 3.1.1. Propriedades cristalinas

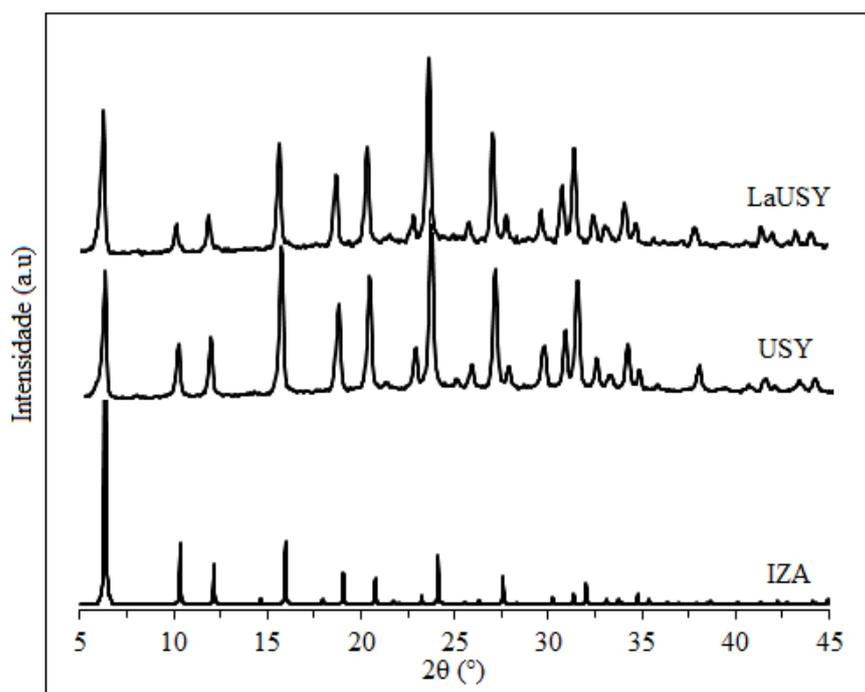
A estrutura cristalina das zeólitas USY e LaUSY foi avaliada com o intuito de verificar se a introdução de espécies de lantânio afetou a estrutura do adsorvente. Os difratogramas de raios X das zeólitas estão ilustrados na Figura 9.

Ambas as amostras apresentaram os picos característicos das zeólitas com topologia faujasita (FAU) de acordo com o banco de dados disponível na *International Zeolite Association* (IZA, 2018)

Comparando os difratogramas das zeólitas USY e LaUSY observa-se a diminuição da intensidade dos picos e a ausência de picos associados às espécies de lantânio no difratograma da zeólita LaUSY. A diminuição da intensidade dos picos pode ser atribuída a adição das espécies de lantânio ao adsorvente que pode ter causado

pequenos defeitos na estrutura (LEE e VALLA, 2017; YI et al., 2014) ou a absorção de parte dos raios X pelo lantânio (QIU et al., 2017). Já a ausência de picos característicos das espécies de lantânio indica que o mesmo está bem disperso sobre o adsorvente (DETONI et al., 2014; SUBHAN et al., 2012, QIU et al., 2017), visto que o método de impregnação das espécies de lantânio empregado garante a sua presença na amostra impregnada.

Figura 9 – Difratomogramas de raios X das zeólitas USY e LaUSY

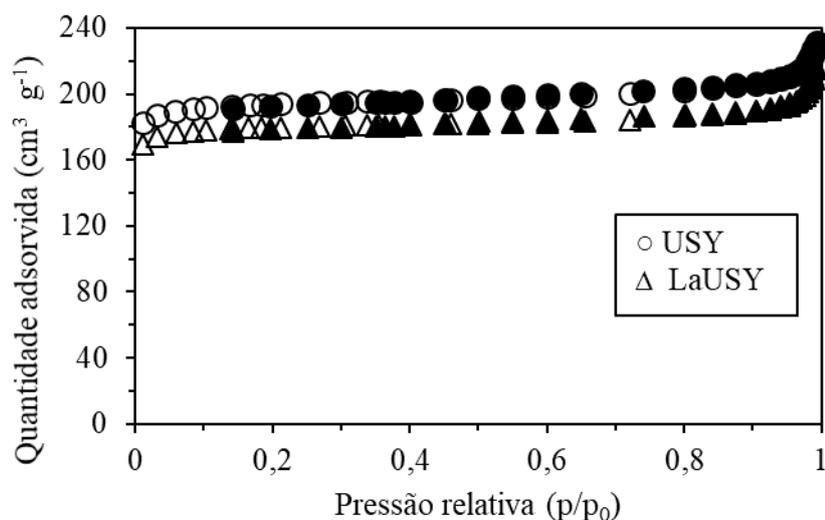


Fonte: A autora, 2017.

### 3.1.2. Propriedades texturais

As isotermas de adsorção de  $N_2$  das zeólitas USY e LaUSY estão apresentadas na Figura 10. Observa-se que os materiais apresentaram perfil de isoterma do tipo I, segundo a classificação da IUPAC, que é característico para materiais essencialmente microporosos. A ausência de histerese na dessorção de  $N_2$  confirma que os sólidos não têm mesoporos em sua estrutura (THOMMES, 2015).

Figura 10 – Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> das zeólitas USY e LaUSY

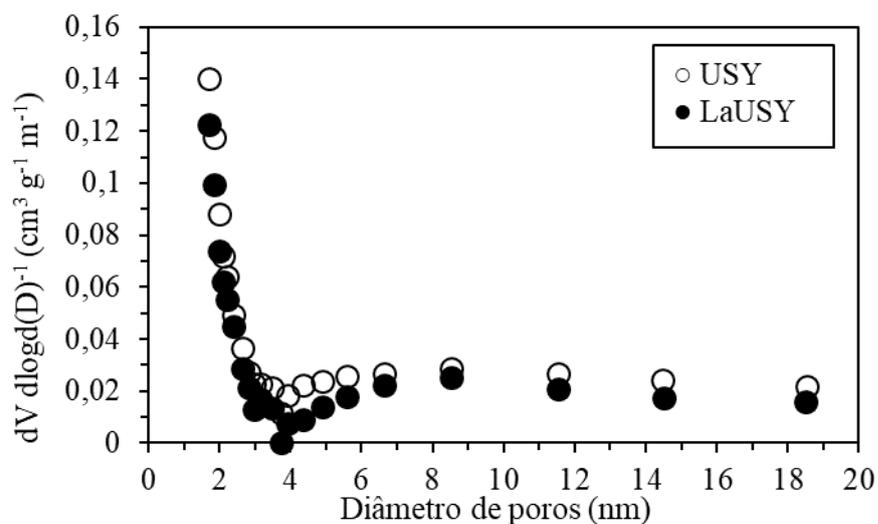


Legenda: ○USY e △ LaUSY. Os símbolos preenchidos foram obtidos na dessorção e os vazios na adsorção do N<sub>2</sub>.

Fonte: A autora, 2017.

A Figura 11 mostra que as zeólitas USY e LaUSY apresentaram a mesma distribuição do tamanho de poros. De acordo com o formato da curva mostrado na Figura 11, conclui-se que não há a presença significativa de mesoporos (diâmetro entre 2,0 e 50 nm). Além disso o crescimento assintótico em 1,9 nm, confirma que a maior parte do volume de poros dos materiais está relacionada à presença de microporos (THOMMES, 2015).

Figura 11 - Distribuição do tamanho de poros das zeólitas USY e LaUSY



Legenda: Os símbolos preenchidos e vazios representam os sólidos LaUSY USY, respectivamente.

Fonte: A autora, 2017.

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise textural dos adsorventes estudados. Observa-se uma diminuição na área específica e no volume de microporos para o adsorvente LaUSY que pode estar associada ao bloqueio dos microporos ocasionado após a impregnação com espécies de lantânio como observado por Detoni et al. (2014).

Tabela 3 – Análise textural dos adsorventes USY e LaUSY

Adsorventes	Área específica <sup>(a)</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de microporos <sup>(b)</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de mesoporos <sup>(c)</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
USY	643	0,29	0,07
LaUSY	596	0,27	0,06

Legenda: (a) BET; (b) t-plot; (c) método BJH.

Fonte: A autora, 2017.

### 3.1.3. Composição química

A composição química dos adsorventes foi determinada utilizando-se a espectroscopia de fluorescência de raios X (Tabela 4). Através desta análise foi possível obter o valor da razão sílica/alumina (SAR) das zeólitas USY e LaUSY, SAR  $\approx$  5,5, e confirmar que o teor mássico de óxido de lantânio impregnado na zeólita LaUSY foi de 7%, próximo ao valor esperado.

Tabela 4 - Composição Química das zeólitas USY e LaUSY

Adsorvente	Composição Mássica (%)				
	Na <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SAR
USY	4,53	-	22,70	72,77	5,45
LaUSY	0,01	8,29	21,33	70,37	5,61

Fonte: A autora, 2017

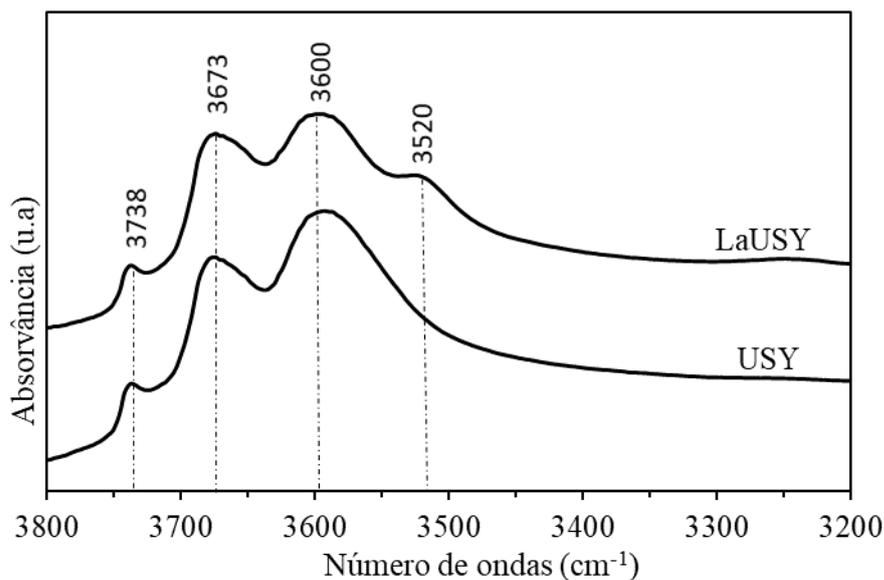
### 3.1.4. Propriedades ácidas

#### 3.1.4.1. Espectroscopia por reflectância difusa na região de infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS)

Os espectros das zeólitas tipo faujasita na região vibracional das hidroxilas (3200 – 3800  $\text{cm}^{-1}$ ) podem apresentar até cinco bandas, observadas em torno de 3560, 3600, 3620, 3670 e 3740  $\text{cm}^{-1}$  (MENEZES et al., 2001; AGUDELO et al., 2015). As bandas em 3560 e 3620  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às hidroxilas associadas aos sítios ácidos de Brønsted localizados nas cavidades sodalita e nas supercavidades, respectivamente. A banda em 3740  $\text{cm}^{-1}$  foi associada aos grupos silanóis (Si-OH) e as bandas em torno de 3670  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas as hidroxilas ligadas a átomos de alumínio das espécies extrarrede (ALER). Já, a banda em 3600  $\text{cm}^{-1}$  está associada aos sítios ácidos de Brønsted coordenados com espécies de ALER localizados nas supercavidades ou às espécies de alumínio extrarrede deficientes de elétrons (NUNTANG et al., 2008). Os espectros de infravermelhos de zeólitas Y modificadas pela introdução de cátions da família dos lantanídeos apresentam bandas que variam entre 3530 a 3498  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas foram atribuídas aos grupos hidroxilas que interagem com os cátions lantanídeos localizados na cavidade sodalita (QIU et al, 2017; SOUSA-AGUIAR et al., 1998).

Os espectros de infravermelho na região de estiramentos vibracionais fundamentais dos grupos hidroxilas, região de 3200 – 3800  $\text{cm}^{-1}$ , das zeólitas USY e LaUSY encontram-se na Figura 12. No espectro obtido para a zeólita USY foram observadas três bandas características das zeólitas do tipo faujasista, são elas: 3738  $\text{cm}^{-1}$  relacionada aos grupos silanóis, 3673  $\text{cm}^{-1}$  relacionada as espécies de ALER e 3600  $\text{cm}^{-1}$ , banda mais intensa e larga que pode estar relacionada tanto com os grupos OH ligados aos sítios ácidos de Brønsted coordenados com espécies de ALER localizados nas supercavidades quanto com as espécies de alumínio extrarrede deficientes de elétrons. Após a inserção de espécies de lantânio surgiu uma nova banda em 3520  $\text{cm}^{-1}$ , que foi atribuída à interação entre as hidroxilas e as espécies de lantânio presentes na zeólita.

Figura 12 – Espectros de infravermelho na região das hidroxilas para as zeólitas USY e LaUSY.



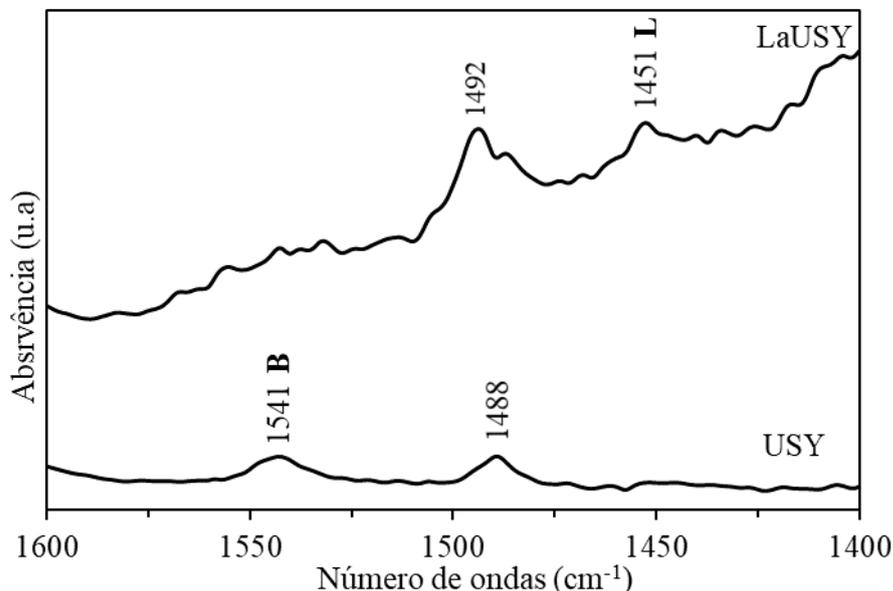
Fonte: A autora, 2017.

A presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis pode ser identificada usando-se a adsorção de piridina acompanhada pela espectroscopia por reflectância difusa na região de infravermelho médio com transformada de Fourier. As bandas em 1540 e 1490  $\text{cm}^{-1}$  se devem aos íons piridínio ( $\text{PyH}^+$ ) quimicamente adsorvidos nos sítios ácidos de Brønsted, enquanto as bandas em 1490 e 1450  $\text{cm}^{-1}$  indica a coordenação da piridina com os sítios ácidos de Lewis ( $\text{PyL}$ ). Como pode ser visto, a banda 1490  $\text{cm}^{-1}$  é comum aos dois tipos de sítios ácidos. Assim as bandas a 1450  $\text{cm}^{-1}$  e a 1540  $\text{cm}^{-1}$  são usualmente utilizadas para identificação qualitativa e quantitativa dos sítios de Lewis e de Brønsted (VÉDRINE, 1990). As zeólitas Y modificadas com a inserção de íon de terras raras podem apresentar uma banda em 1445  $\text{cm}^{-1}$  característica da coordenação entre as moléculas da piridina e os cátions da família dos lantanídeos (QIU et al, 2017).

Os espectros de infravermelho obtidos após a adsorção de piridina, na região de 1600 – 1400  $\text{cm}^{-1}$ , das zeólitas USY e LaUSY estão apresentados na Figura 13. O espectro da zeólita USY apresenta uma banda na região de 1541  $\text{cm}^{-1}$ , associada aos sítios de Brønsted e outra em 1490  $\text{cm}^{-1}$ , que resulta da sobreposição de bandas associadas aos dois tipos de sítios. A ausência da banda na região de 1450  $\text{cm}^{-1}$  indica que este sólido não apresenta sítios ácidos de Lewis. Após a impregnação da zeólita USY com espécies de lantânio (zeólita LaUSY) foi observada a ausência da banda a 1541  $\text{cm}^{-1}$  associada aos sítios de Brønsted e o surgimento das bandas associadas aos sítios de Lewis (1451  $\text{cm}^{-1}$ ).

Nota-se, ainda, a banda em torno da região de  $1490\text{ cm}^{-1}$ , que resulta da sobreposição de bandas associadas aos dois tipos de sítios ácidos.

Figura 13 – Espectros de infravermelho após adsorção de piridina para as zeólitas USY e LaUSY



Fonte: A autora, 2017.

Diferente dos resultados obtidos neste trabalho, Shi et al. (2012 e 2013) relataram que a inserção de íons metálicos da família dos lantanídeos ( $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ ) na zeólita NaY provocou a diminuição dos sítios de Lewis e o surgimento dos sítios de Brønsted. Yi et al. (2014) também concluíram que a inserção de  $\text{Ce}^{4+}$  provocou um aumento da densidade de sítios de Brønsted, mas não observaram uma diminuição dos sítios de Lewis, pelo contrário, houve um ligeiro aumento. Vale ressaltar que os três trabalhos citados utilizaram um método de inserção das espécies de lantanídeos na zeólita (troca iônica) diferente neste trabalho (impregnação ao ponto úmido).

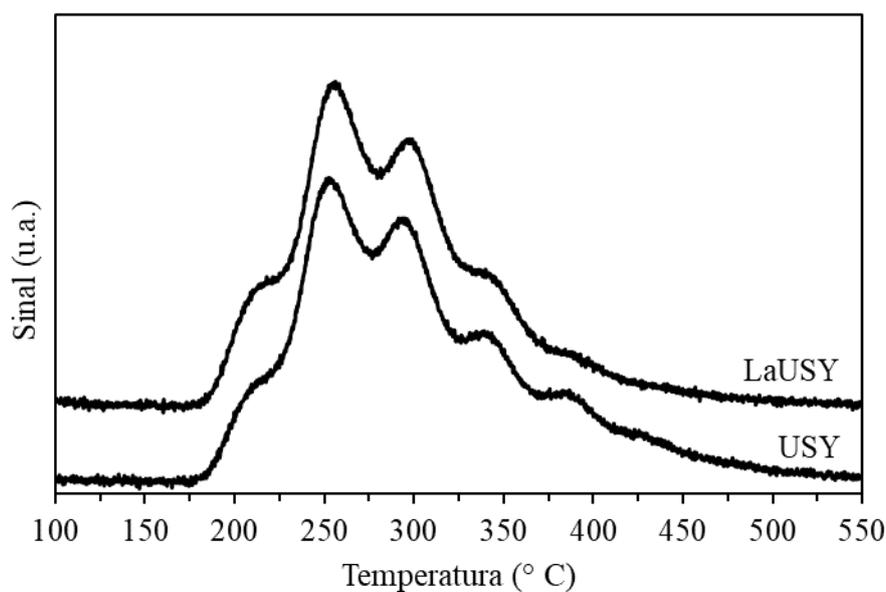
#### 3.1.4.2. Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>)

A acidez dos adsorventes foi também avaliada através da dessorção de amônia a temperatura programada. Os resultados desta técnica são discutidos através da comparação entre os perfis de dessorção de  $\text{NH}_3$  para os adsorventes USY e LaUSY que encontram-se na Figura 14. Nota-se que os perfis são semelhantes, indicando que a adição

do lantânio não causou diferença significativa nas características ácidas dos adsorventes. A quantificação dos sítios ácidos indicou que a introdução das espécies de lantânio gerou um pequeno aumento na densidade de sítios ácidos, zeólita USY ( $372 \mu\text{mol de NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) < zeólita LaUSY ( $401 \mu\text{mol de NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Subhan et al. (2012) trabalhando com a sílica MCM-41 impregnada com 5 % de La, também chegou a esta mesma conclusão.

Zhang et al. (2012) estudaram as propriedades ácidas de uma zeólita USY calcinada a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  e associaram a dessorção de  $\text{NH}_3$  entre  $250$  e  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  a sítios ácidos de força moderada, enquanto que os sítios ácidos fortes estão relacionados com as dessorções acima de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sendo assim, segundo os perfis obtidos neste trabalho tanto a zeólita USY quanto a zeólita LaUSY apresentam uma predominância dos sítios ácidos de força moderada.

Figura 14 – Perfis DTP- $\text{NH}_3$  das zeólitas USY e LaUSY



Fonte: A autora, 2017.

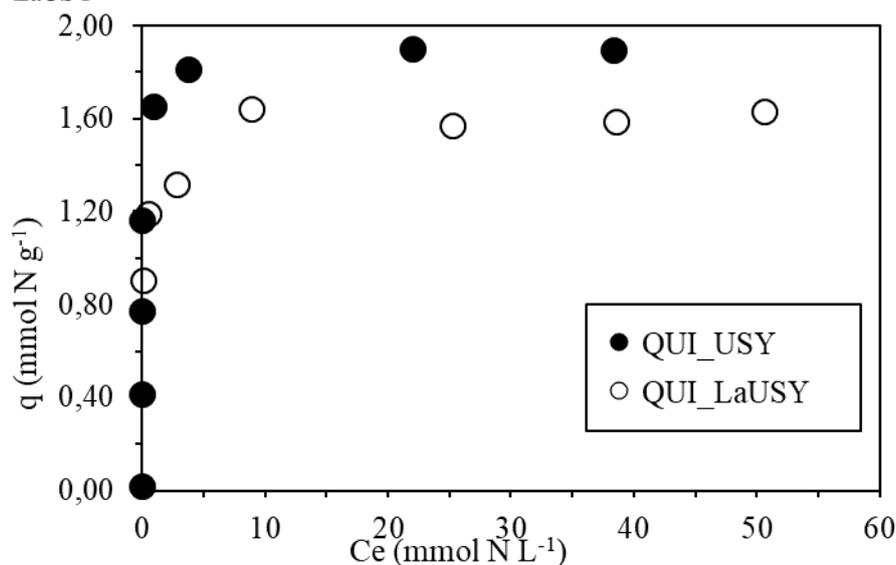
### 3.2. Influência do metal na remoção de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos

#### 3.2.1. Isotermas de soluto único (monocomponente)

Nas Figuras 15 a 17 encontram-se os resultados das isotermas de adsorção de QUI, DBT e MN sobre os adsorventes USY e LaUSY em n-C16, a 40 °C. As Tabelas 9 a 14 (APÊNDICE C) apresentam os dados de equilíbrio destas isotermas ( $C_e$  e  $q_e$ ) e a concentração inicial dos solutos.

Na Figura 15 encontram-se as isotermas de remoção de QUI sobre os adsorventes USY e LaUSY. Nota-se que estas isotermas apresentam perfis similares para a remoção da quinolina. Segundo a classificação de Giles et al. (1960), as isotermas de adsorção da QUI são do tipo H2, isoterma de alta afinidade, que é um caso especial da isoterma do tipo Langmuir quando o sólido tem grande afinidade com a substância adsortiva. De acordo com a classificação de McCabe, Smith e Harriot (1993), as isotermas de quinolina sobre os adsorventes investigados indicam adsorção extremamente favorável. Desta forma, pode-se afirmar que a quinolina apresenta uma grande afinidade com as zeólitas USY e LaUSY.

Figura 15 – Isotermas de adsorção de quinolina, em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY



Legenda: Isotermas de adsorção da QUI obtidas com os adsorventes (●) USY e (○) LaUSY.  
Fonte: A autora, 2017.

A análise da Figura 15 mostra uma estabilização nas quantidades adsorvidas do composto nitrogenado, indicando que a capacidade máxima de adsorção ( $Q_N$ ) dos adsorventes foi alcançada. Para as zeólitas USY e LaUSY, os valores de  $Q_N$  são, aproximadamente, 1,90 e 1,60 mmol N · g<sup>-1</sup> de adsorvente, respectivamente. A adição das espécies de lantânio gerou uma queda na capacidade adsortiva de aproximadamente 16 %.

Como apresentado durante a caracterização textural, a inserção do lantânio causou o bloqueio parcial dos poros e alterou o tipo dos sítios ácidos presentes nos adsorventes. Enquanto que na zeólita USY há um predomínio dos sítios ácidos de Brønsted na zeólita LaUSY há um predomínio dos sítios de Lewis. Estas alterações podem ter gerado a queda na capacidade adsortiva, pois o bloqueio impede o acesso de moléculas de quinolina a poros que conteriam sítios disponíveis para a adsorção e, segundo a literatura, os sítios de Brønsted têm um importante papel na adsorção dos compostos com heteroátomos sobre as zeólitas Y (SHI et al. 2012 e 2013; SILVA Jr, 2011). Detoni et al. (2014) também observaram uma pequena queda da capacidade adsortiva do adsorvente impregnado com espécies de lantânio, enquanto Thomas et al. (2010) relataram uma queda na capacidade da zeólita NaY em remover QUI após a modificação com a inserção de Ni e Cs, via troca iônica.

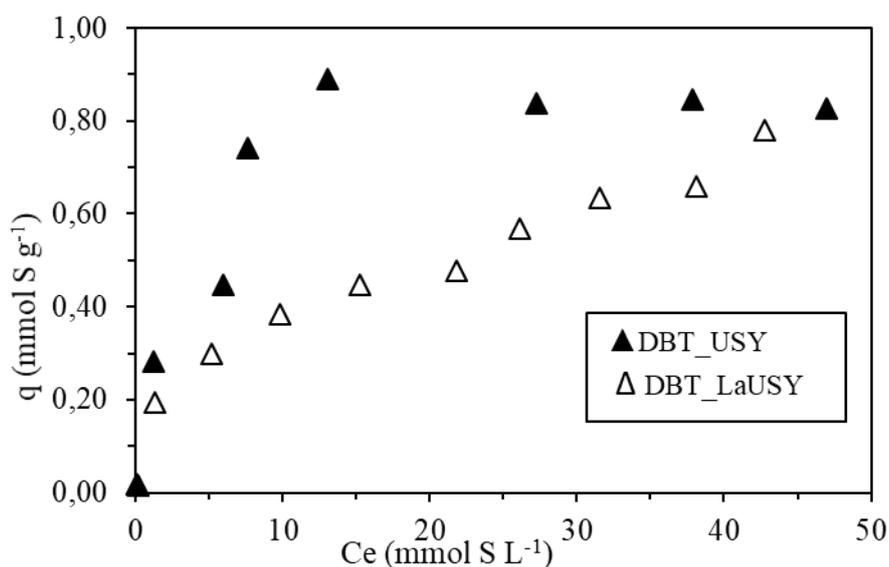
Silva Jr (2007) investigou o uso dos adsorventes USY, argila TCO, alumina CCI e sílica alumina (SIRAL 40) na remoção adsortiva de compostos nitrogenados do diesel nas mesmas condições operacionais deste trabalho e concluiu que a zeólita USY ( $q_N = 2,1$  mmol de N g<sup>-1</sup>) foi o sólido que apresentou a melhor performance para a remoção da quinolina, seus resultados foram similares aos encontrados neste trabalho ( $q_N = 1,9$  mmol de N g<sup>-1</sup>).

Alguns mecanismos de adsorção da quinolina sobre os sítios ácidos das zeólitas são apresentados na literatura, por exemplo, a ligação pelo par de elétrons livres do átomo de nitrogênio e a complexação  $\pi$  através do anel aromático (SOTELO, UGUINA e ÁGUEDA, 2002; HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2004; NG et al., 2005).

A Figura 16 apresenta as isotermas de remoção de DBT obtidas com os adsorventes USY e LaUSY. Nas Tabelas 11 e 12 (APÊNDICE C) encontram-se os dados de equilíbrio destas isotermas ( $C_e$  e  $q_e$ ) e a concentração inicial dos solutos ( $C_0$ ). Observa-se uma diferença no perfil destas isotermas provocada pela adição das espécies de lantânio à estrutura zeolítica.

Pela classificação de Giles et al. (1960), a isoterma de adsorção do DBT sobre o adsorvente USY é do tipo L2, isoterma de Langmuir, o modelo mais comum de isoterma líquido – sólido e é caracterizada por uma curva assintótica, cujo valor máximo é chamado de capacidade máxima de adsorção. Já a isoterma de adsorção do DBT sobre o adsorvente LaUSY assemelha-se às isotermas do tipo L1, que é caracterizado pela não saturação da superfície, representada pela não formação de platô (monocamada) ou de inflexões (multicamadas). Pelo formato das curvas ainda pode-se dizer que a adsorção do DBT sobre o adsorvente USY é extremamente favorável, enquanto que a adsorção de DBT sobre o adsorvente LaUSY é só favorável (McCABE, SMITH e HARRIOT, 1993).

Figura 16 – Isotermas de adsorção do dibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY



Legenda: Isotermas de adsorção do DBT obtidas com os adsorventes (▲) USY e (△) LaUSY.

Fonte: A autora, 2017.

Nuntang et al. (2008) relataram a formação de monocamada sobre a zeólita (HUSY) e de multicamadas sobre a zeólita NaY nas isotermas de adsorção de BT e DBT, indicando que a interação da zeólita na forma protônica com estes compostos sulfurados é mais forte do que na forma sódica (NaY). Já o tiofeno formou uma monocamada sobre as duas zeólitas (NaY e HUSY), indicando que este composto interage mais fortemente com as zeólitas do que seus derivados (BT e DBT).

Ainda segundo a Figura 16, nota-se uma estabilização na quantidade adsorvida de DBT sobre o adsorvente USY, o que indica que a capacidade máxima de adsorção do sólido foi alcançada,  $Q_{S(DBT)} = 0,85$  mmol de S g<sup>-1</sup>. Já para o adsorvente LaUSY, a

estabilização não foi alcançada e o perfil da isoterma sugere que em concentrações maiores haverá uma quantidade adsorvida maior que o obtido na isoterma sobre o adsorvente USY. A quantidade máxima do composto sulfurado adsorvido sobre o adsorvente LaUSY, dentro da faixa de concentração estudada, foi, aproximadamente, igual ao encontrado sobre a zeólita USY. A ausência da redução da adsorção provocada pelo bloqueio de poros após a inserção das espécies de lantânio, como observado nas isotermas de QUI e na caracterização dos adsorventes, indica que este composto é adsorvido predominantemente na parte mais externa do adsorvente.

Ng et al. (2005) estudaram o uso de uma família de zeólitas como adsorventes no processo de remoção de diferentes compostos sulfurados e investigaram a adsorção competitiva entre os compostos aromáticos e nitrogenados a 55 °C. A capacidade adsortiva para a remoção de DBT decresceu na seguinte ordem: NaY > USY > 13X > HY. A capacidade adsortiva do adsorvente USY para a remoção do DBT foi 20 % menor do que a encontrada no presente trabalho. Esta menor remoção pode estar associada à maior temperatura de adsorção utilizada por Ng et al. (55 °C) quando comparado com a temperatura usada no presente trabalho (40 °C), lembrando que a adsorção é um processo exotérmico e, portanto, é favorecido em baixas temperaturas.

Nuntang et al. (2008) avaliaram o uso de zeólitas HUSY comerciais e impregnadas com La e Cu na remoção de diferentes compostos sulfurados presentes em um diesel comercial. A capacidade adsortiva da zeólita HUSY para remover DBT foi 47% maior do que da zeólita USY do presente trabalho, mesmo com ambos os sólidos apresentando SAR similares ( $SAR_{HUSY} \approx 6$  e  $SAR_{USY} \approx 5,7$ ). A remoção sobre o adsorvente HUSY pode ter sido favorecida pela temperatura de adsorção (temperatura ambiente). É importante ressaltar que propriedades como acidez e área específica não foram apresentadas por estes autores, o que dificulta a comparação com o presente trabalho.

Com relação à inserção dos metais, Nuntang et al. (2008) utilizaram a troca iônica e observaram um aumento da capacidade adsortiva dos adsorventes. Este mesmo resultado foi obtido por Subhan et al. (2012), quando trabalharam com peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 modificada pela adição de espécies de lantânio (La-Al-MCM41), via impregnação ao ponto úmido e troca iônica. Ao comparar o desempenho da La-Al-MCM41 modificada pelo método de impregnação ao ponto úmido com a modificada por troca iônica o que se observou foi que o adsorvente obtido por impregnação apresentou uma performance duas vezes maior que o adsorvente produzido

por troca iônica. No entanto, Detoni et al. (2014) relataram que a adição de espécies metálicas (La, Ce e Ag) à zeólita USY, via impregnação ao ponto úmido, acarretou uma queda da remoção de DBT e de 4,6-DMDBT. Thomas et al. (2010) também observaram queda na capacidade da zeólita NaY de remover o DBT após a sua modificação com a inserção de Ni e Cs, via troca iônica.

Lee e Valla (2017) trabalharam com zeólitas Y microporosas e mesoporosas modificadas com a inserção de Ce ou Cu para remover tiofeno, BT e DBT. Eles observaram que a inserção dos metais na zeólita microporosa aumentou a remoção dos compostos tiofênicos de menor volume (tiofeno e BT) enquanto que a remoção do DBT não foi alterada

Segundo Jiang e Ng (2006), a zeólita USY adsorve os compostos sulfurados por interação eletrofílica entre o anel tiofênico e as hidroxilas presentes na estrutura, a força desta interação podendo causar até abertura dos anéis do composto sulfurado.

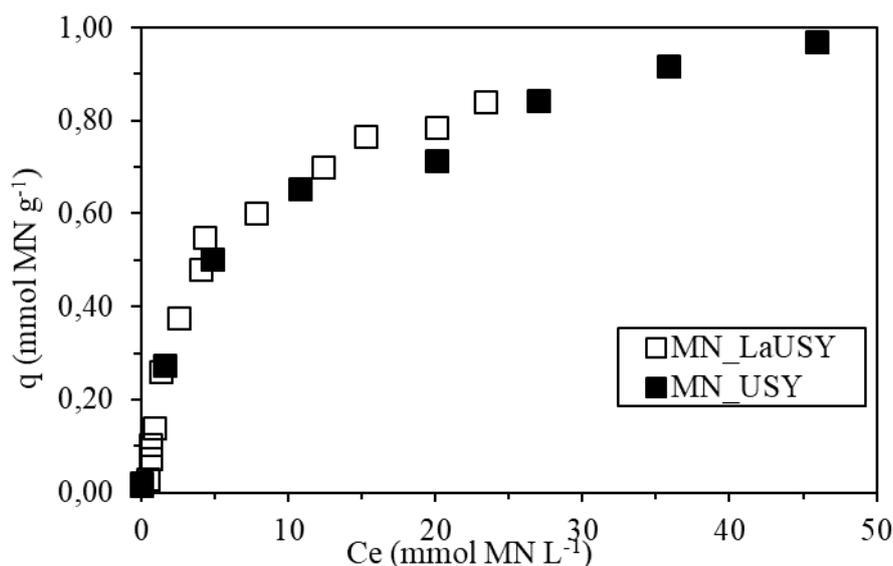
Na literatura, muitos trabalhos relatam que a inserção de um metal do tipo terra rara na estrutura do adsorvente possibilita a adsorção de compostos sulfurados por um novo mecanismo de adsorção, a ligação direta entre o metal e o enxofre (S-M) (NUNTANG et al., 2008; SHI et al., 2013; SONG et al., 2013; TIAN et al., 2006). Portanto a zeólita LaUSY pode apresentar dois mecanismos de adsorção, isto é, via interação eletrofílica e via ligação direta do enxofre com o metal (S-La). Esta possível mudança pode ser a causa da modificação do perfil das isothermas, o que pode ser interessante durante o estudo de seletividade do adsorvente, uma vez que este novo mecanismo é exclusivo para o composto que contém um heteroátomo na sua estrutura.

A mudança no mecanismo pode também estar associada ao desaparecimento dos sítios ácidos de Brønsted e à geração de sítios ácidos de Lewis observada pela análise de FTIR. Este fato não prejudicou a capacidade adsortiva do adsorvente para a remoção do composto sulfurado (DBT), mas diminuiu a afinidade deste composto com o adsorvente (LaUSY). Este resultado corrobora com os resultados de Shi et al. (2012 e 2013) e SILVA Jr (2011) que relataram que o tipo do sítio ácido influencia no desempenho da zeólita Y na remoção de compostos com heteroátomos.

Na Figura 17 encontram-se as isothermas de adsorção do metilnaftaleno (MN) em n-C16 obtidas com os adsorventes USY e LaUSY, a 40 °C. As Tabelas 13 e 14 (APÊNDICE C) apresentam os dados de equilíbrio destas isothermas ( $C_e$  e  $q_e$ ) e a concentração inicial dos solutos.

As isotermas de adsorção do MN não alcançaram a estabilização com nenhum dos adsorventes. Segundo a classificação de Giles et al. (1960), os perfis das isotermas são do tipo Langmuir, mas como estas isotermas não apresentaram estabilização, elas foram classificadas no subgrupo 1 (L1), onde não há saturação do adsorvente. Segundo a classificação de McCabe, Smith e Harriot (1993) a adsorção deste composto é favorável sobre os dois adsorventes. A capacidade adsortiva dos sólidos para a remoção do MN não pôde ser obtida pois a estabilização não foi alcançada. Mas pode-se obter a quantidade de aromático adsorvido sobre os sólidos dentro da faixa de concentração estudada,  $q_{MN} \cong 0,84 \text{ mmol de MN g}^{-1}$ , para  $C_0 \cong 55 \text{ mmol de MN L}^{-1}$ , para ambos os adsorventes USY e LaUSY (Tabelas 13 e 14, APÊNDICE C). Com o intuito de alcançar a estabilização foram feitas soluções com concentrações maiores que  $55 \text{ mmol de MN L}^{-1}$  para a isoterma de adsorção sobre o adsorvente USY, mas, mesmo assim a estabilização não foi alcançada.

Figura 17 – Isotermas de adsorção do metilnaftaleno em n-hexadecano, a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , sobre os adsorventes USY e LaUSY



Legenda: Isotermas de adsorção do MN obtidas com os adsorventes (■) USY e (□) LaUSY.

Fonte: A autora, 2017.

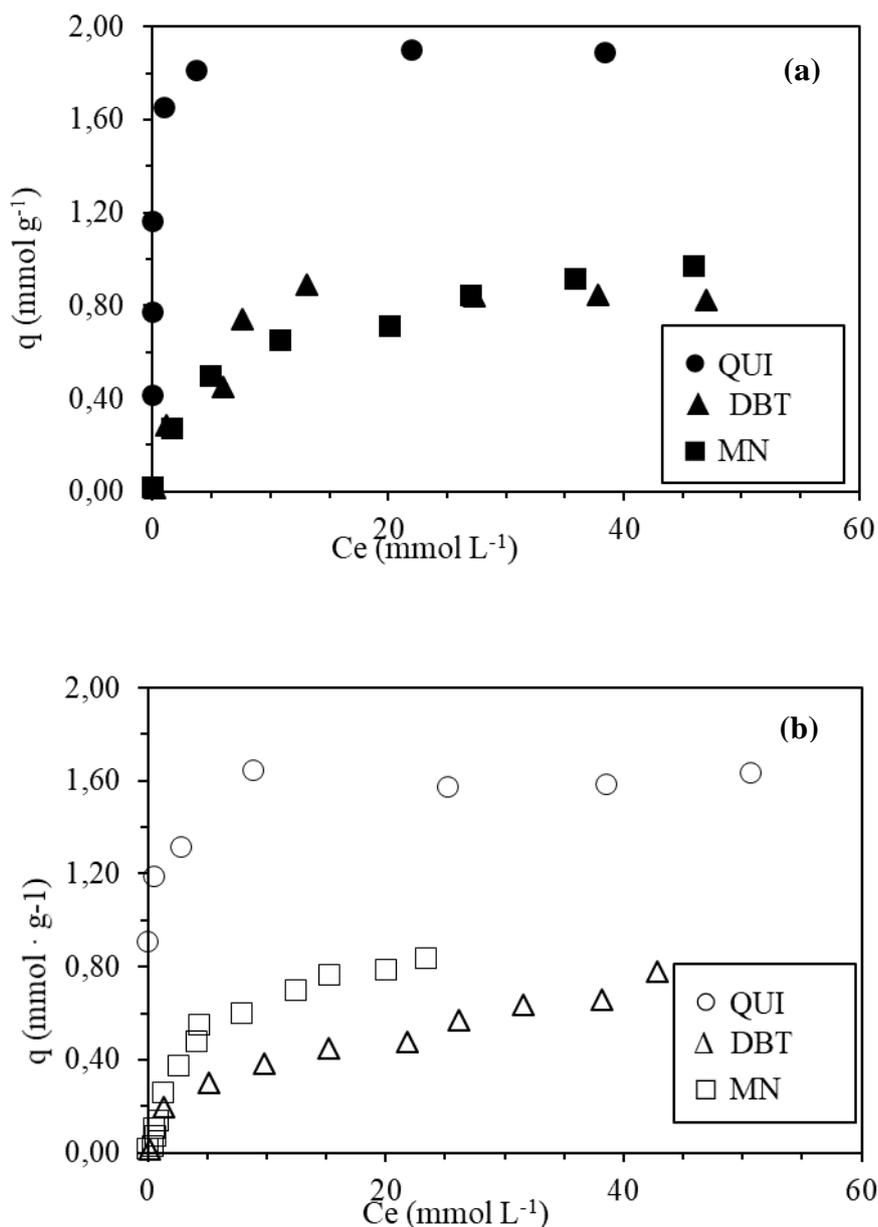
Nota-se, na Figura 17, uma sobreposição das curvas das isotermas em toda a faixa de concentração avaliada, isto indica que a remoção do MN não foi influenciada pela presença das espécies de lantânio através do possível bloqueio de poros, como sentido pela quinolina, pela interação específica entre o lantânio e o heteroátomo e nem pela alteração dos tipos de sítios ácidos, como observado para o DBT. A ausência da alteração no mecanismo já era esperada, uma vez que a molécula aromática não tem heteroátomo

em sua estrutura. Já a ausência da queda na capacidade adsorptiva para o MN após a adição das espécies de lantânio pode ser um indicativo que o aromático se adsorve em sítios mais externos, desta forma, o bloqueio de poros não afetaria sua remoção.

Thomas et al. (2010) investigaram zeólitas NaY comerciais e modificadas (inserção de Ni ou Cs, via troca iônica), a 30 °C, na remoção de naftaleno. Diferentemente do resultado obtido neste trabalho, onde a modificação da zeólita não interferiu na adsorção do MN, estes autores relataram que a inserção dos metais Ni ou Cs reduziu a remoção do naftaleno em 24 e 35%, respectivamente.

A Figura 18 apresenta as isotermas de adsorção da QUI, do DBT e do MN em n-C16 obtida com o adsorvente USY (Figura 18a) e LaUSY (Figura 18b). Ao se comparar a quantidade adsorvida no equilíbrio de cada composto sobre os adsorventes USY e LaUSY (Figura 18), observa-se que ambos os sólidos adsorvem, aproximadamente, duas vezes mais QUI do que DBT ou MN. Isto indica que há sítios ácidos que só estão disponíveis para moléculas de quinolina. Esta maior disponibilidade dos sítios para a remoção da quinolina podem estar associada ao mecanismo de adsorção da molécula nitrogenada sobre o adsorvente e ao impedimento estérico apresentado pelo tamanho molecular das substâncias adsorptivas (Tabela 5). Ng et al. (2005), apontaram as propriedades químicas do composto nitrogenado como responsáveis por esta adsorção preferencial. Eles relataram que a maior basicidade do composto nitrogenado comparado aos compostos sulfurados e aromáticos e a menor polarizabilidade do átomo de N comparada com a do átomo de S tornam viável a interação direta do átomo de N com os sítios ácidos dos adsorventes e favorece a sua adsorção. Na literatura, diferentes mecanismos de adsorção da quinolina sobre os sítios ácidos das zeólitas são relatados, sendo os mais citados, a ligação pelo par de elétrons livres do átomo de nitrogênio e a ligação pela densidade eletrônica do anel aromático (complexação  $\pi$ ) (SOTELO, UGUINA e ÁGUEDA, 2002; HERNÁNDEZ-MALDONADO; YANG, 2004; NG et al., 2005).

Figura 18 – Comparação entre as isotermas de adsorção sem competição em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY



Legenda: Isotermas de adsorção sem competição da QUI, do DBT e do MN obtidas com os adsorventes (a) USY e (b) LaUSY.

Fonte: A autora, 2017.

Na estrutura porosa da zeólita do tipo faujasita são identificados dois sistemas de canais tridimensionais. O principal é formado pelas supercavidades interligadas por anéis com diâmetro de 0,74 nm e o secundário é formado por supercavidades, cavidades sodalitas e prismas D6R sendo acessíveis por aberturas com 0,22 nm (NUTANG et al., 2008). Ao avaliar a possível influência do impedimento estérico causado pelo tamanho molecular dos compostos modelo (Tabela 5), observa-se que somente a QUI tem dimensões que permitam seu acesso ao sistema principal. As demais moléculas

apresentam dimensão horizontal maior do que 0,74 nm o que limita o acesso ao interior da estrutura zeolítica. Sendo assim, é possível afirmar que os compostos sulfurados e aromáticos têm maior dificuldade de difusão no interior da estrutura porosa do adsorvente do que a QUI, prejudicando assim a remoção dos mesmos. Segundo KIM et al. (2006), a densidade eletrônica localizada sobre o átomo de nitrogênio da quinolina favorece a adsorção via a interação direta enquanto que nos compostos sulfurados (DBT e 4,6-DMDBT), aromáticos (naftaleno e MN) e nitrogenados neutros (indol), onde a densidade eletrônica está localizada sobre os dois lados do plano molecular, os elétrons  $\pi$  do anel aromático tem um importante papel na adsorção sobre a alumina ativada ácida, fazendo com que estes compostos adsorvem paralelamente ao anel aromático.

Tabela 5 – Dimensão das moléculas modelo.

Moléculas	Distância (nm)	
	Horizontal	Vertical
QUI	0,715 <sup>a</sup>	0,483 <sup>a</sup>
DBT	0,990 <sup>a</sup>	0,554 <sup>b</sup>
4,6-DMDBT	0,990 <sup>a</sup>	0,597 <sup>b</sup>
MN	0,910 <sup>c</sup>	0,680 <sup>b</sup>

Fonte: (a) Silva Jr, 2007; (b) Fallah et al., 2014; (c) Jae et al., 2011.

Pela análise das isotermas sem competição conclui-se que os adsorventes estudados têm maior afinidade pela quinolina do que pelos demais compostos modelo e que a inclusão de espécies de lantânio no adsorvente influenciou o mecanismo de adsorção do composto sulfurado e gerou uma pequena queda na capacidade de adsorção da quinolina. A capacidade de adsorção de ambos os sólidos, em sistema sem competição, aumentou na seguinte ordem: MN ~ DBT < QUI. Diversos autores obtiveram esta mesma sequência (NAIR, HUSSAIN e TATARCHUK, 2013; THOMAS et al., 2010; KIM et al., 2006).

### 3.2.2. Isotermas binárias de solutos

Os estudos com misturas binárias e ternárias de solutos foram feitos para investigar o comportamento competitivo das substâncias adsorptivas pelos sítios de adsorção e para avaliar a seletividade dos adsorventes. Como mencionado na revisão bibliográfica, os compostos nitrogenados, em especial os de natureza básica, e os aromáticos são inibidores das reações de HDS. Portanto é de grande interesse o desenvolvimento de adsorventes capazes de remover seletivamente os compostos nitrogenados e/ou sulfurados, pois a remoção seletiva dos compostos nitrogenados possibilita o uso do processo de adsorção como pré-tratamento ao HDT e a remoção seletiva dos compostos sulfurados possibilita o uso da adsorção como um processo de polimento da carga obtida após o HDT.

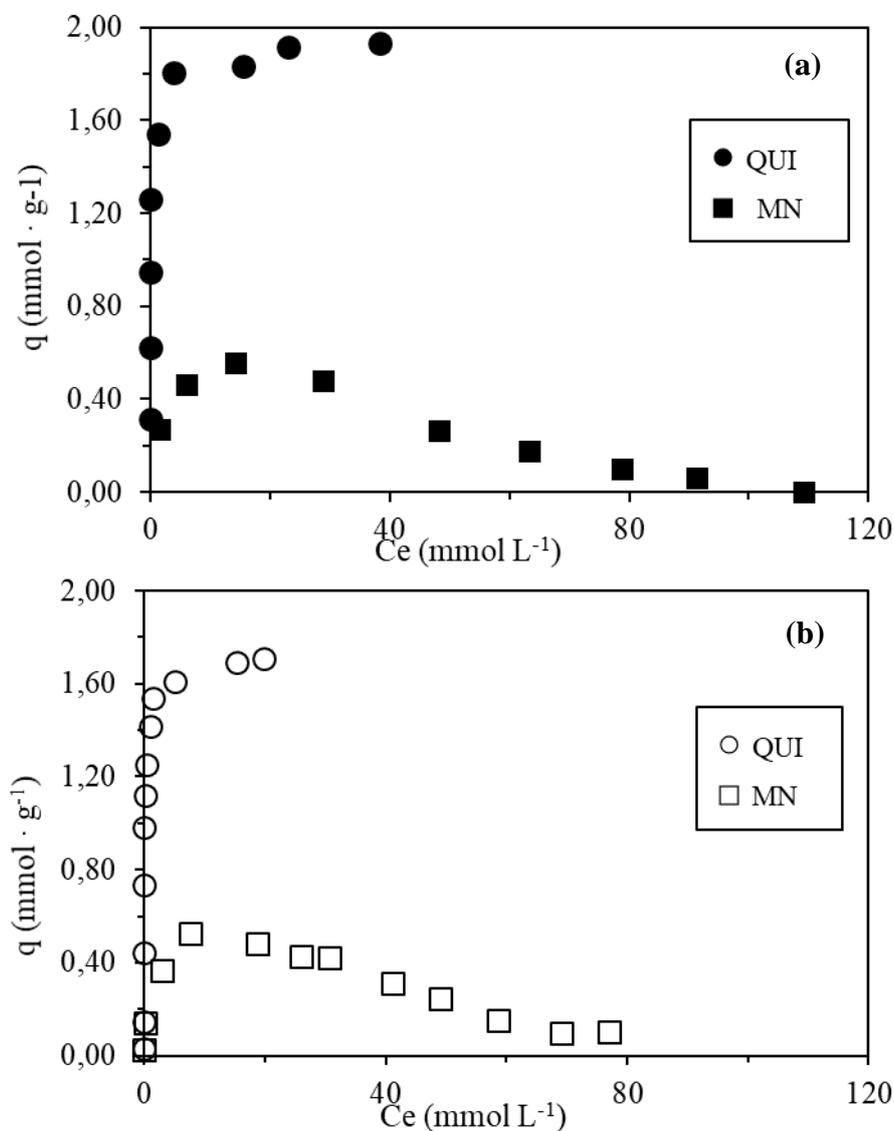
As isotermas de adsorção de misturas binárias de solutos (QUI-MN, QUI-DBT e DBT-MN) em n-C16 sobre os adsorventes USY e LaUSY encontram-se nas Figuras 19 a 21. Nas Tabelas 15 a 20, no APÊNDICE C, estão apresentados os dados das concentrações iniciais ( $C_0$ ) e do equilíbrio dos solutos na fase fluida ( $C_e$ ) e na fase sólida ( $q_e$ ) destas isotermas.

As Tabelas 15 e 16 (APÊNDICE C) apresentam os dados da isoterma competitiva QUI-MN em n-C16, a 40 °C, obtidas com os adsorventes USY e LaUSY, respectivamente. Estes mesmos resultados também estão ilustrados na Figura 19. A remoção da quinolina, mesmo numa situação de competição com o metilnaftaleno pelos sítios de adsorção, manteve o mesmo comportamento apresentado na adsorção sem competição em ambos os adsorventes. Já a remoção do metilnaftaleno apresentou uma curva com perfil de um vulcão, caracterizada por um pico na quantidade adsorvida e evidenciando uma forte inibição da sua remoção causada pela competição pelos sítios com o composto nitrogenado.

Para os adsorventes USY e LaUSY, os valores de  $Q_N$  são, aproximadamente, 1,92 e 1,71 mmol de N g<sup>-1</sup> de adsorvente, respectivamente. Estes valores foram similares aos obtidos na isoterma sem competição, portanto a presença do MN não interferiu na remoção do composto nitrogenado. Quanto à remoção do MN sobre a zeólita USY, o perfil da isoterma passa por um máximo na quantidade adsorvida,  $q_{MN} \cong 0,55$  mmol de MN g<sup>-1</sup>, para  $C_0 \cong 34$  mmol MN g<sup>-1</sup> e  $C_e \cong 14$  mmol de MN L<sup>-1</sup>, acima destas concentrações a quantidade adsorvida decresce tendendo a zero. Para o adsorvente

LaUSY o valor máximo de adsorção foi de  $q_{MN} \cong 0,53$  mmol de MN  $g^{-1}$ , para  $C_0 \cong 27$  mmol de MN  $g^{-1}$  e  $C_e \cong 8$  mmol de MN  $L^{-1}$ . A inserção de espécies de lantânio fez com que os picos correspondentes à quantidade máxima de adsorção da QUI e do MN fossem observados em concentrações iniciais menores, provavelmente, esta antecipação foi provocada por possíveis bloqueios de poros, o que dificultou a difusão dos solutos no interior do sólido, acarretando em uma diminuição do número de sítios ácidos acessíveis a quinolina e, conseqüentemente, diminuindo a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção do MN.

Figura 19 – Isotermas de adsorção competitiva quinolina e metilnaftaleno, em n-hexadecano, a 40 °C sobre os adsorventes USY e LaUSY



Legenda: Isotermas de adsorção da QUI-MN obtidas com os adsorventes (a) USY e (b) LaUSY.

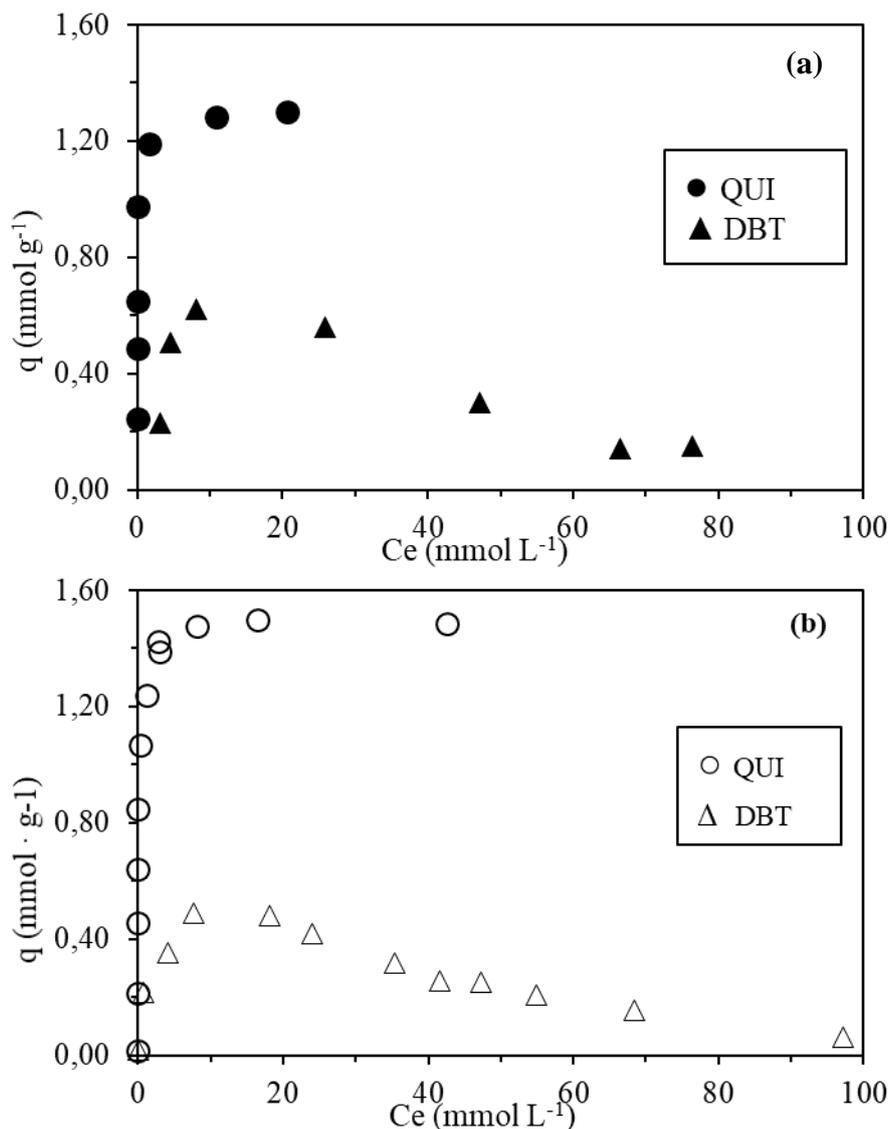
Fonte: A autora, 2017.

O comportamento observado para a adsorção do metilnaftaleno pode ser explicado pela competição entre os solutos pelos sítios de adsorção. Para baixas concentrações iniciais ( $C_0 < 34$  e  $27 \text{ mmol L}^{-1}$  para zeólitas USY e LaUSY, respectivamente), a quantidade de sítios disponíveis é suficiente para a remoção tanto dos compostos nitrogenado quanto do aromático, esta situação é caracterizada pela a zona ascendente em ambas as curvas de remoção. Para concentrações iniciais maiores o número de sítios se torna insuficiente para a remoção dos dois compostos e o efeito da competição se faz evidente nas curvas de remoção. Esta situação é caracterizada pelo crescente aumento da adsorção de QUI e posterior estabilização da curva de QUI e pelo o declínio da curva do MN. A maior afinidade do composto nitrogenado pelos sólidos faz com que os sítios sejam preferencialmente ocupados por este composto. Logo quanto maior for a concentração inicial destas substâncias, maior será a adsorção da QUI e menor será a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção do MN, causando a queda na remoção do composto aromático. A inibição completa da remoção do composto aromático acontece quando a isoterma de adsorção da quinolina estabiliza em valor igual a capacidade adsortiva do sólido.

De acordo com a pesquisa bibliográfica realizada foram encontrados quatro artigos que relatam a influência dos compostos aromáticos na remoção dos compostos nitrogenados e vice versa (DETONI, 2014; KIM et al., 2006 SOTELO, UGUINA e ÁGUEDA, 2002; THOMAS et al., 2010). Sotelo, Uguina e Águeda (2002) relataram os resultados da investigação do efeito da presença do tolueno (5 %) na remoção do indol sobre uma série de zeólitas do tipo faujasita (X e Y). Os autores notaram uma redução na quantidade de composto nitrogenado adsorvido na presença de tolueno e concluíram que a introdução de metais ( $K^+$  e  $Cs^+$ ) minimizou a influência do composto aromático na remoção do composto nitrogenado, tornando os adsorventes mais seletivos para o composto com heteroátomo . O aumento da seletividade das zeólitas modificadas estão associadas aos mecanismos de adsorção, enquanto que o indol adsorve pela interação dos elétrons  $\pi$  do anel aromático com os metais inseridos (complexação- $\pi$ ) e pela interação do átomo de hidrogênio do indol com o oxigênio da zeólita, o tolueno adsorve somente através da complexação -  $\pi$ . No presente trabalho, a seletividade das zeólitas estudadas à quinolina não foi afetada pela presença do MN, porém a seletividade ao MN foi muito modificada pela presença da QUI, vale ressaltar que a concentração inicial dos solutos no presente trabalho é idêntica (proporção equimolar).

As Tabelas 17 e 18, no APÊNDICE C, apresentam os dados da isoterma competitiva QUI-DBT em n-C16, a 40 °C, obtidas com os adsorventes USY e LaUSY, respectivamente. Estes mesmos resultados também estão apresentados na forma de diagrama na Figura 20.

Figura 20 – Isotermas de adsorção competitiva entre quinolina e dibenzotiofeno, em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY



Legenda: Isotermas de adsorção da QUI-DBT obtidas com os adsorventes (a) USY e (b) LaUSY.

Fonte: A autora, 2017.

Observa-se que os perfis das curvas de remoção foram similares para ambos os adsorventes e que o comportamento das isotermas de adsorção de QUI-DBT seguiu o mesmo perfil das isotermas do sistema QUI-MN, ou seja, a remoção de QUI alcançou a estabilização e a adsorção de DBT apresentou uma curva com o perfil de vulcão. A curva

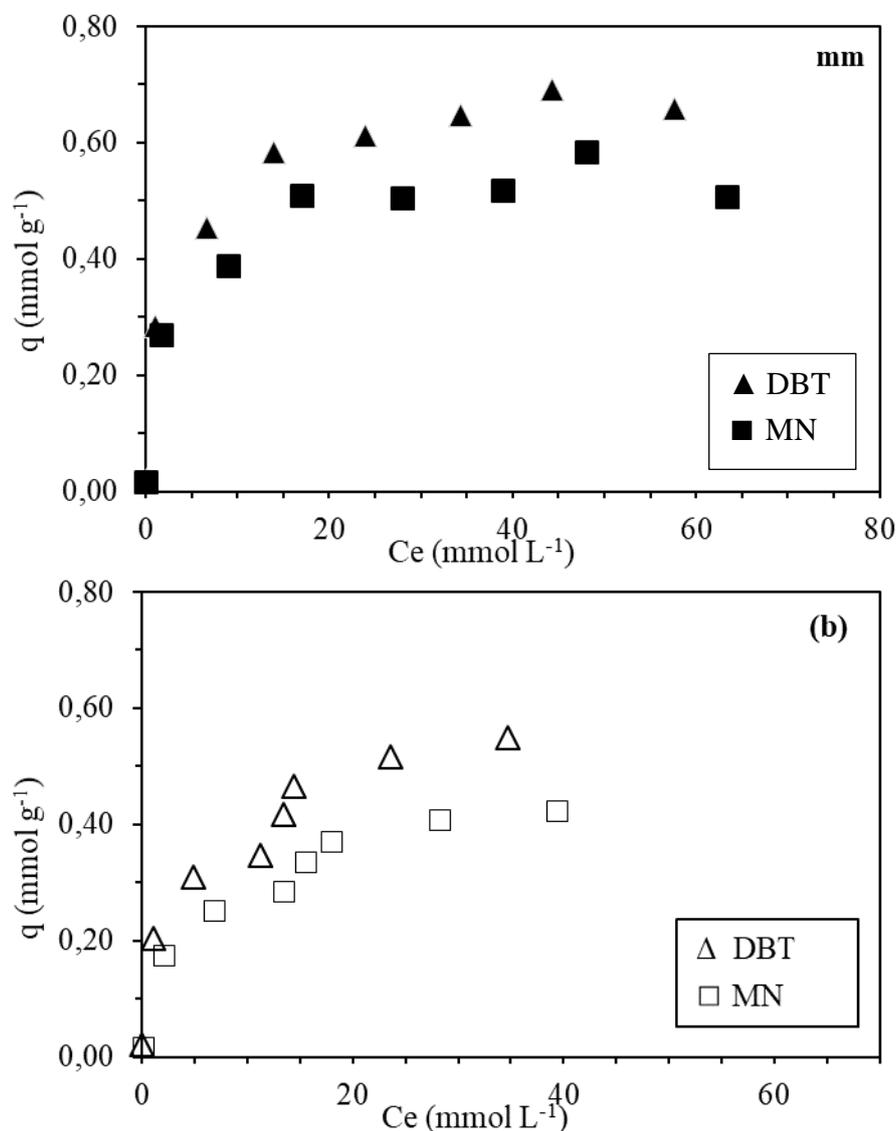
de remoção de DBT na presença de QUI obtida com o adsorvente USY passou por um máximo da quantidade adsorvida,  $q_{S(DBT)} \cong 0,55$  mmol de S  $g^{-1}$ , para  $C_0 \cong 46$  mmol de S  $L^{-1}$  e  $C_e \cong 33$  mmol de S  $L^{-1}$ , para concentrações acima destes valores foi observado o declínio da curva de remoção do DBT até  $q_{S(DBT)} \cong 0,14$  mmol de S  $g^{-1}$ , onde inicia uma estabilização. Esta estabilização indica que podem haver sítios específicos para a remoção do composto sulfurado. A isoterma obtida com o adsorvente LaUSY obteve o máximo da quantidade adsorvida em  $q_{S(DBT)} \cong 0,49$  mmol de S  $g^{-1}$ , para  $C_0 \cong 24$  mmol de S  $L^{-1}$  e  $C_e \cong 6$  mmol de S  $L^{-1}$ , acima destas concentrações também houve o declínio da remoção do DBT, mas sem estabilização da curva de remoção.

De acordo com a Figura 20, os valores de  $Q_N$  são, aproximadamente, de 1,3 e 1,5 mmol de N  $g^{-1}$  para os adsorventes USY e LaUSY, respectivamente. Ao comparar estes valores com os obtidos nas isotermas sem competição, observa-se uma queda na capacidade adsorptiva de 32 % para o adsorvente USY e 6 % para o adsorvente LaUSY provocada pela competição.

Song et al. (2013) observaram uma preferência da adsorção do composto nitrogenado frente ao composto sulfurado sobre zeólitas modificadas  $Cu^{I}Y$ ,  $Ce^{IV}Y$  e  $Ce^{IV}Cu^{I}Y$ . Alguns outros autores, trabalhando em leito fixo e com curvas de ruptura, também levantaram a possibilidade do composto nitrogenado não só ter a preferência de adsorção, mas também ser capaz de deslocar os compostos aromáticos ou sulfurados já adsorvidos sobre um sítio (KIM et al., 2006; THOMAS et al., 2010).

As Tabelas 19 e 20 (APÊNDICE C) e a Figura 21 apresentam os dados da isoterma de adsorção competitiva DBT-MN em n-C16, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY, respectivamente. Observa-se na Figura 21 que as isotermas obtidas com ambas as zeólitas indicam estabilização das curvas e maior afinidade dos adsorventes pelo composto sulfurado. Na isoterma de adsorção DBT-MN as capacidades adsorptivas do adsorvente USY foram, aproximadamente, de  $Q_{MN} = 0,52$  mmol de MN  $g^{-1}$  e de  $Q_S = 0,67$  mmol de S  $g^{-1}$ , já para o adsorvente LaUSY a capacidade reduziu para próximo de  $Q_{MN} = 0,42$  mmol de MN  $g^{-1}$  e  $Q_S = 0,55$  mmol de S  $g^{-1}$ .

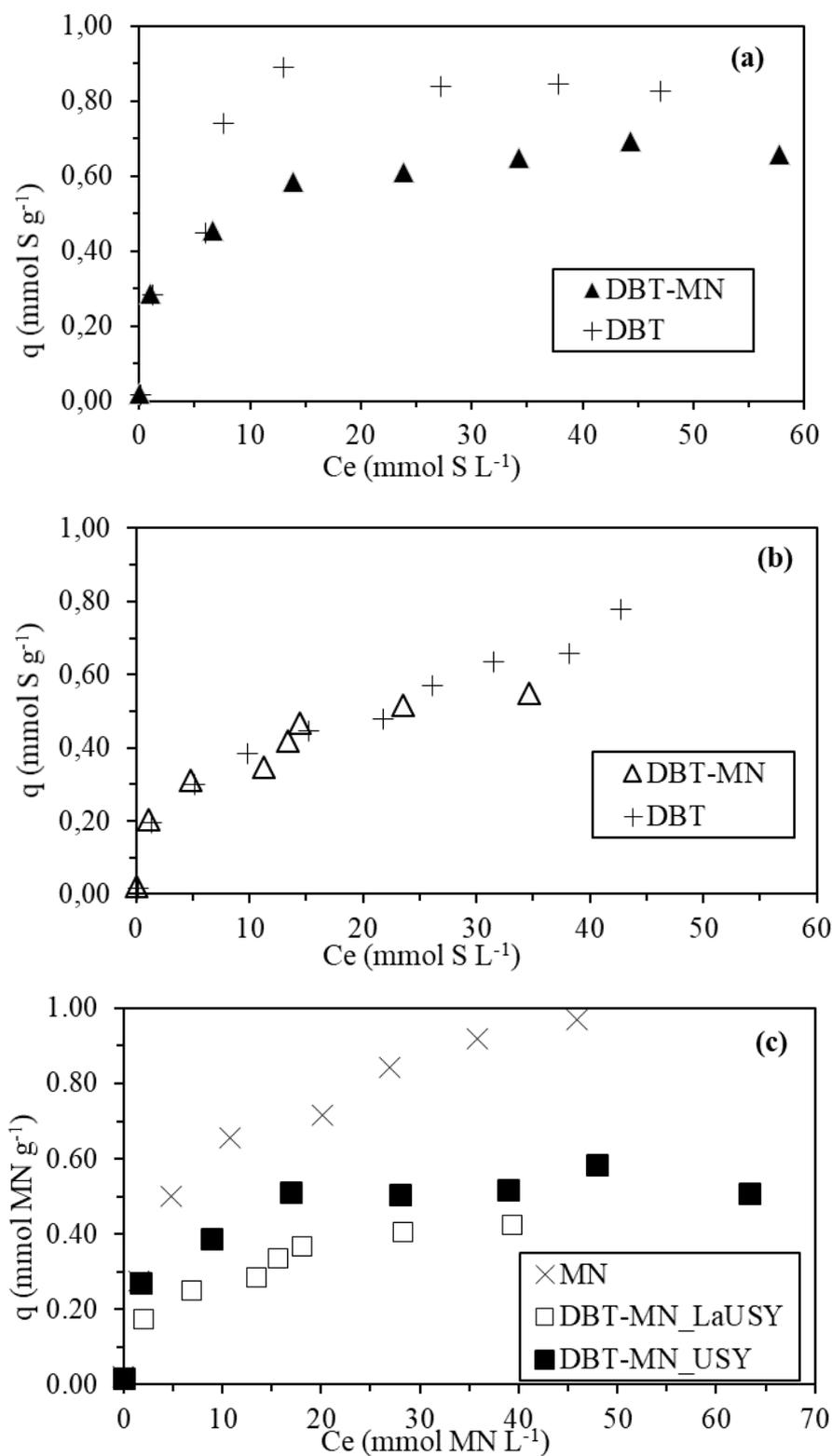
Figura 21 – Isotermas de adsorção competitiva entre metilnaftaleno-dibenzotiofeno, em n-hexadecano, a 40 °C, sobre adsorventes USY e LaUSY



Legenda: Isotermas de adsorção do DBT-MN obtidas com os adsorventes (a) USY e (b) LaUSY  
Fonte: A autora, 2017.

A competição entre MN e DBT não gerou curvas com máximo de adsorção para nenhum dos componentes da mistura, dificultando a observação do efeito da competição na remoção destes compostos. Para melhor visualização do efeito da competição foram feitas comparações entre as isotermas de adsorção sem competição de cada composto com a isoterma competitiva DBT-MN (Figura 22).

Figura 22 – Efeito da competição na isoterma metilnaftaleno-dibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY



Legenda: (a) efeito da presença do MN na adsorção do DBT usando o adsorvente USY;

(b) efeito da presença do MN na adsorção do DBT usando o adsorvente LaUSY;

(c) efeito da presença do DBT na adsorção do MN usando o adsorvente USY e LaUSY.

Fonte: A autora, 2017.

As Figuras 22a e 22b apresentam as isotermas do DBT nos sistemas sem competição (DBT) e com competição (DBT-MN) obtidas com os adsorventes USY e LaUSY, respectivamente. Observa-se que a presença do composto aromático causou a inibição de, aproximadamente, 20 % da remoção do DBT na isoterma obtida com a zeólita USY (Figura 22a). Já na isoterma obtida com a zeólita LaUSY não foi observada inibição significativa causada pela presença do composto aromático (Figura 22b). A Figura 22c apresenta as isotermas do MN nos sistemas sem competição (MN) e com competição (DBT-MN) obtidas com os adsorventes USY e LaUSY. Vale ressaltar que as isotermas do MN sem competição foram iguais tanto para o adsorvente USY quanto para o adsorvente LaUSY. Observa-se que a presença do DBT causou forte inibição na adsorção do MN tanto nas isotermas obtidas com a zeólita USY quanto com a zeólita LaUSY. A partir destes resultados conclui-se que a inserção do metal melhorou a seletividade do adsorvente pelo composto sulfurado no sistema binário, mas prejudicou a remoção destes solutos. Situação já esperada, uma vez que a introdução do metal aumenta os tipos de mecanismos de adsorção pelos quais os compostos que contém heteroátomos podem adsorver.

Nuntang et al. (2008) obtiveram resultados similares aos apresentados no presente trabalho. Eles avaliaram as zeólitas NaY e HUSY comerciais e modificadas ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{La}^{3+}$  inseridos via o método da troca iônica) na adsorção do tiofeno, BT, DBT em presença e ausência do naftaleno, em proporções equimolares. A presença do aromático fez com que a capacidade de adsorção de todos os sólidos diminuísse. Eles também identificaram a LaHUSY como o sólido mais seletivo para a remoção dos tiofênicos mais volumosos (DBT e BT) dentre os sólidos testados. Tian et al. (2006) testaram a NaY e LaNaY com um diesel modelo produzido com maior teor de aromático, 20 % de tolueno, e concluíram que a adição de La aumenta a seletividade do sólido para os compostos sulfurados frente aos aromáticos, corroborando com resultados apresentados nesta dissertação.

Na literatura encontram-se diversos estudos do comportamento da adsorção do DBT na presença de aromáticos com diferentes sólidos, por exemplo, carvão ativado (AL-GHOUTI e AL-DEGS, 2015), nanopartículas de carbono passivado (FALLAH et al., 2015), sílicas (MENG et al., 2013) e zeólitas (SONG et al., 2013 e 2016; TIAN et al., 2006), em todos eles uma mesma conclusão foi obtida: a presença do composto aromático inibe a adsorção do composto sulfurado e a inserção de um metal melhora a capacidade de adsorção do composto sulfurado quando comparado com o sólido de partida.

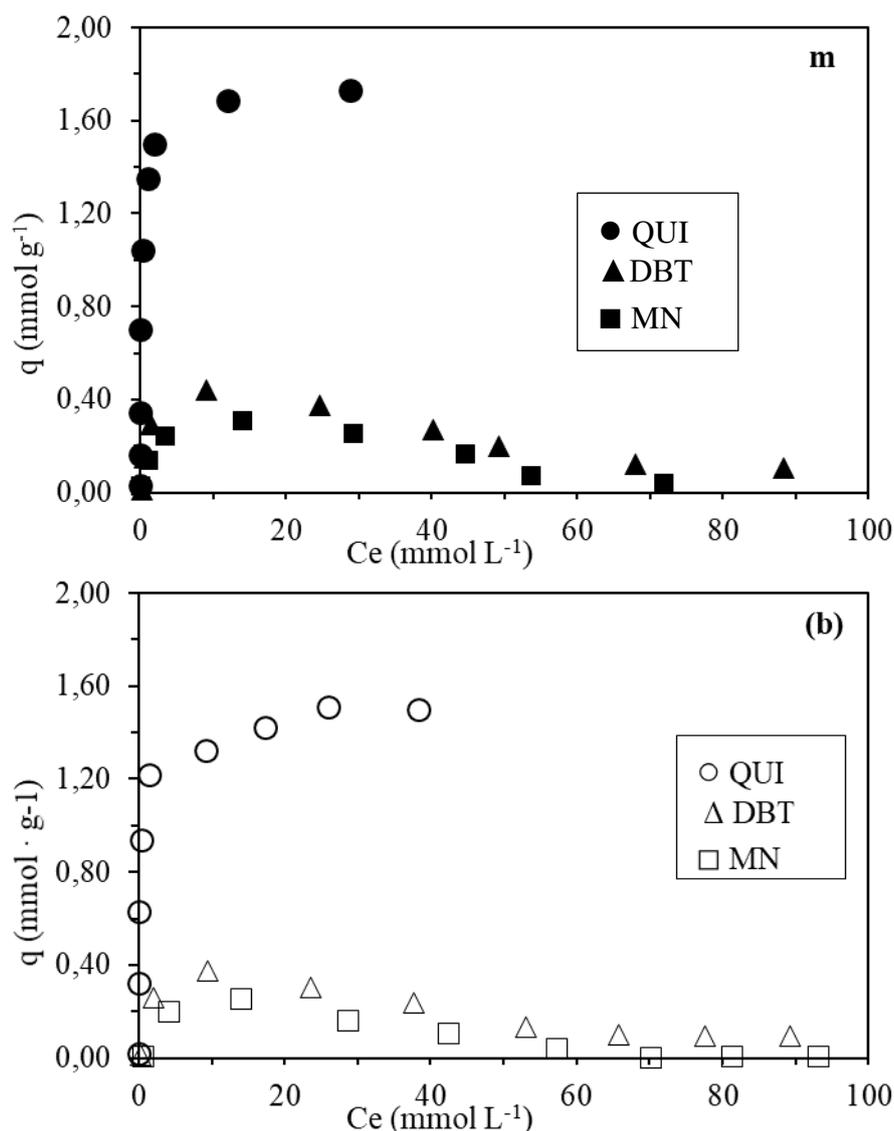
Shi et al. (2012) trabalharam com as zeólitas NaY e CeY para remover tiofeno em presença de tolueno, a proporção de tolueno para tiofeno variou de 0 até 500, em base molar. Os autores observaram que quanto maior o teor do composto aromático, menor é a remoção do composto sulfurado e que a zeólita de partida (NaY) foi mais suscetível à presença do composto aromático do que a modificada (CeY). Eles explicaram esta diferença entre os sólidos pelos mecanismos de adsorção possíveis para estas substâncias. Enquanto que na NaY tanto o tolueno quanto o tiofeno adsorvem da mesma forma por complexação  $\pi$  com as hidroxilas da estrutura ou sobre os íons de  $\text{Na}^+$ , na CeY existem três mecanismos de adsorção para o composto sulfurado, são eles: a complexação  $\pi$ , a ligação direta do enxofre com o metal (S-M) e a protonação do tiofeno sobre os sítios ácidos de Brønsted.

De uma forma geral, as conclusões retiradas deste tópico foram: a preferência da adsorção da quinolina sobre os sólidos é tão grande a ponto de inibir quase completamente a remoção dos compostos sulfurados e aromáticos; na ausência da QUI, sistema MN-DBT, os sólidos têm maior afinidade pelo composto sulfurado do que pelo aromático. Sendo assim, a seletividade, em ordem crescente, dos compostos estudados foi  $\text{MN} < \text{DBT} \ll \text{QUI}$  para ambos os adsorventes. Esta ordem também foi encontrada em outros estudos com diferentes adsorventes, como zeólita  $\beta$  (DETONI et al., 2014), óxidos (NAIR, HUSSAIN e TATARCHUK, 2013), carvão ativado (WEN et al., 2010) e zeólita Y (THOMAS et al., 2010 e KIM et al., 2006). A inserção do metal no adsorvente aumentou a seletividade do sólido pelo composto com heteroátomo frente ao aromático.

### 3.2.3. Isotermas ternárias de solutos

A solução ternária de solutos é composta por um composto nitrogenado (QUI), um sulfurado (DBT) e um aromático (MN) dissolvidos em n-hexadecano. As isotermas de adsorção competitiva QUI-DBT-MN estão apresentadas na Figura 23 e os dados destas isotermas, como concentração inicial ( $C_0$ ) e de equilíbrio ( $C_e$ ) dos solutos na fase líquida e na fase sólida ( $q_e$ ) são encontrados nas Tabelas 21 e 22 (APÊNDICE C).

Figura 23 – Isotermas de adsorção ternária entre quinolina, dibenzotiofeno e metilnaftaleno, em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY



Legenda: Isoterma de adsorção QUI-DBT-MN obtidas com os adsorventes (a) USY e (b) LaUSY

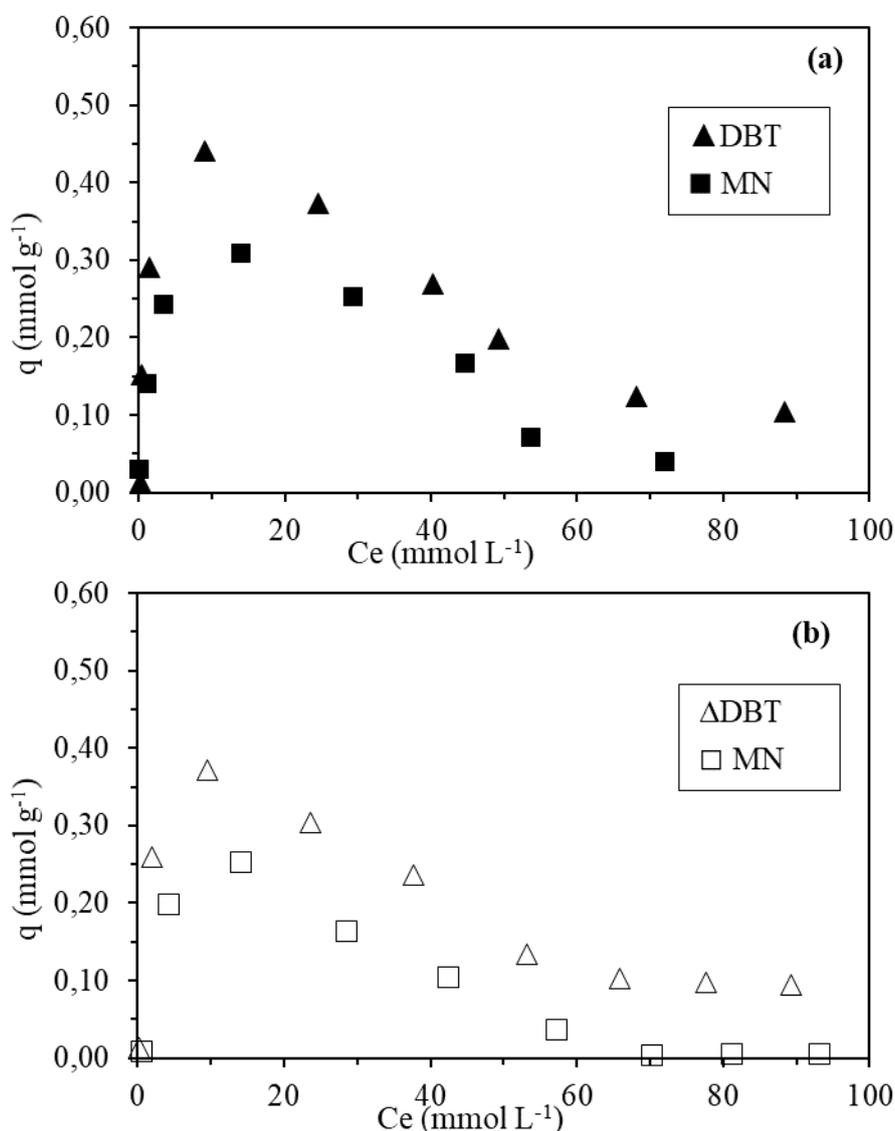
Fonte: A autora, 2017.

Ao analisar a Figura 23, conclui-se que as curvas de remoção da QUI em presença do MN e do DBT estabilizaram em valores menores que os obtidos nos sistemas sem competição para ambos os adsorventes. Os valores de  $Q_N$  para os adsorventes USY e LaUSY foram de, aproximadamente, 1,70 e 1,50 mmol de N g<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes valores representam uma redução, provocada pela competição dos adsorvatos pelos sítios de adsorção de 6 e 10 % na capacidade adsorptiva das zeólitas USY e LaUSY para a remoção da QUI. Esta ligeira inibição na remoção do composto nitrogenado é consequência exclusiva da adsorção do composto sulfurado, uma vez que foi observado, através das isotermas QUI-MN, que o MN, em proporções equimolares, não interfere na

remoção da QUI. Ng et al. (2005) em um estudo de calor de adsorção também relacionaram a inibição da remoção do composto nitrogenado à competição com composto sulfurado. Já as remoções do MN e do DBT nas soluções ternárias foram fortemente prejudicadas em presença do composto nitrogenado.

As curvas de remoção do DBT e do MN nas isotermas ternárias estão apresentadas em outra escala para melhor análise de seu comportamento (Figura 24). Observa-se que tanto a remoção do DBT quanto a do MN sobre ambos os adsorventes diminuiu significativamente na presença da quinolina devido à competição pelos sítios de adsorção, assim como nas isotermas em solução binária, as curvas são formadas por duas zonas, a primeira é caracterizada por uma curva de inclinação positiva até atingir seu ápice e a segunda é caracterizada pelo declínio da curva. O máximo da curva do DBT sobre os adsorventes USY e LaUSY ocorre em  $q_{S(\text{DBT})} = 0,45$  e  $0,37 \text{ mmol S g}^{-1}$ , respectivamente, para  $C_0 \cong 30 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $C_e \cong 9 \text{ mmol de S L}^{-1}$  para ambos os adsorventes e o declínio acontece até  $q_{S(\text{DBT})} \cong 0,1 \text{ mmol de S g}^{-1}$ , após atingir este valor há estabilização da curva. O declínio da curva do DBT foi um pouco mais acentuado no sistema em que há competição simultânea com a QUI e o MN do que no sistema onde há competição direta com o composto nitrogenado (QUI-DBT), isto confirma as informações já obtidas nas isotermas (DBT-MN), que o MN também prejudica a adsorção do DBT. A estabilização da isoterma do DBT após o declínio no mesmo valor de  $q_{S(\text{DBT})}$  do sistema binário (QUI-DBT), ratifica a ideia de que nos adsorventes podem haver sítios específicos para a adsorção deste sulfurado.

Figura 24 – Isotermas de adsorção competitiva dibenzotiofeno e metilnaftaleno em presença de QUI, em n-hexadecano, a 40 °C, sobre os adsorventes USY e LaUSY



Legenda: Isotermas de adsorção do DBT e MN em presença da QUI nos adsorventes (a) USY e (b) LaUSY.

Fonte: A autora, 2017.

De um modo geral, a inibição da remoção do DBT em presença do composto nitrogenado é um problema, uma vez que as legislações estão cada vez mais rigorosas quanto a limitação do enxofre nos combustíveis e que o DBT e seus derivados são os compostos sulfurados que apresentam as piores conversões no processo de HDS. Já para o composto nitrogenado, a boa remoção da QUI alcançada em sistemas com competição de compostos sulfurado e aromático indica que os sólidos são promissores para o uso como pré-tratamento ao HDT. A remoção dos compostos nitrogenados de combustíveis fósseis antes do HDT é de grande valia, já que eles têm forte influência inibitória nos processos de HDS. Ambos os adsorventes se mostraram mais interessante para o

tratamento do diesel brasileiro do que para o diesel árabe, pois apresentaram melhor performance na remoção do composto nitrogenado do que do composto sulfurado.

Com estes resultados conclui-se que a adição de espécies de lantânio no adsorvente comercial não melhorou a capacidade adsorviva da zeólita, mas favoreceu ligeiramente a seletividade do adsorvente para a remoção dos compostos nitrogenados e sulfurados na presença do aromático e modificou significativamente o comportamento da adsorção do composto sulfurado em sistema sem competição. Por estes motivos e pela pouca informação que se tem deste adsorvente, a zeólita LaUSY foi escolhida para o estudo da adsorção de diferentes compostos sulfurados, para isto foi utilizado um composto tiofênico mais volumoso e com maior densidade eletrônica sobre os dois lados do plano molecular, o que causa maior impedimento estérico e o torna mais refratário que o DBT nas reações HDS, o 4,6-DMDBT.

### **3.3. Influência do tipo de composto sulfurado na remoção dos compostos nitrogenados, sulfurados e aromáticos**

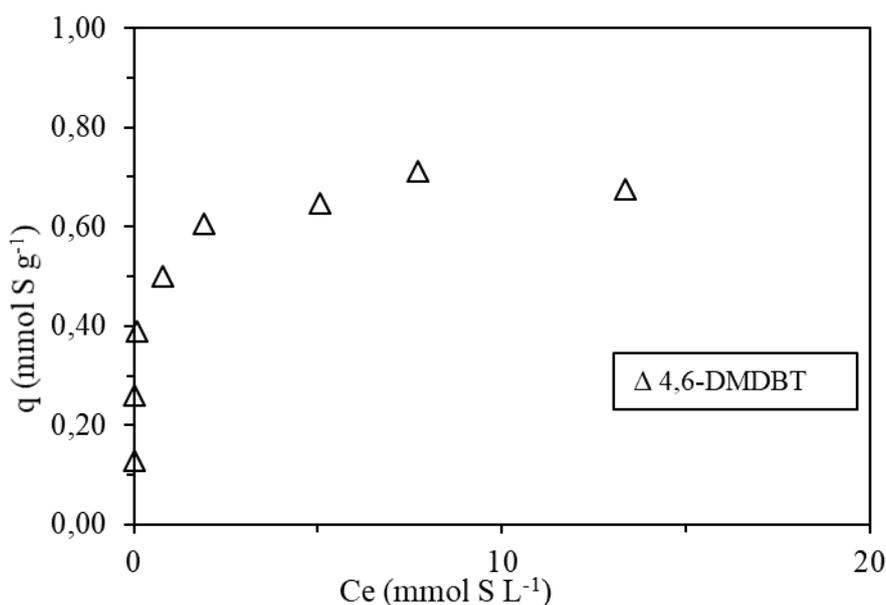
#### **3.3.1. Isoterma de soluto único (monocomponente)**

A Figura 25 apresenta a isoterma de adsorção do 4,6-DMDBT obtida com o adsorvente LaUSY. Os dados de equilíbrio desta isoterma, concentrações de equilíbrio na fase líquida ( $C_e$ ) e na fase sólida ( $q_e$ ) e a concentração inicial ( $C_0$ ) são encontrados na Tabela 23 (APÊNDICE C). De acordo com a classificação de Giles et al. (1960) esta isoterma é do tipo L2 (Langmuir) e segundo McCabe, Smith e Harriot (1993), a adsorção do 4,6-DMDBT é extremamente favorável. Observa-se a estabilização da quantidade adsorvida do 4,6-DMDBT sobre o adsorvente LaUSY, indicando que a capacidade máxima do adsorvente foi atingida,  $Q_{S(4,6)} \cong 0,70 \text{ mmol de S g}^{-1}$ .

A adsorção é fortemente influenciada pela densidade eletrônica e pelo tamanho da molecular da substância. De acordo com a densidade eletrônica, observa-se que o aumento desta densidade eleva a polaridade e basicidade do composto, o que, conseqüentemente, aumenta a adsorção sobre sítios ácidos (LEE e VALLA, 2017; NUNTANG et al., 2008; WANG et al., 2012). Já quanto ao tamanho do adsorvato, o que

se observa é que o aumento do tamanho molecular dificulta a difusão pelo interior do adsorvente prejudicando a adsorção (KIM et al., 2006; NG et al., 2005; SUN et al. 2015; TIAN et al., 2012). Sun et al. (2015) relataram que a zeólita NaY removeu 7,4 % de compostos sulfurados de um diesel comercial e após gerar mesoporos nesta zeólita a remoção aumentou para 99,9 %.

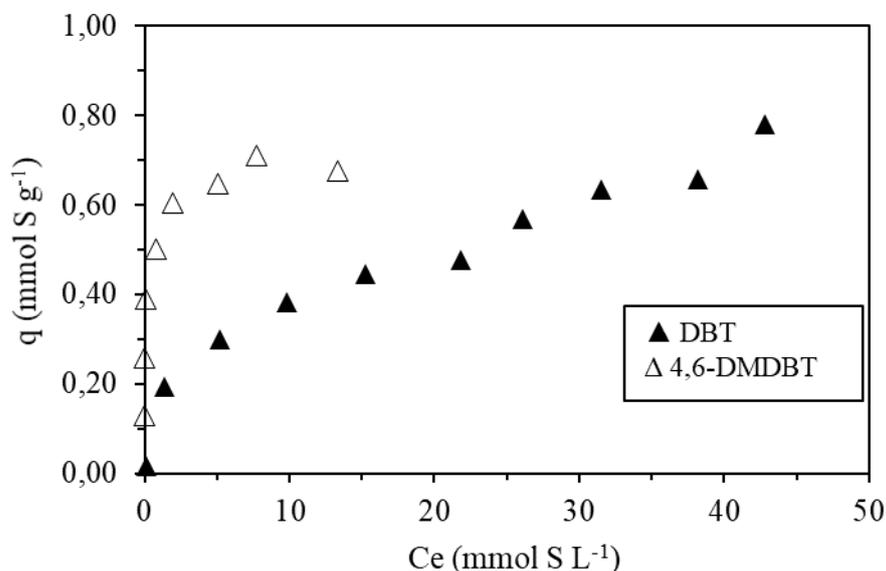
Figura 25 – Isoterma de adsorção de 4,6-dimetildibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C, sobre o adsorvente LaUSY



Fonte: A autora, 2017.

A Figura 26 apresenta as isotermas de adsorção sem competição do DBT e do 4,6-DMDBT obtidas com o adsorvente LaUSY, observa-se que há uma diferença entre os perfis das isotermas. O perfil da isoterma de adsorção de DBT indica formação de multicamadas, o que normalmente acontece quando há um predomínio da adsorção física enquanto que o perfil da isoterma de adsorção de 4,6-DMDBT indica formação de monocamada, apontando para um predomínio da quimissorção. A ausência da formação de multicamadas na isoterma de adsorção de 4,6-DMDBT está associada aos grupos metílicos presente na estrutura deste composto, pois estes grupos prejudicam a aproximação entre as moléculas, dificultando a fisissorção. Além disto, estes grupos são doadores de elétrons, logo aumentam a densidade eletrônica do composto, possibilitando uma interação mais forte entre o 4,6-DMDBT e o adsorvente, favorecendo a quimissorção e a formação de monocamada. A maior adsorção do 4,6-DMDBT é muito promissora uma vez que este composto é mais refratário que o DBT nas reações de HDS.

Figura 26 – Comparação entre as isotermas de adsorção sem competição do 4,6-dimetildibenzotiofeno e do dibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



Fonte: A autora, 2017.

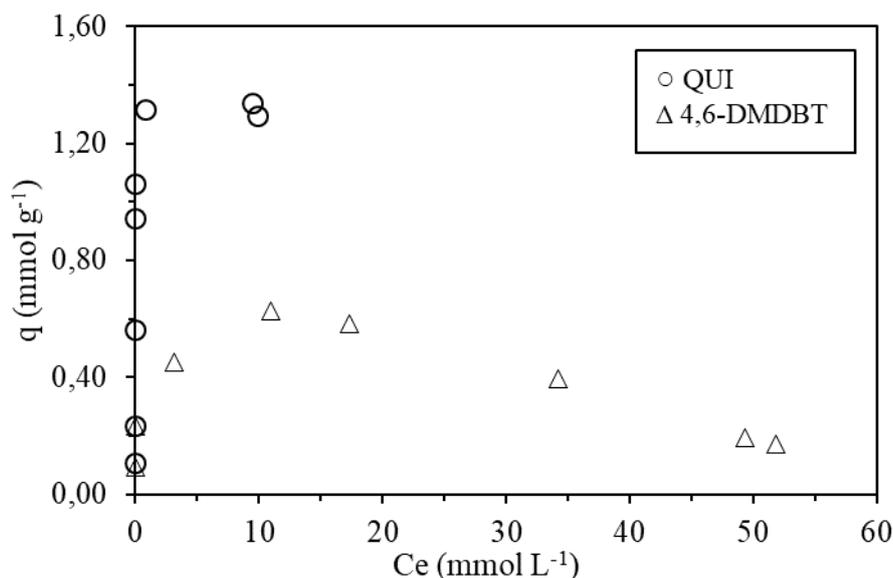
Comparando a capacidade adsorptiva da zeólita LaUSY na remoção dos compostos sulfurados com a zeólita  $\beta$  estudada por Detoni et al. (2014) nas condições do trabalho destes autores, ou seja, solução de concentração inicial igual a 10 mmol de S (DBT ou 4,6-DMDBT) L<sup>-1</sup>, observa-se que a capacidade adsorptiva da zeólita LaUSY foi, aproximadamente, 20 vezes maior do que a da zeólita  $\beta$  para ambos os compostos. A zeólita LaUSY ( $Q_{(4,6)} \cong 0,7$  mmol de S g<sup>-1</sup>) apresentou performance de remoção do 4,6-DMDBT similar a da zeólita NaY ( $Q_{(4,6)} = 0,69$  mmol de S g<sup>-1</sup>) de acordo com Ng et al. (2005) e melhor que a Siral 40 ( $Q_{(4,6)} < 0,1$  mmol de S g<sup>-1</sup>) segundo Silva et al. (2014).

### 3.3.2. Misturas binárias de solutos

Na Figura 27, encontram-se as isotermas de adsorção competitiva de QUI-4,6-DMDBT em n-C16, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY. Os dados desta isoterma estão apresentados também na Tabela 24 (APÊNDICE C). A adsorção da quinolina foi levemente inibida devido à competição entre os compostos pelos sítios de adsorção. Já a adsorção do 4,6-DMDBT apresentou um comportamento semelhante ao DBT em

presença do composto nitrogenado, ou seja, declínio da curva de remoção após passar por um máximo na adsorção, que ocorreu em  $q_{S(4,6\text{-DMDBT})} \cong 0,63 \text{ mmol S g}^{-1}$ , para  $C_0 = 34 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $C_e = 11 \text{ mmol S L}^{-1}$ . Apesar de não ser possível assegurar que a estabilização da curva de remoção da QUI foi alcançada, pode-se sugerir que as curvas de remoção tanto da quinolina quanto do 4,6-DMDBT seguiram o mesmo comportamento das curvas obtidas na adsorção QUI-DBT em n-C16.

Figura 27 – Isotermas de adsorção competitiva entre quinolina e 4,6-dimetildibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



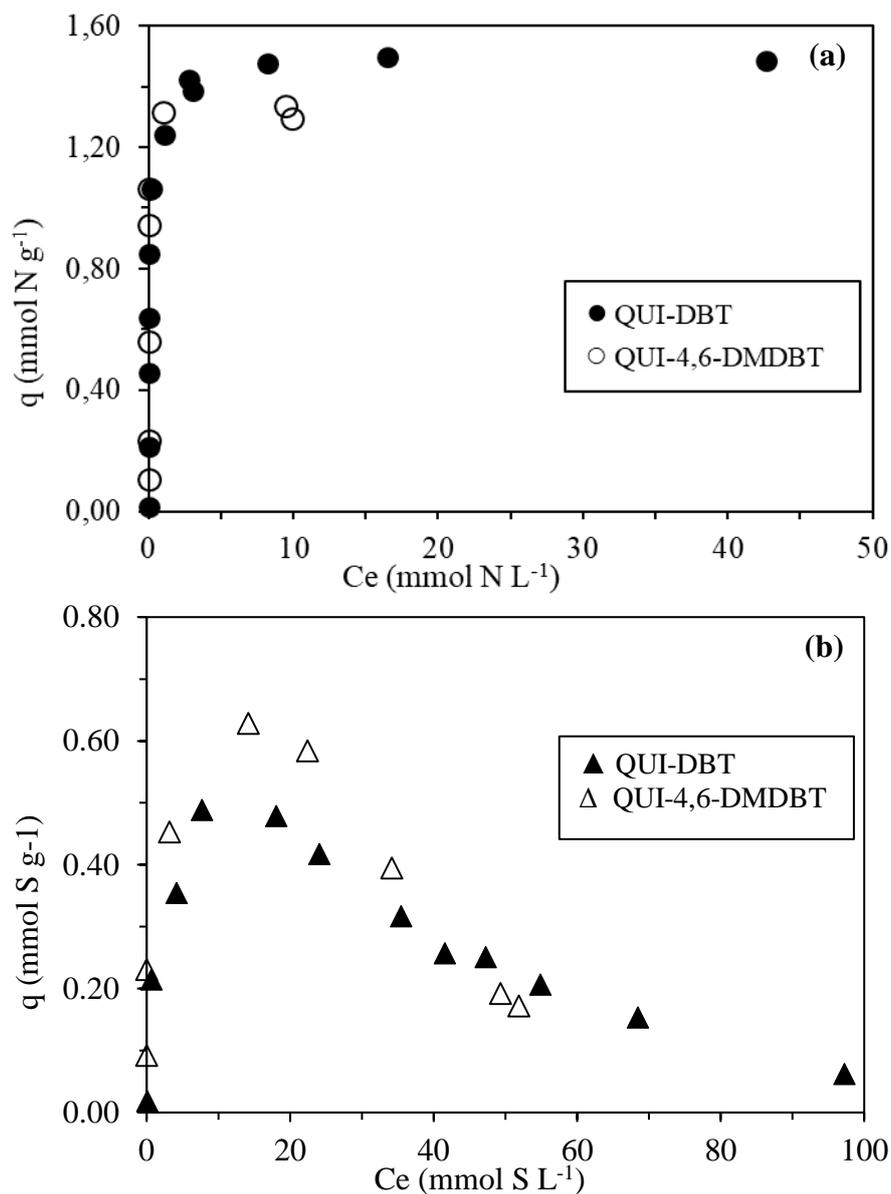
Fonte: A autora, 2017.

Silva et al. (2014) investigaram a performance da Siral 40 numa solução binária de QUI-4,6-DMDBT. Assim como neste trabalho, seus resultados indicaram que tanto a remoção do composto nitrogenado quanto do composto sulfurado foram prejudicadas pela competição. Mas, diferente do que foi observado neste trabalho, os autores não obtiveram curvas de remoção com inclinação negativa. Vale ressaltar que a Siral 40 é um sólido com mesoporos, portanto, é esperado que o efeito de impedimento estérico seja menos pronunciado, além disso, a performance deste sólido na remoção de 4,6-DMDBT foi baixa,  $q_{S(4,6\text{-DMDBT})} < 0,1 \text{ mmol S L}^{-1}$ , o que pode ter dificultado a observação de declínios.

A Figura 28 apresenta as isotermas de adsorção binárias QUI-DBT e QUI-4,6-DMDBT ambas em n-C16 a 40 °C e obtidas com o adsorvente LaUSY. A tendência de estabilização das curvas de remoção da QUI (Figura 28a) na presença do 4,6-DMDBT

em menor valor do que na presença do DBT indica que o composto de maior volume e densidade eletrônica influenciam mais na adsorção da QUI, pois a adsorção deste composto ocasiona um maior bloqueio de poros e como possui interação mais forte com o adsorvente, dificulta uma possível substituição do composto sulfurado pela QUI.

Figura 28 – Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva QUI-4,6-DMDBT e QUI-DBT em n-hexadecano, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



Legenda: (a) isotermas de adsorção da QUI na presença dos compostos sulfurados (4,6-DMDBT ou DBT); (b) isotermas de adsorção dos compostos sulfurados (4,6-DMDBT ou DBT) na presença da QUI.

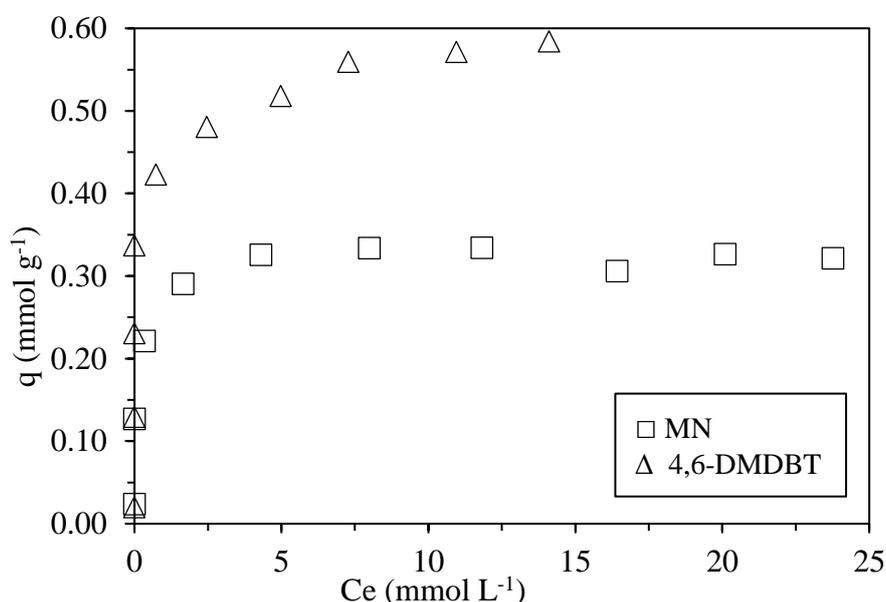
Fonte: A autora, 2017.

Das curvas de remoção dos compostos sulfurados (Figura 28b), observa-se que a quantidade máxima adsorvida do 4,6-DMDBT foi maior do que a do DBT. Além disto,

ao analisar as inclinações destas isotermas se observa, na região do declínio, uma inclinação da curva do 4,6-DMDBT mais acentuada do que a do DBT. Portanto, em altas concentrações, situação onde há um menor número de sítios disponíveis para a adsorção dos compostos sulfurados, uma vez que há adsorção preferencial do composto nitrogenado, o composto que adsorve predominantemente por quimissorção é mais influenciado pelo efeito da competição do que o composto que adsorve por fisissorção.

Na Figura 29 encontram-se os resultados da isoterma de adsorção competitiva 4,6-DMDBT-MN em n-C16 a 40 °C obtida com o adsorvente LaUSY. Os dados desta isoterma também estão apresentados na Tabela 25 (APÊNDICE C). Nota-se que as curvas de remoção de ambos os compostos tendem a uma estabilização, indicando que a capacidade máxima de adsorção ocorrerá em torno de  $Q_{MN} \cong 0,33 \text{ mmol MN g}^{-1}$  e de  $Q_S$  (4,6-DMDBT)  $\cong 0,58 \text{ mmol S g}^{-1}$ . A maior remoção do composto sulfurado indica que o adsorvente LaUSY tem maior afinidade com este composto do que com o composto aromático.

Figura 29 – Isotermas de adsorção competitiva metilnaftaleno - 4,6-dimetildibenzotiofeno em n-hexadecano, a 40 °C obtida com o adsorvente LaUSY

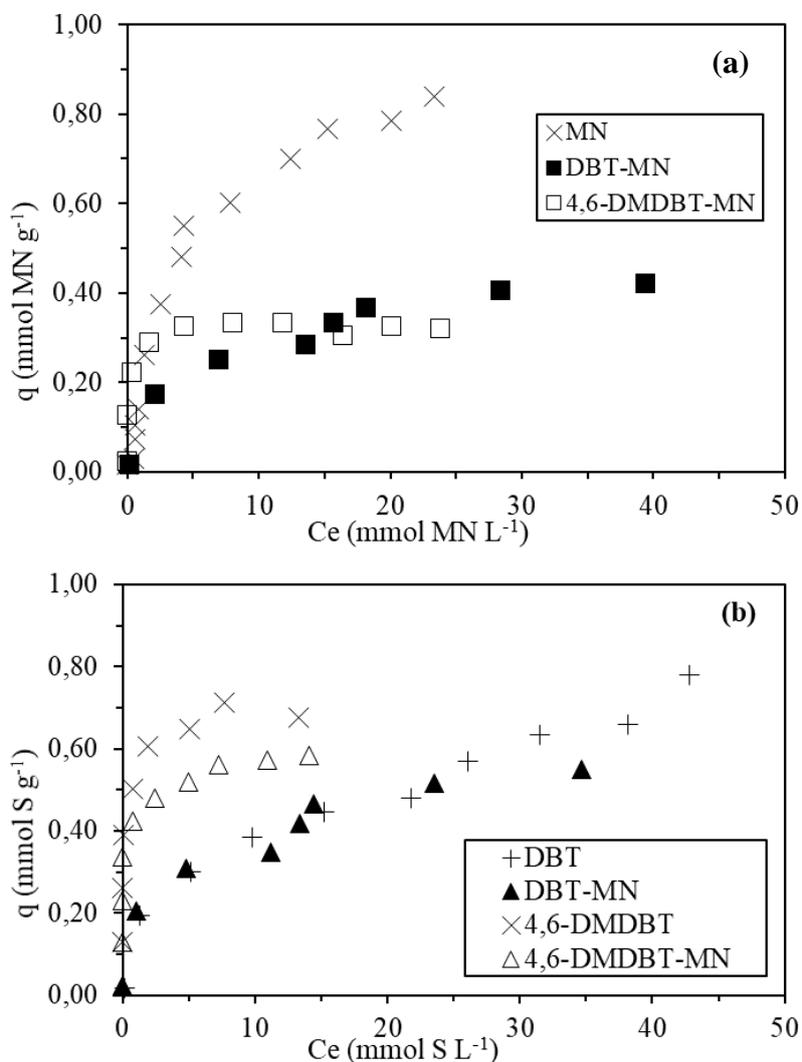


Fonte: A autora, 2017.

A competição entre o 4,6-DMDBT e o MN, assim como na isoterma DBT-MN, não produziu curvas com um máximo na adsorção, portanto, o efeito da competição não é visualmente observado na representação desta isoterma. Para observar o efeito desta

competição foram representadas em um único gráfico as isotermas dos compostos sulfurados e aromático em situação com e sem competição (Figura 30).

Figura 30 – Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva (MN-4,6-DMDBT e MN-DBT) e sem competição (MN, DBT e 4,6-DMDBT), em n-hexadecano, obtida com o adsorvente LaUSY.



Legenda: (a) isotermas de adsorção do MN nos sistemas: (x) MN, (■) DBT-MN e (□) 4,6-DMDBT-MN; (b) isotermas de adsorção dos sulfurados nos sistemas: (+) DBT, (x) 4,6-DMDBT, (▲) DBT-MN e (Δ) 4,6-DMDBT-MN.

.Fonte: A autora, 2017.

A Figura 30a apresenta as curvas de remoção do MN obtidas nas isotermas competitivas DBT-MN e 4,6-DMDBT-MN e na isoterma sem competição. Foi observada uma forte inibição da remoção do composto aromático provocada pela competição com os compostos tiofênicos pelos sítios de adsorção. Em baixas concentrações foi observada uma maior inibição da remoção do MN no sistema DBT-MN do que no sistema 4,6-DMDBT-MN. Isto foi consequência de uma maior remoção do DBT quando comparado com a remoção do 4,6-DMDBT ( $q_{\text{DBT}} > q_{4,6\text{-DMDBT}}$ ), quando  $q_{\text{DBT}}$  se aproxima de  $q_{4,6\text{-DMDBT}}$  os efeitos sobre a remoção do MN se equivalem. Portanto, de um modo geral, os

compostos sulfurados afetam de forma similar o desempenho do adsorvente LaUSY na remoção do MN.

Na Figura 30b encontram-se as curvas de remoção do DBT e do 4,6-DMDBT obtidas nas isotermas de adsorção competitivas DBT-MN e 4,6-DMDBT-MN e nas isotermas sem competição. A presença do composto aromático inibiu a remoção do 4,6-DMDBT em torno de 17 % e não afetou significativamente a remoção do DBT. O maior efeito da competição na remoção do 4,6-DMDBT é consequência do mecanismo de adsorção pelo qual a molécula se adsorve, a quimissorção. Este mecanismo é fortemente influenciado pelo número de sítios disponíveis para adsorção, como nos sistemas competitivos há uma natural redução do número dos sítios disponíveis, já era esperado que a remoção do 4,6-DMDBT fosse mais afetada do que a do DBT.

Bhandari et al. (2006) avaliaram a zeólita NiY como adsorvente na remoção de diferentes compostos sulfurados (BT, DBT e 4,6-DMDBT) na presença de diferentes quantidades de benzeno. Eles concluíram que a remoção do 4,6-DMDBT é mais prejudicada pela presença do benzeno que os demais sulfurados, corroborando com o resultado obtido neste trabalho.

Os resultados apresentados por Zhang et al. (2008) também ratificam os resultados apresentados no presente trabalho. Eles estudaram a zeólita AgY(I) e observaram uma maior capacidade de adsorção de 4,6-DMDBT do que de DBT em presença de benzeno e associaram estes resultados a maior densidade eletrônica dos anéis do 4,6-DMDBT quando comparado ao DBT, o que faz com que a interação do 4,6-DMDBT seja mais forte do que a do DBT favorecendo a adsorção do primeiro composto. Como no presente trabalho a zeólita foi impregnada com espécies de lantânio é esperado que esta maior densidade eletrônica favoreça a adsorção do composto tiofênico através da ligação direta entre o metal e o enxofre.

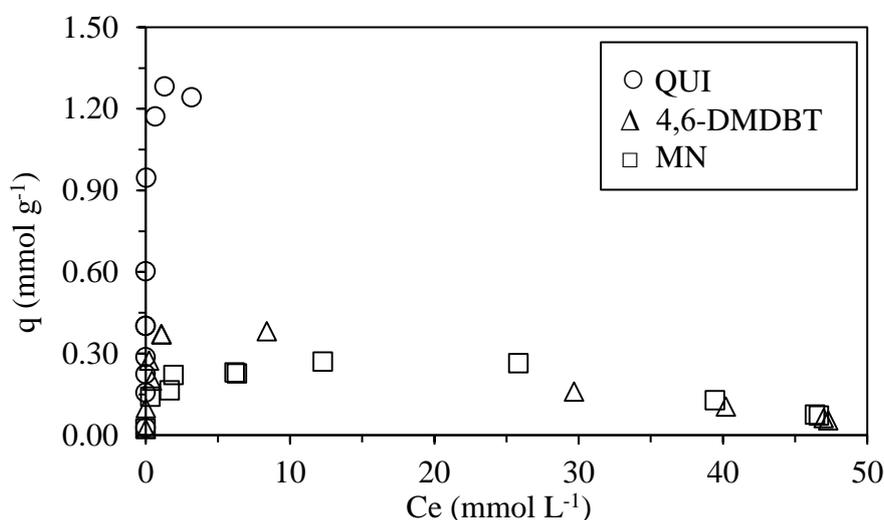
Hernandez, Fino e Russo (2010) estudaram a adsorção competitiva de compostos tiofênicos (BT, DBT e 4,6-DMDBT) sobre sílica-alumina modificada e carvão ativado comercial e modificado em leito fixo e constaram que o 4,6-DMDBT faz uma interação mais forte com os adsorventes do que o DBT através da observação do fenômeno da substituição de um adsorvato de menor afinidade por outro de maior afinidade. Eles relataram que o carvão ativado comercial teve o BT e DBT substituído pelo 4,6-DMDBT e que nos sólidos modificados com a inserção do níquel este fenômeno foi minimizado, pois a interação entre o adsorvato e o metal é mais forte, dificultando a substituição.

### 3.3.3. Mistura ternária de solutos

Uma solução ternária de solutos composta por um composto nitrogenado (QUI), um sulfurado (4,6-DMDBT) e um aromático (MN) dissolvidos em um solvente (n-C16) foi utilizada para investigar a competição e a influência de diferentes compostos tiofênicos na performance de adsorção da zeólita LaUSY. Os dados desta isoterma estão apresentados na Figura 31 e nas Tabelas 26 e 27, no APÊNDICE C.

A isoterma ternária QUI-MN-4,6-DMDBT apresentou o mesmo comportamento da isoterma QUI-MN-DBT ambas obtidas com o adsorvente LaUSY a 40 °C, ou seja, o composto nitrogenado continua apresentando maior afinidade com o sólido estudado do que os compostos sulfurados e o aromático e sua remoção foi pouco influenciada pela competição entre os compostos pelos sítios de adsorção. Já a adsorção do MN e do 4,6-DMDBT foi fortemente afetada pela presença do composto nitrogenado, e suas isotermas são representadas por um gráfico do tipo vulcão.

Figura 31 – Isotermas de adsorção competitiva quinolina-4,6-dimetildibenzotiofeno-metilnaftaleno, em n-hexadecano, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



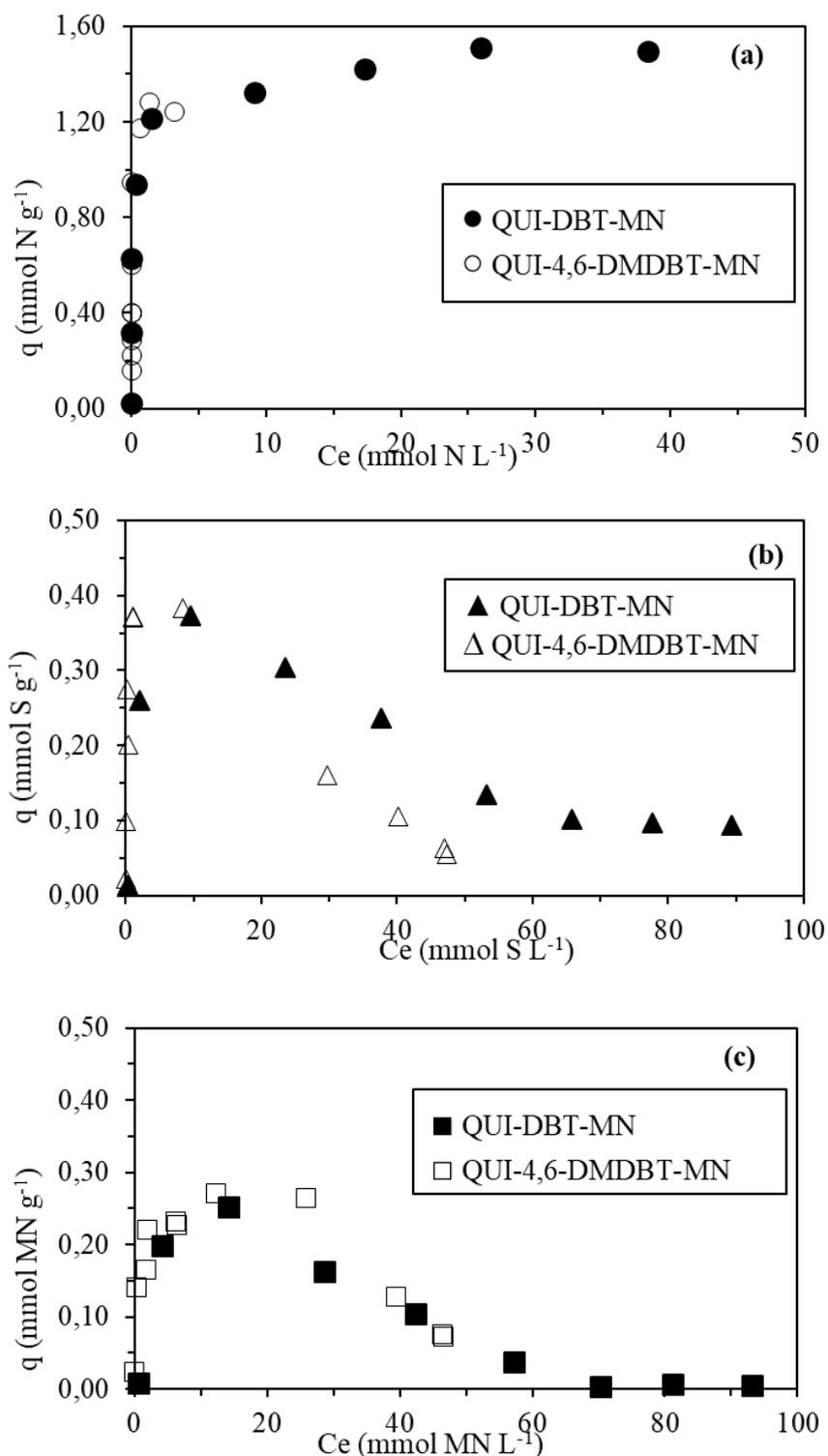
Fonte: A autora, 2017

Na Figura 32 estão apresentadas as isotermas ternárias QUI-MN-DBT e QUI-MN-4,6-DMDBT obtidas com o adsorvente LaUSY. Nas Figuras 32a e 32c, nota-se que as curvas de remoção da QUI e do MN em sistema ternário se sobrepõem mesmo com a mudança do composto sulfurado, indicando que os compostos sulfurados (DBT e 4,6-

DMDBT) exercem a mesma influência na remoção do composto nitrogenado e do aromático, resultados similares a estes foram obtidos com as isotermas binárias, logo pode-se concluir que a estabilização da curva de remoção do composto nitrogenado na presença de MN e 4,6-DMDBT, que não foi obtida experimentalmente, pode acontecer por volta de  $q_N \cong 1,5 \text{ mmol de N g}^{-1}$ , valor obtido no sistema QUI-DBT-MN. Na Figura 32c não foi observada a inibição completa da remoção do MN na presença do 4,6-DMDBT devido a limitação da solubilidade do 4,6-DMDBT, que impossibilitou a produção de soluções com concentrações iniciais tão elevadas quanto as produzidas com DBT.

Nas isotermas binárias, em baixas concentrações, a QUI afetou menos a remoção do 4,6-DMDBT do que a remoção do DBT. Por outro lado, a presença do MN afetou mais a remoção do 4,6-DMDBT do que a do DBT. Aparentemente, a combinação destes efeitos causou uma igualdade nas isotermas de adsorção dos compostos sulfurados na região de ascensão nos sistemas ternário. Já na zona de declínio da curva, ou seja, em altas concentrações, foi observada uma inclinação mais negativa da isoterma de adsorção do 4,6-DMDBT do que do DBT (Figura 32b), indicando que o processo de adsorção do 4,6-DMDBT sofreu um efeito inibitório, causado pela competição, maior que o DBT. Como já explicado esta zona de declínio é caracterizada por ter um menor número de sítios disponíveis para a adsorção dos sulfurados, logo é esperado que o adsorvato que adsorve predominantemente por quimissorção sinta mais o efeito da competição do que o adsorvato que adsorve predominantemente por fisissorção.

Figura 32 – Comparação entre as isotermas de adsorção ternária de QUI-MN-4,6-DMDBT e de QUI-MN-DBT em n-C16, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY

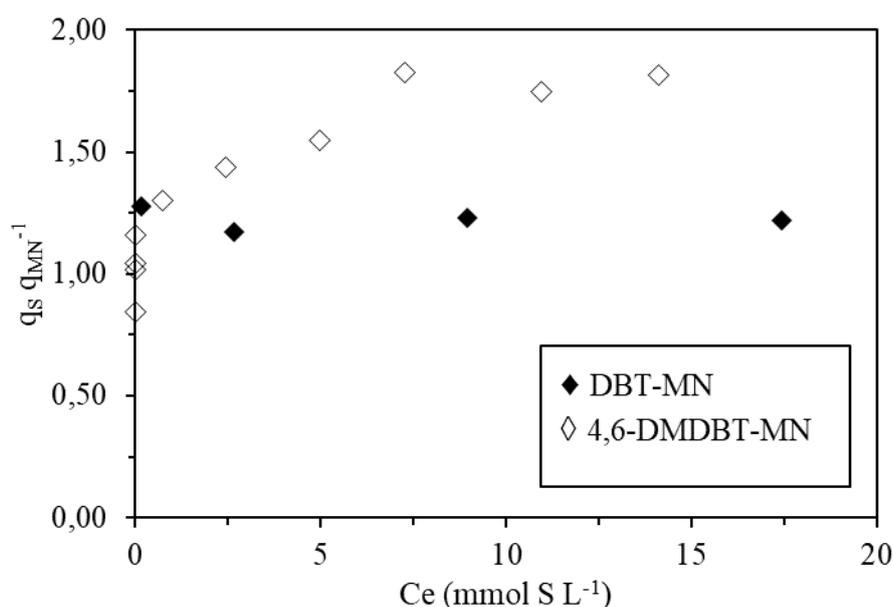


Legenda: (a) Isotermas de adsorção da QUI em presença dos sulfurados (DBT ou 4,6-DMDBT) e do MN;  
 (b) Isotermas de adsorção dos sulfurados (4,6-DMDBT ou DBT) em presença da QUI e MN;  
 (c) Isotermas de adsorção do MN em presença de QUI e dos sulfurados (4,6-DMDBT ou DBT).

Fonte: A autora, 2017.

E, por fim, na Figura 33 encontra-se a seletividade aos compostos sulfurados em relação ao composto aromático. Esta seletividade é a razão entre as quantidades adsorvidas dos compostos sulfurados e do composto aromático,  $q_S q_{MN}^{-1}$ , nos sistemas DBT-MN e 4,6-DMDBT-MN (KIM et al., 2006). Esta avaliação da seletividade foi feita para toda a faixa de concentração estudada.

Figura 33 – Seletividade aos compostos sulfurados em relação ao aromático obtida com o adsorvente LaUSY.



Legenda: Seletividade do (◇) 4,6-DMDBT e do (◆)DBT, ambos em relação ao MN.

Fonte: A autora, 2017.

Observa-se que o adsorvente modificado (LaUSY), que já tinha se mostrado mais seletivo para o composto sulfurado (DBT) na presença do MN do que o adsorvente USY, mostrou-se ainda mais seletivo para o composto com maior eletronegatividade. A seletividade do 4,6-DMDBT estabilizou em torno de 1,8, 50 % acima da estabilização da seletividade do DBT.

De um modo geral, a avaliação da seletividade de adsorção dos compostos sulfurados na presença do MN mostrou que a zeólita LaUSY, sólido microporoso, tem maior afinidade pelo composto mais eletronegativo, mesmo apresentando um maior volume e um maior impedimento estérico. A maior afinidade do sólido pelo composto mais refratário às reações de HDS é uma característica favorável para um adsorvente na dessulfurização adsortiva. A alta afinidade do sólido com a quinolina possibilita o uso do adsorvente em sistema de adsorção como pré-tratamento ao HDT. E, por fim, a avaliação da seletividade indicou que o adsorvente LaUSY é mais seletivo para o composto

sulfurado de maior volume e densidade eletrônica. A ordem crescente de seletividade da zeólita LaUSY é  $MN \approx DBT < 4,6\text{-DMDBT} \ll QUI$ .

### 3.4. O uso do tolueno como solvente de regeneração

O desenvolvimento de sólidos com seletividade e capacidade de adsorção elevadas e fácil regeneração é um grande desafio para a expansão do uso dos processos que usam a adsorção. Um sólido regenerável diminui drasticamente os custos do processo de adsorção (THOMAS et al., 2010), pois o reuso reduz os gastos com o adsorvente e, além disto, há uma mitigação dos danos ambientais causados pelo descarte dos resíduos sólidos gerados após o processo de adsorção.

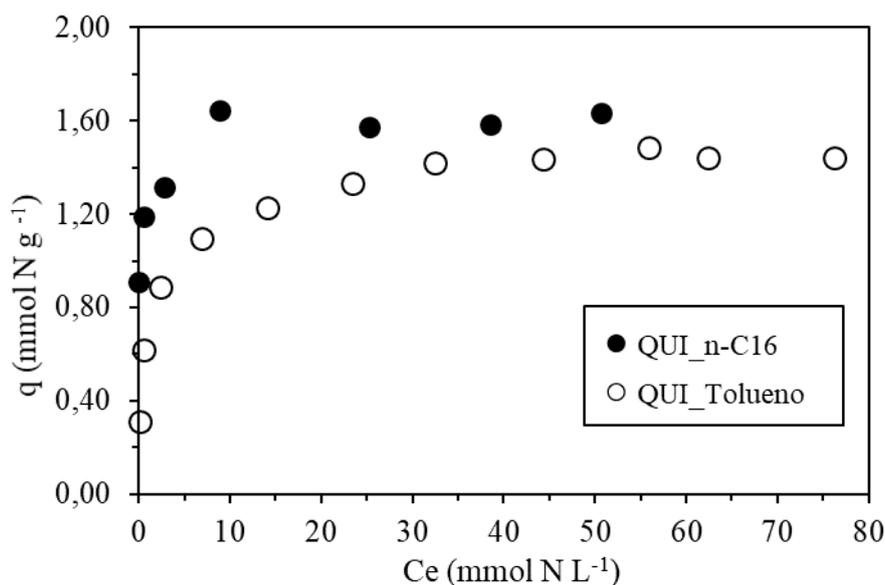
Assim, de modo a avaliar a viabilidade do uso do tolueno como um possível solvente a ser utilizado na regeneração do adsorvente LaUSY foram obtidas isotermas de adsorção, com e sem competição, dos compostos nitrogenado (quinolina), sulfurados (DBT ou 4,6-DMDBT) e aromático (metilnaftaleno) usando a zeólita LaUSY a partir de soluções preparadas usando o tolueno como solvente. A comparação entre as isotermas obtidas a partir das soluções em n-C16 e em tolueno trará informações sobre a afinidade entre os solutos e o solvente, de modo que quanto menor a remoção dos solutos da solução, maior a afinidade deste com o solvente e, conseqüentemente, maior será a sua eficiência na regeneração do adsorvente.

#### 3.4.1. Isotermas com soluto único (monocomponente)

A Figura 34 apresenta as isotermas de adsorção sem competição da QUI em tolueno e em n-C16 obtidas com o adsorvente LaUSY, a 40 °C. A Tabela 28 (APÊNDICE C) apresenta as concentrações iniciais ( $C_0$ ) e de equilíbrio em solução ( $C_e$ ) e a quantidade removida por grama de adsorvente ( $q_e$ ) da isoterma QUI em tolueno. A mudança do solvente não alterou o perfil das isotermas de quinolina. Segundo as classificações de Giles et al. (1960) e de McCabe, Smith e Harriot (1993), a isoterma de adsorção de QUI é do tipo H2 e a adsorção é extremamente favorável em ambos os solventes. As remoções

de QUI ( $Q_N$ ) na presença de tolueno e n-C16 são, aproximadamente, de 1,44 e 1,63 mmol de N · g<sup>-1</sup> de adsorvente, respectivamente. A capacidade adsortiva do sólido com o solvente tolueno caiu em torno de 12 % quando comparado com o solvente n-C16.

Figura 34 – Isotermas de adsorção sem competição da quinolina, em diferentes solventes, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



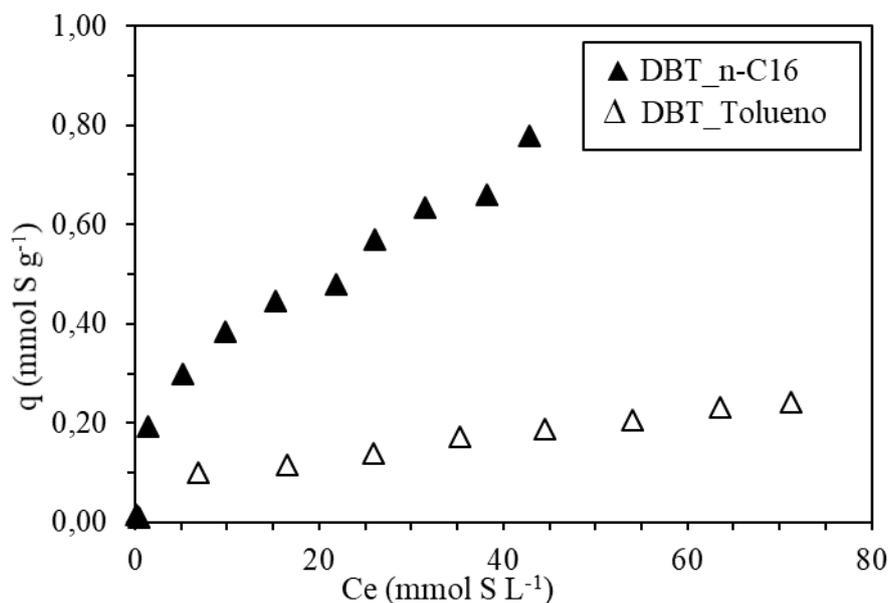
Legenda: Isotermas de adsorção da QUI em (○) tolueno e (●) n-hexadecano.

Fonte: A autora, 2017.

Thomas et al. (2010) afirmaram que quanto maior for a seletividade do sólido por um composto, maior é a energia necessária para a dessorção desta substância. Sendo assim, no método de regeneração por lavagem com solvente, quanto mais seletivo for um adsorvente por uma determinada substância maior deverá ser a afinidade do adsorvato pelo solvente de regeneração. A pequena diferença entre as capacidades de adsorção da quinolina na presença dos solventes n-C16 e tolueno indica que a quinolina apresenta maior afinidade com o adsorvente do que com o solvente de regeneração, mostrando que o tolueno não é o solvente mais adequado para a regeneração do adsorvente LaUSY saturado com o composto nitrogenado.

Na Figura 35 encontram-se as isotermas de adsorção do DBT em tolueno e n-C16 obtidas com o adsorvente LaUSY, a 40 °C. A Tabela 29 (APÊNDICE C) apresenta as concentrações iniciais e de equilíbrio em solução e a quantidade removida por grama de sólido obtidas para a isoterma de adsorção de DBT na presença de tolueno.

Figura 35 – Isotermas de adsorção sem competição do dibenzotiofeno, em diferentes solventes, a 40 °C, obtidas com o adsorvente LaUSY



Legenda: Isotermas de adsorção do DBT em (△) tolueno e (▲) n-hexadecano.

Fonte: A autora, 2017.

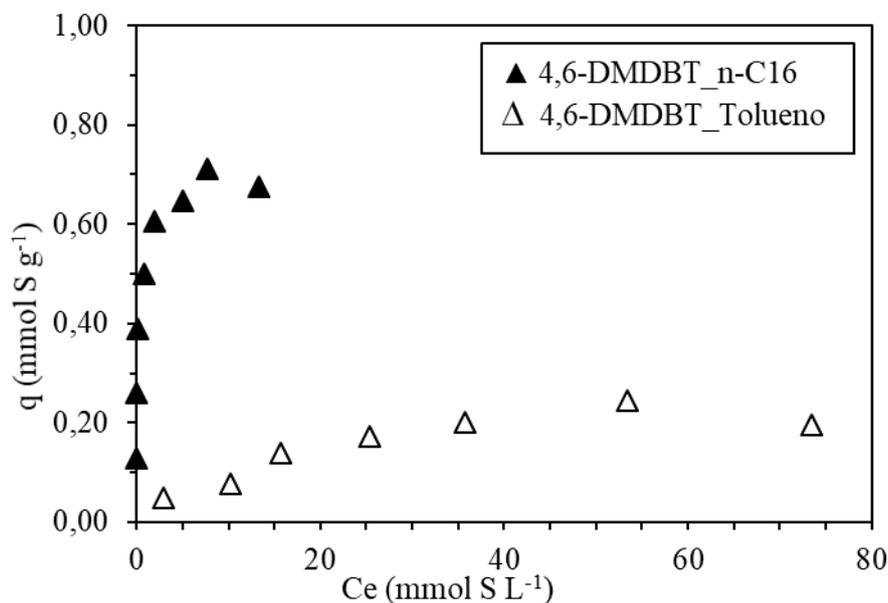
Observa-se que a adsorção do DBT foi menor na presença do tolueno, mas a mudança do solvente não alterou o perfil das isotermas, ou seja, a curva de remoção do DBT não apresentou estabilização, indicando que quanto maior a concentração do soluto em solução maior é a adsorção. As classificações de Giles et al. (1960) e de McCabe, Smith e Harriot (1993) indicam que a isoterma de DBT é do tipo L1 e a adsorção deste composto é favorável em tolueno, respectivamente.

Como as isotermas de adsorção do DBT em ambos os solventes não alcançaram a estabilização, o efeito da mudança do solvente na capacidade adsorptiva do adsorvente LaUSY foi verificado através da comparação das quantidades adsorvidas ( $q$ ) entre duas soluções com concentrações iniciais aproximadamente iguais, mas em solventes diferentes. Foram comparadas soluções com concentrações iniciais próximas a 71 mmol S L<sup>-1</sup>, os valores de  $q_{S(\text{DBT})}$  encontrados para a remoção em tolueno e em n-C16 foram, aproximadamente, de 0,23 e 0,78 mmol S g<sup>-1</sup> de adsorvente, respectivamente. Isto representa uma redução de 70 % da capacidade adsorptiva do adsorvente LaUSY na presença do tolueno.

Na Figura 36 encontram-se as isotermas de adsorção sem competição do 4,6-DMDBT em tolueno e em n-C16, a 40 °C, obtidas com o adsorvente LaUSY. A Tabela

30 (APÊNDICE C) apresenta as concentrações iniciais e de equilíbrio em solução e a quantidade removida por grama de sólido da isoterma 4,6-DMDBT em tolueno.

Figura 36 – Isotermas de adsorção sem competição de 4,6-dimetildibenzotiofeno, em diferentes solventes, a 40 °C, obtidas com o adsorvente LaUSY



Legenda: Isotermas de adsorção do 4,6-DMDBT em (Δ) tolueno e (▲) n-hexadecano.

Fonte: A autora, 2017.

A mudança do solvente não alterou o perfil das isotermas, ou seja, a curva de remoção do 4,6-DMDBT alcançou a estabilização, mas causou uma redução na remoção do 4,6-DMDBT. Segundo as classificações de Giles et al. (1960) e de McCabe, Smith e Harriot (1993), a isoterma de 4,6-DMDBT em tolueno é do tipo L2 e a adsorção é favorável, respectivamente.

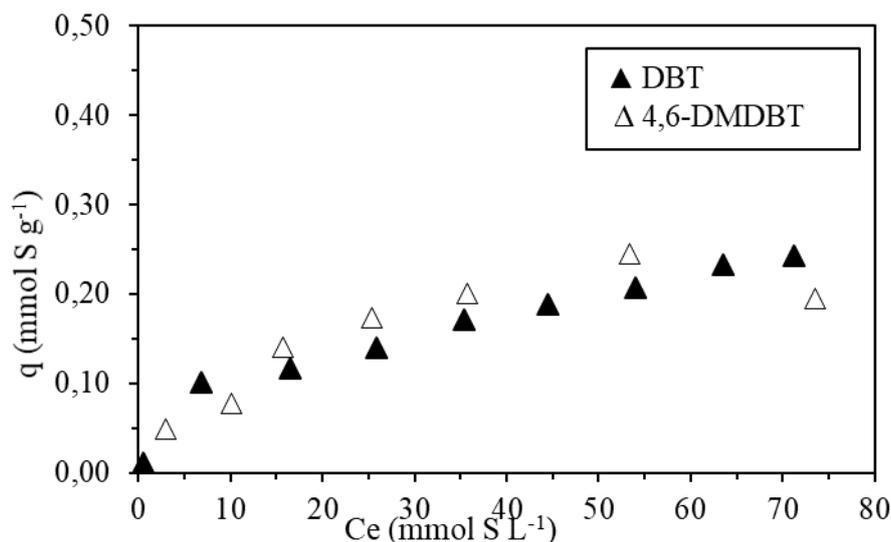
O efeito da mudança do solvente na remoção do 4,6-DMDBT foi verificado através da comparação da capacidade adsortiva do sólido, ou seja, os valores de  $Q_{S(4,6-DMDBT)}$  encontrados para a remoção em tolueno (0,20 mmol de S g<sup>-1</sup>) e em n-C16 (0,67 mmol de S g<sup>-1</sup>). A presença do tolueno reduziu a capacidade adsortiva do adsorvente LaUSY em 70 %.

A elevada redução na remoção do DBT e do 4,6-DMDBT na presença do tolueno sugere que estes compostos têm maior afinidade com o solvente aromático do que com o adsorvente LaUSY, indicando que o tolueno tem um potencial interessante para a regeneração de zeólitas saturadas com compostos tiofênicos.

A Figura 37 apresenta as isotermas de adsorção sem competição do DBT e do 4,6-DMDBT em tolueno, a 40 °C, obtidas com o adsorvente LaUSY. A semelhança entre as

curvas de remoção indica que o adsorvente LaUSY apresentou a mesma performance na remoção dos compostos sulfurados. Estes resultados sugerem que o tolueno terá a mesma eficiência na regeneração do sólido saturado tanto com o DBT quanto com o 4,6-DMDBT.

Figura 37 – Isotermas de adsorção sem competição do dibenzotiofeno e do 4,6-dimetildibenzotiofeno, em tolueno, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY

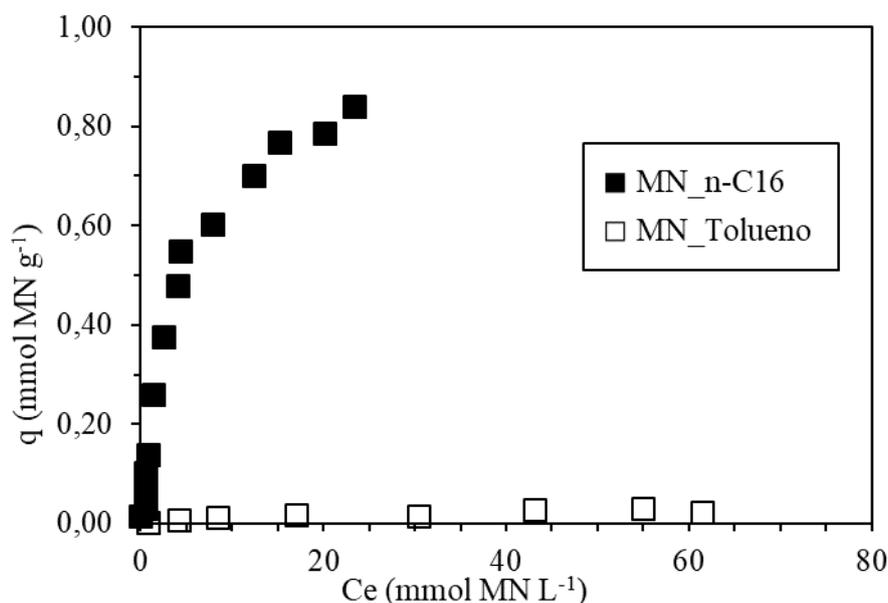


Legenda: Isoterma de adsorção (△) 4,6-DMDBT e (▲) DBT em tolueno .

Fonte: A autora, 2017.

A Figura 38 apresenta os resultados das isotermas de adsorção do MN em n-C16 e em tolueno, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY. A Tabela 31 (APÊNDICE C) apresenta as concentrações iniciais e de equilíbrio em solução e a quantidade removida por grama de sólido da isoterma de adsorção de MN em tolueno. Assim como na remoção dos compostos sulfurados, foi observada uma forte redução na remoção do MN na presença do solvente aromático, ou seja, o MN tem maior afinidade com o tolueno do que com o adsorvente. Como a estabilização da curva do MN em n-C16 não foi alcançada, o efeito da mudança do solvente foi observado comparando-se a quantidade de MN adsorvida na presença de n-C16 e tolueno para concentrações iniciais similares. Para a concentração inicial de aproximadamente 44 mmol de MN L<sup>-1</sup>, os valores de  $q_{MN}$  foram de, aproximadamente, de 0,76 e 0,04 mmol de MN g<sup>-1</sup> para as isotermas de adsorção de MN em n-C16 e tolueno, respectivamente. A presença do tolueno evitou quase que completamente a adsorção do MN sobre o adsorvente LaUSY, indicando que o soluto aromático tem alta afinidade com o solvente de regeneração.

Figura 38 – Isotermas de adsorção sem competição do metilnaftaleno, em diferentes solventes, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



Legenda: Isoterma de adsorção do MN em (□) tolueno e (■) n-hexadecano.

Fonte: A autora, 2017.

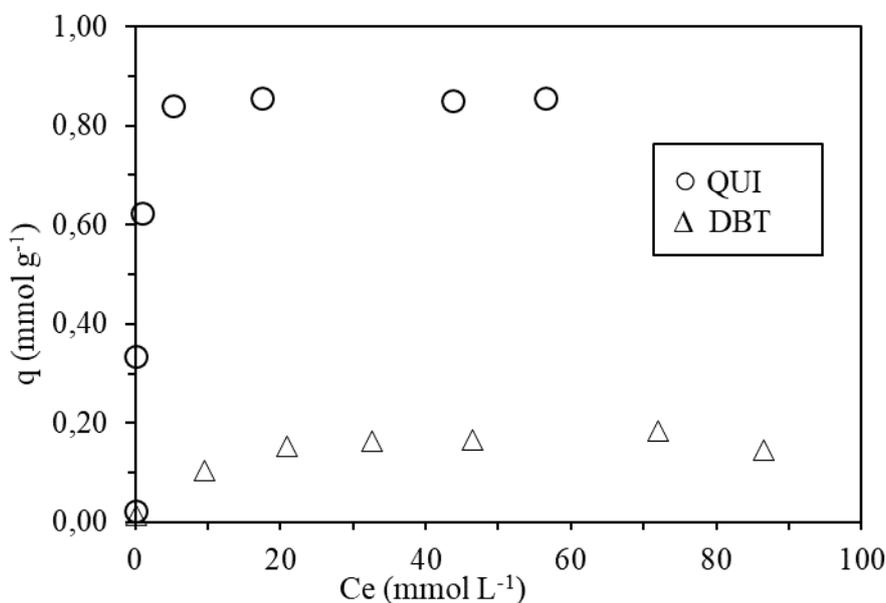
A afinidade dos compostos com o tolueno aumenta na seguinte ordem: QUI << 4,6-DMDBT ~ DBT < MN. Conclui-se que quanto menor é a polaridade do composto, maior é a afinidade com o tolueno, composto apolar. Portanto, espera-se que a dessorção da QUI, composto mais polar dentre os estudados, obtenha melhores resultados com solventes polares. Koriakin et al. (2010) e Han, Lin e Zheng (2014) estudaram a performance de solventes de regeneração polares e apolares. Ambos concluíram que o solvente polar foi mais eficiente na regeneração de sólidos saturados com compostos nitrogenados.

### 3.4.2. Isotermas binárias de solutos

A Figura 39 apresenta a isoterma de adsorção competitiva QUI-DBT em tolueno, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY. Na Tabela 32 (APÊNDICE C) encontram-se as informações sobre os dados de equilíbrio e as concentrações iniciais dos solutos desta isoterma. Observa-se que ambas as isotermas alcançaram a estabilização, indicando que a saturação do adsorvente foi alcançada e que a capacidade máxima adsortiva do sólido

foi, aproximadamente, de  $0,86 \text{ mmol de N g}^{-1}$  para a QUI e de  $0,17 \text{ mmol de S g}^{-1}$  para o DBT.

Figura 39 – Isotermas de adsorção competitiva quinolina-dibenzotiofeno em tolueno, a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , sobre o adsorvente LaUSY

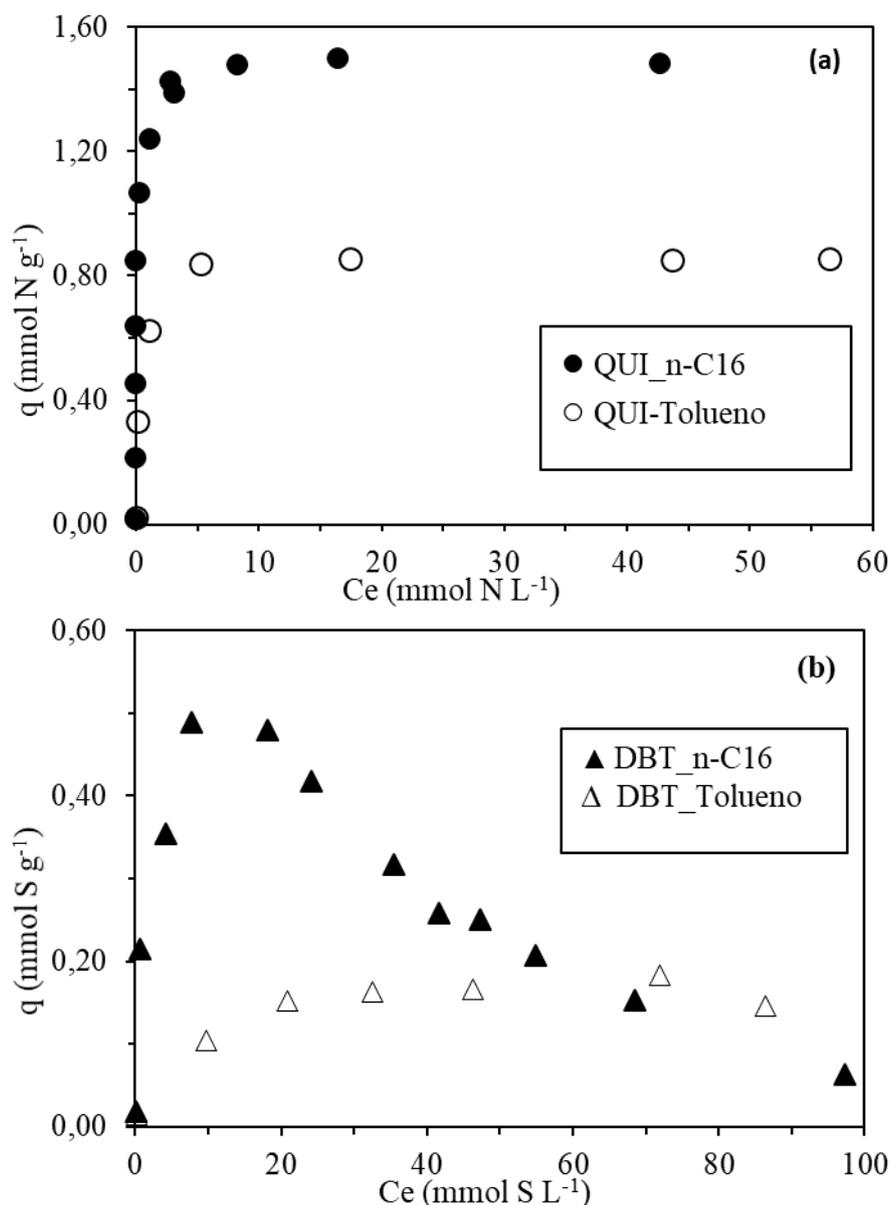


Fonte: A autora, 2017.

A Figura 40 apresenta as isotermas de adsorção de QUI-DBT em n-C16 e em tolueno, a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtidas com o adsorvente LaUSY. Nas Figuras 40a e 40b encontram-se as isotermas de adsorção da QUI na presença do DBT e as isotermas de adsorção de DBT na presença da QUI nos solventes tolueno e n-C16.

A quantidade de QUI removida na presença do DBT com o solvente tolueno ( $0,86 \text{ mmol de N g}^{-1}$ ) é muito menor do que com o solvente n-C16 ( $1,5 \text{ mmol de N g}^{-1}$ ). Esta diferença causada pela mudança do solvente representa uma redução de 43 % que é muito maior do que os 12 % encontrados na comparação entre as isotermas de adsorção de QUI sem competição na presença destes solventes (Figura 32). Isto indica que a presença do DBT inibe a adsorção da QUI. Este mesmo comportamento foi notado quando o n-C16 foi usado como solvente. É importante salientar que a afinidade entre a QUI e o tolueno ainda é baixa, indicando que para a remoção do composto nitrogenado é necessária a investigação do uso de outros solventes.

Figura 40 - Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva QUI-DBT em tolueno e em n-C16, a 40 °C, sobre o adsorvente LaUSY



Legenda: (a) Isotermas de adsorção da QUI na presença do DBT em (●) n-hexadecano e (○) tolueno;

(b) Isotermas de adsorção do DBT na presença da QUI em (▲) n-hexadecano ou em (△) tolueno.

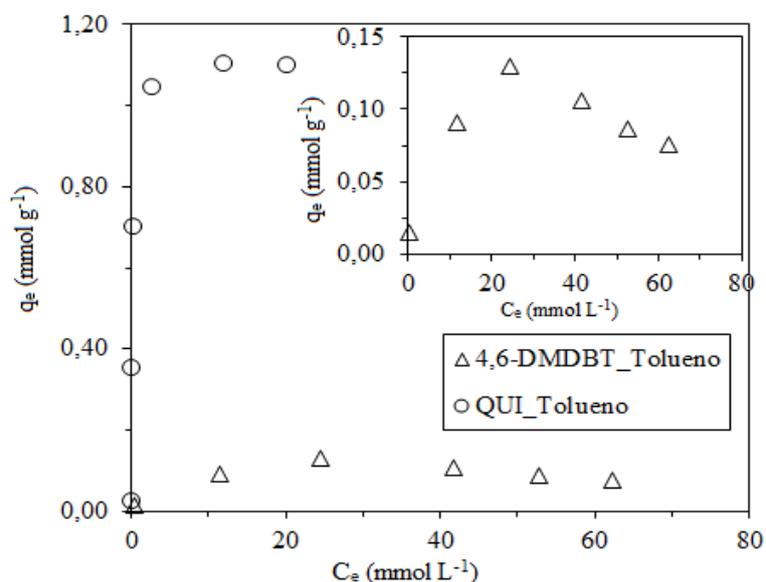
Fonte: A autora, 2017.

Quanto à remoção do DBT na presença de QUI em diferentes solventes são observados perfis de isotermas bem diferentes (Figura 40b). Enquanto a curva de remoção do DBT em n-C16 apresenta um máximo de adsorção seguido de um declínio e de uma estabilização, a curva de remoção DBT em tolueno apresenta um crescimento seguido da estabilização da quantidade adsorvida. A ausência do declínio na curva do DBT em presença de QUI usando o tolueno como solvente está associada à redução da remoção

de ambos os compostos e a menor afinidade entre a QUI e o adsorvente, diminuindo a preferência da adsorção do composto nitrogenado frente ao composto sulfurado, minimizando a competição e evitando a ocorrência do fenômeno da substituição dos adsorvatos.

As concentrações iniciais e de equilíbrio em solução e a quantidade removida por grama de sólido da isoterma de adsorção competitiva QUI-4,6-DMDBT em tolueno obtidas com o adsorvente LaUSY, a 40 °C, estão apresentadas na Tabela 33 (APÊNDICE C). Esta isoterma está ilustrada na Figura 41.

Figura 41 – Isotermas de adsorção competitiva quinolina-4,6-dimetildibenzotiofeno, em tolueno, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY

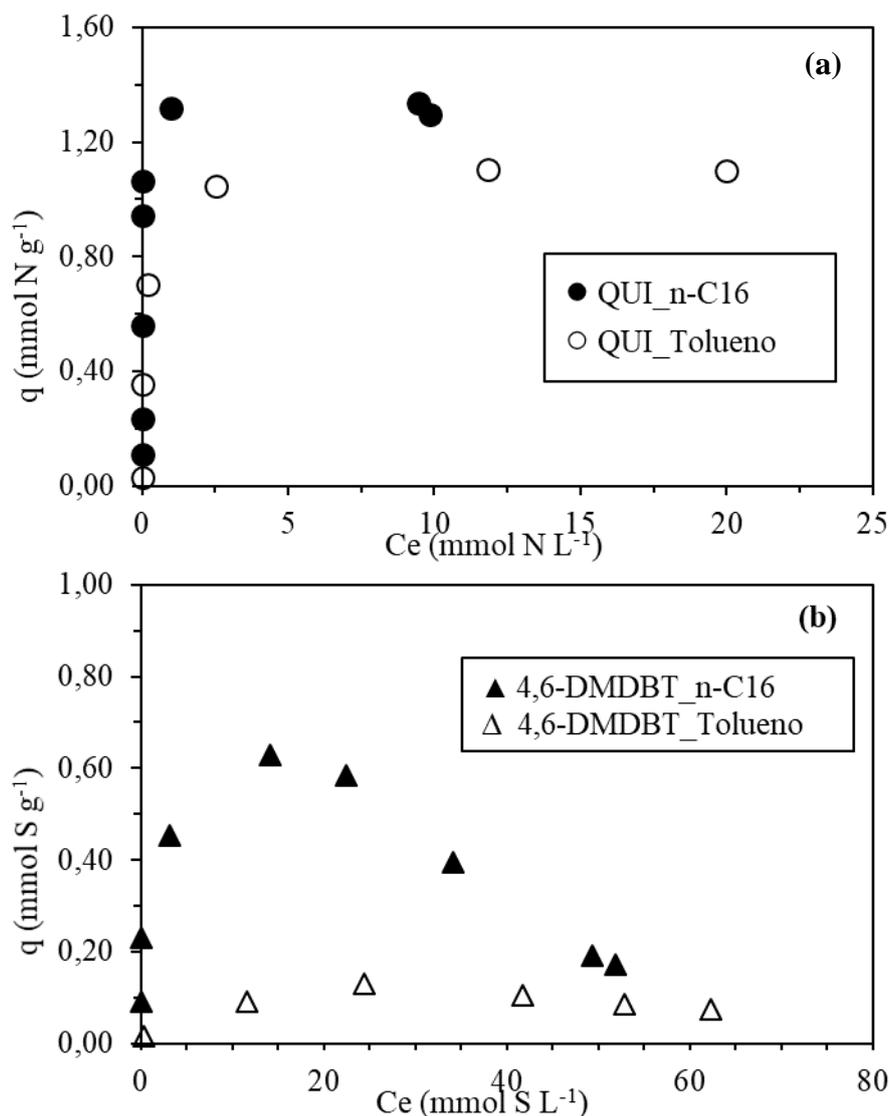


Fonte: A autora, 2017.

A capacidade adsortiva da zeólita LaUSY para a remoção do composto nitrogenado na situação de competição com o 4,6-DMDBT em tolueno foi de, aproximadamente, 1,10 mmol de N g<sup>-1</sup>. Já a quantidade removida do composto sulfurado não ultrapassou o valor de 0,13 mmol de S g<sup>-1</sup>, valor obtido no ponto máximo da curva de remoção.

A Figura 42 apresenta a comparação entre os perfis das isotermas de adsorção competitivas QUI-4,6-DMDBT em n-C16 e em tolueno obtidas com o adsorvente LaUSY a 40 °C.

Figura 42 - Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva QUI-4,6-DMDBT em tolueno e em n-C16, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY

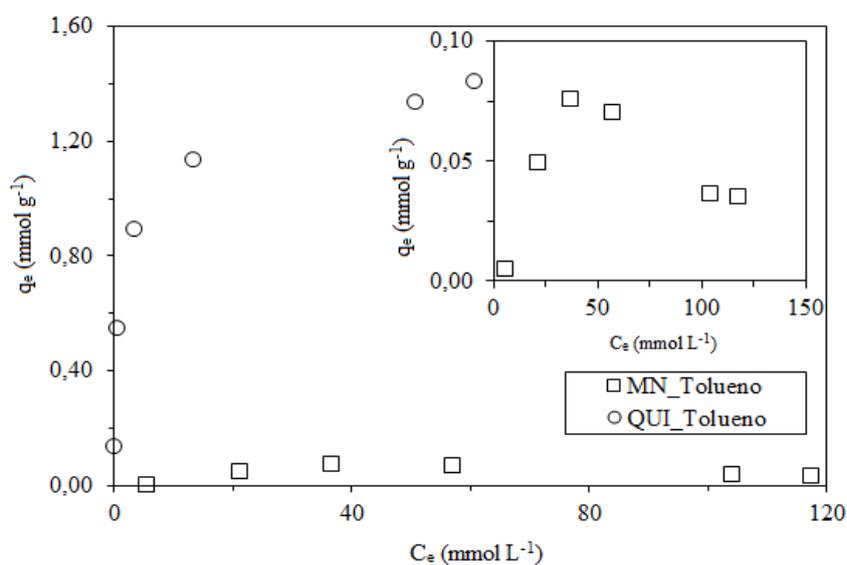


Legenda: (a) Isotermas de adsorção da QUI na presença do 4,6-DMDBT em (●) n-hexadecano e (○) Tolueno; (b) Isotermas de adsorção do 4,6-DMDBT na presença da QUI em (▲) n-hexadecano e (△) tolueno.

Fonte: A autora, 2017.

As concentrações iniciais e de equilíbrio em solução e a quantidade removida por grama de sólido da isoterma de adsorção competitiva QUI-MN em tolueno obtida com o adsorvente LaUSY, a 40 °C, estão apresentadas na Tabela 34 (APÊNDICE C) e os dados de equilíbrio estão ilustrados na Figura 43. Para ambos os solutos, as isotermas não alcançaram a estabilização. Nota-se na isoterma de adsorção de QUI uma tendência de estabilização em torno de 1,40 mmol de N g<sup>-1</sup>, enquanto a isoterma de adsorção de MN apresenta o perfil de um vulcão, assim como ocorreu no sistema QUI-MN em n-C16, com o máximo de adsorção, aproximadamente, de 0,08 mmol de MN g<sup>-1</sup>.

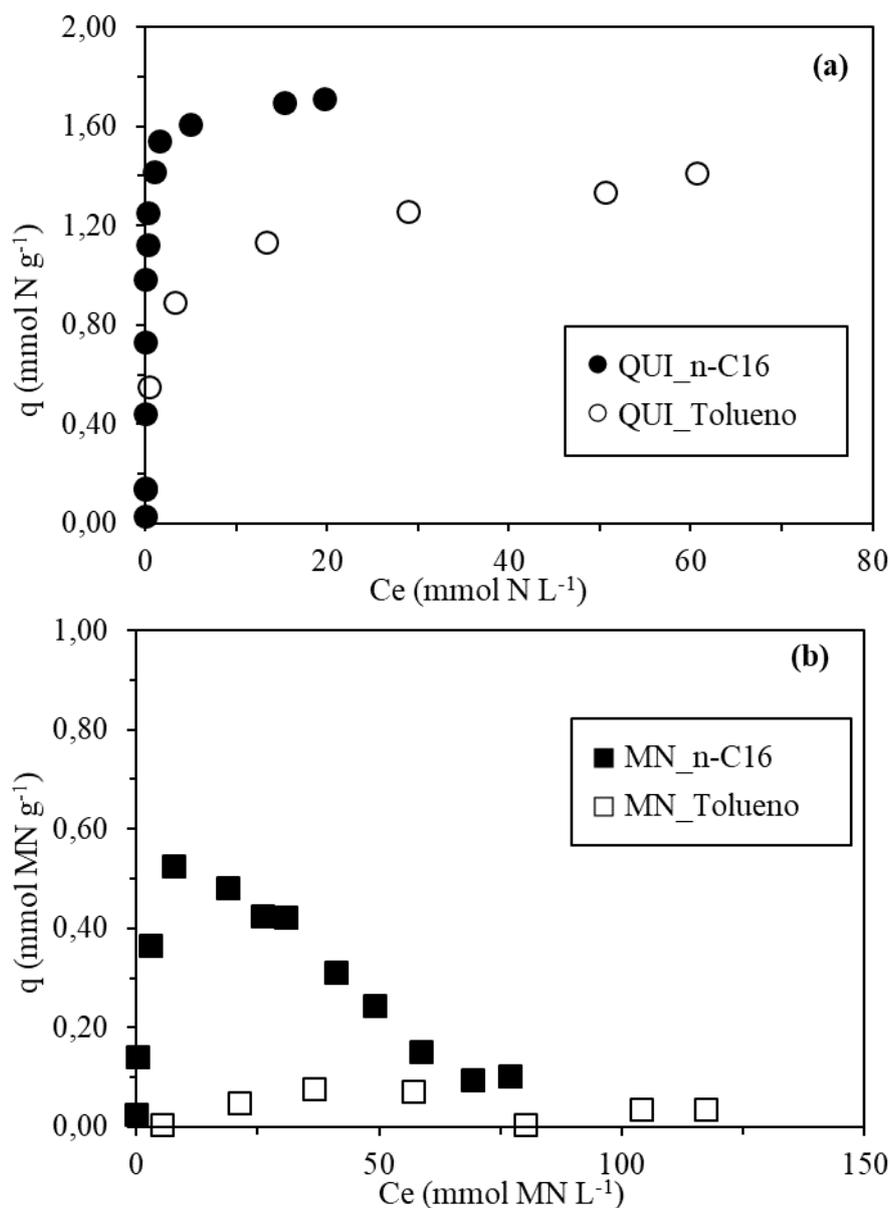
Figura 43 – Isotermas de adsorção competitiva quinolina-metilnaftaleno, em tolueno, a 40 °C, sobre o adsorvente LaUSY



Fonte: A autora, 2017.

A Figura 44 apresenta as isotermas de adsorção competitiva QUI-MN em n-C16 e em tolueno, a 40 °C, obtidos com o adsorvente LaUSY. A mudança do solvente acarretou numa redução de aproximadamente 17 % da remoção da QUI (Figura 44a), já a remoção do MN foi reduzida quase que completamente (Figura 44b). Estes comportamentos foram similares aos encontrados no sistema sem competição, confirmando que o tolueno é um solvente propício para ser usado na regeneração de um adsorvente saturado por compostos apolares, como aromáticos, mas não para compostos mais polares, como os compostos nitrogenados.

Figura 44 - Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva QUI-MN em tolueno e em n-C16, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



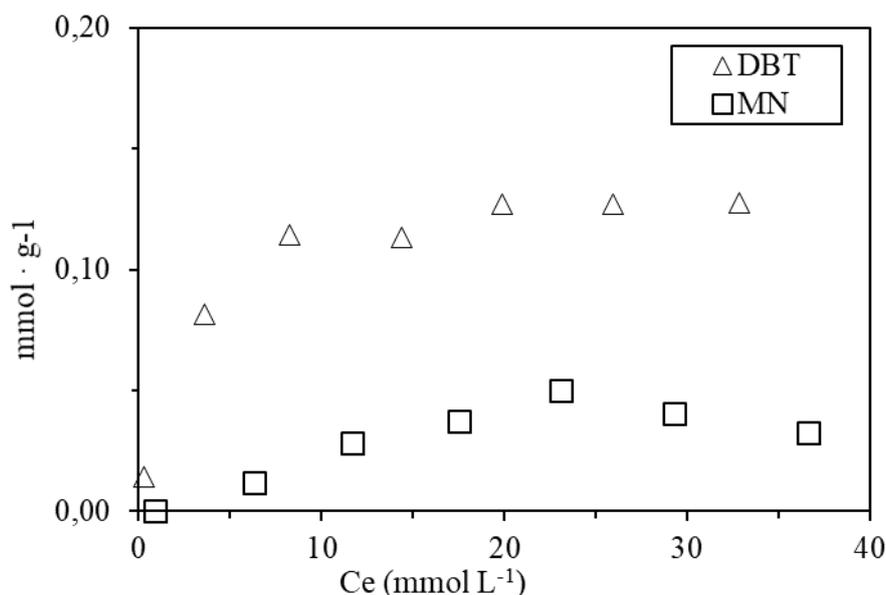
Legenda: (a) Isotermas de adsorção da QUI na presença do MN em (●) n-hexadecano e (○) tolueno; (b) Isotermas de adsorção do MN na presença de QUI em (■) n-hexadecano e (□) tolueno.

Fonte: A autora, 2017.

A Tabela 35 (APÊNDICE C) apresenta as concentrações iniciais e de equilíbrio em solução e a quantidade removida por grama de sólido da isoterma de adsorção competitiva DBT-MN em tolueno obtida com o adsorvente LaUSY, a 40 °C. Os dados de equilíbrio também estão apresentados na Figura 45. Observa-se a estabilização da curva de remoção do composto sulfurado, portanto, é possível obter a capacidade máxima de remoção do soluto sobre o adsorvente LaUSY,  $Q_{S(DBT)} \approx 0,13$  mmol de S g<sup>-1</sup>. Já na curva da remoção do composto aromático identifica-se um máximo na

quantidade adsorvida em  $q_{MN} = 0,05 \text{ mmol de MN g}^{-1}$ . Ambos os valores são muito baixos, o que indica que os compostos tendem a permanecer em solução. A menor remoção do MN frente ao DBT indica que a afinidade com o tolueno do MN é maior que a do DBT.

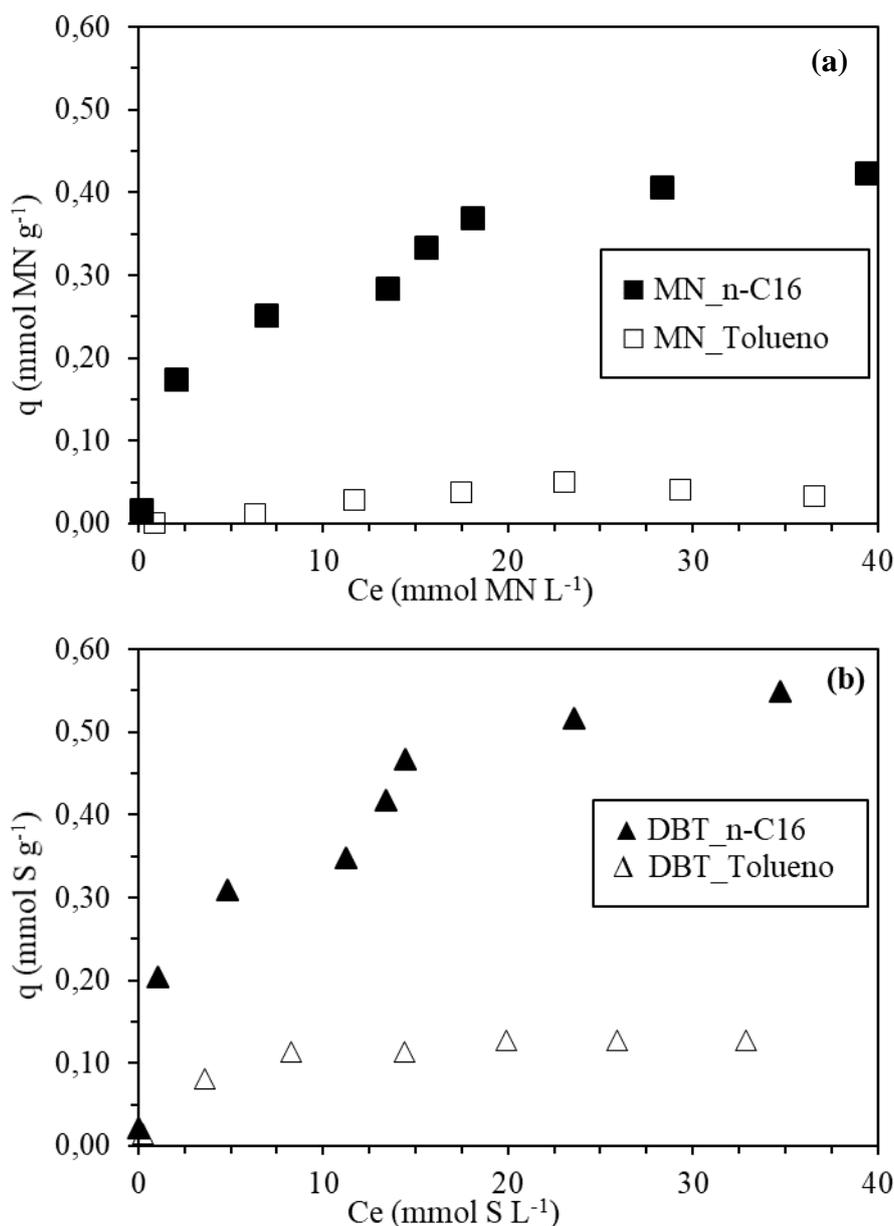
Figura 45 – Isotermas de adsorção competitiva entre dibenzotiofeno-metilnaftaleno, em tolueno, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



Fonte: A autora, 2017.

A Figura 46 apresenta as isotermas de adsorção competitivas DBT-MN nos dois solventes estudados, tolueno e n-C16. Os perfis das curvas de remoção dos solutos são diferentes entre os solventes. No solvente n-C16, tanto a curva do DBT quanto a do MN apresentaram perfis crescentes com tendência de estabilização, já no tolueno, a curva do MN é representada por uma curva do tipo vulcão e a curva do DBT alcança a estabilização. Vale ressaltar que ambas as substâncias têm suas remoções significativamente reduzidas na presença do tolueno, conseqüentemente, um elevado número de sítios de adsorção estariam disponíveis para a adsorção de ambos os compostos. Assim, o declínio da curva do MN não seria esperado. A mudança do solvente causou uma redução de 76 e 92 % na remoção do DBT e do MN, respectivamente.

Figura 46 - Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva DBT-MN, em tolueno e em n-C16, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



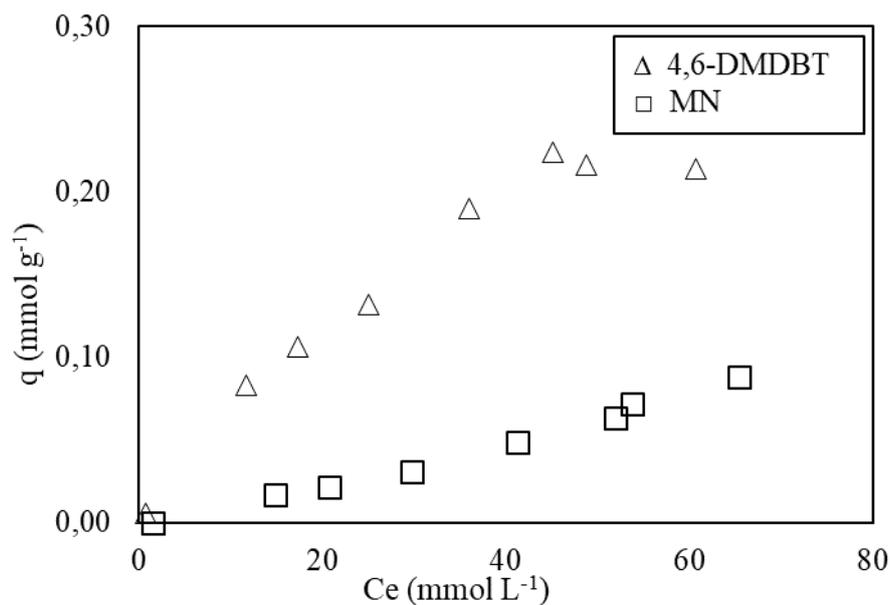
Legenda: (a) Isotermas de adsorção do MN na presença do DBT em (■) n-hexadecano e (□) tolueno;  
(b) Isotermas de adsorção do DBT na presença do MN em (▲) n-hexadecano e (△) tolueno.

Fonte: A autora, 2017.

A isoterma de adsorção competitiva 4,6-DMDBT-MN em tolueno, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY está ilustrada na Figura 47 e a Tabela 36 (APÊNDICE C) apresenta as concentrações iniciais e de equilíbrio em solução e a quantidade removida por grama de sólido desta isoterma. Nota-se que a curva da remoção do composto sulfurado tem uma maior inclinação que a do composto aromático e estabiliza em  $Q_{S(4,6-DMDBT)} \cong 0,22$  mmol de S g<sup>-1</sup>. Já a curva do MN não alcança a estabilização, mas a

quantidade máxima de MN adsorvida dentro das concentrações estudadas foi, aproximadamente, de 0,09 mmol de MN g<sup>-1</sup>. A menor inclinação da curva do MN indica que, assim como na comparação com o DBT, o composto aromático tem maior afinidade com o tolueno do que com o 4,6-DMDBT.

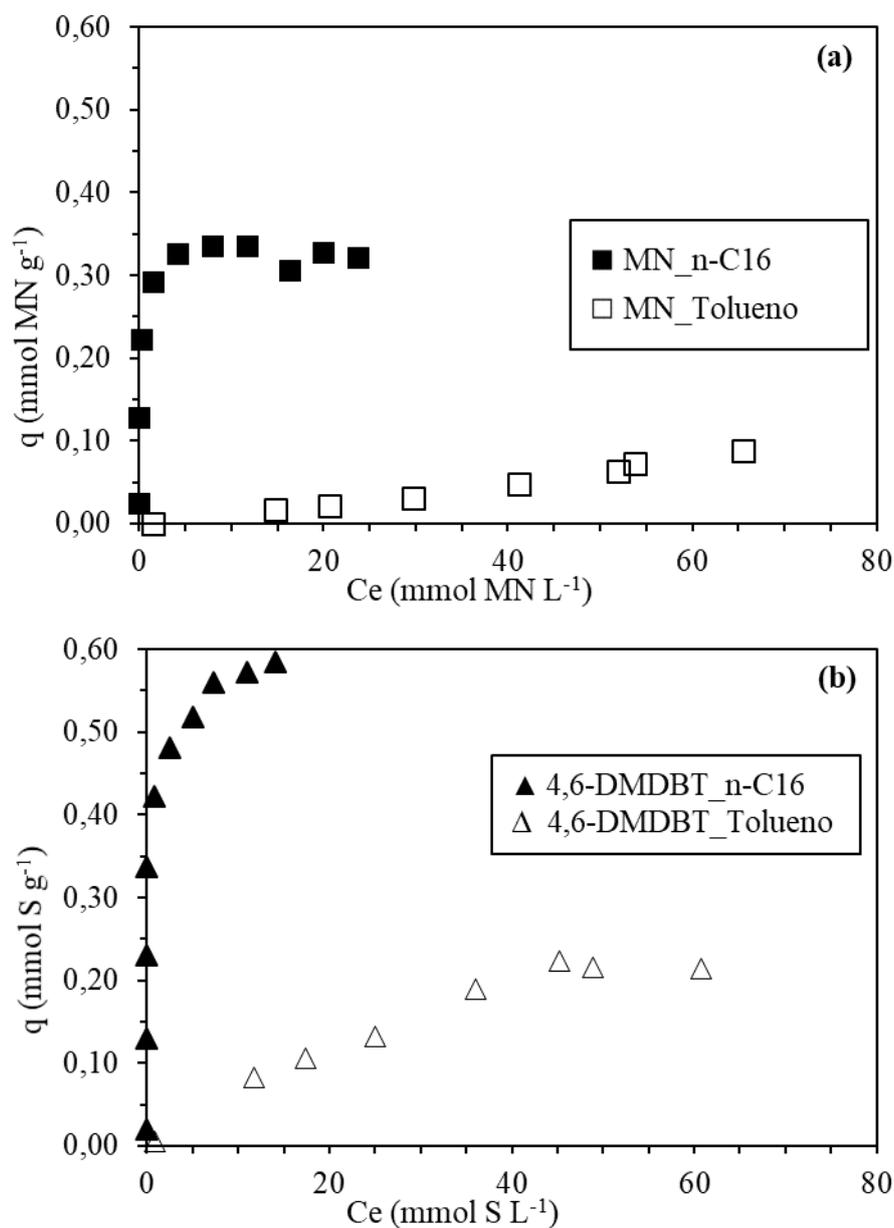
Figura 47 – Isotermas de adsorção competitiva 4,6-dimetildibenzotiofeno - metilnaftaleno, em tolueno, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



Fonte: A autora, 2017.

As isotermas de adsorção competitivas 4,6-DMDBT-MN nos solventes tolueno e n-C16 estão ilustradas na Figura 48. Observa-se que a remoção em tolueno é bem menor do que em n-C16 para ambas as substâncias, o que sugere que estes solutos apresentam maior afinidade com o tolueno. A mudança do solvente reduziu as remoções dos compostos sulfurado e aromático em torno de 62 e 72 %, respectivamente.

Figura 48 - Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva 4,6-DMDBT-MN, em tolueno e em n-C16, sobre LaUSY, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



Legenda: (a) Isotermas de adsorção do MN na presença do 4,6-DMDBT em (■) n-hexadecano e (■) tolueno; (b) Isotermas de adsorção do 4,6-DMDBT na presença do MN em (▲) n-hexadecano e (Δ) tolueno.

Fonte: A autora, 2017.

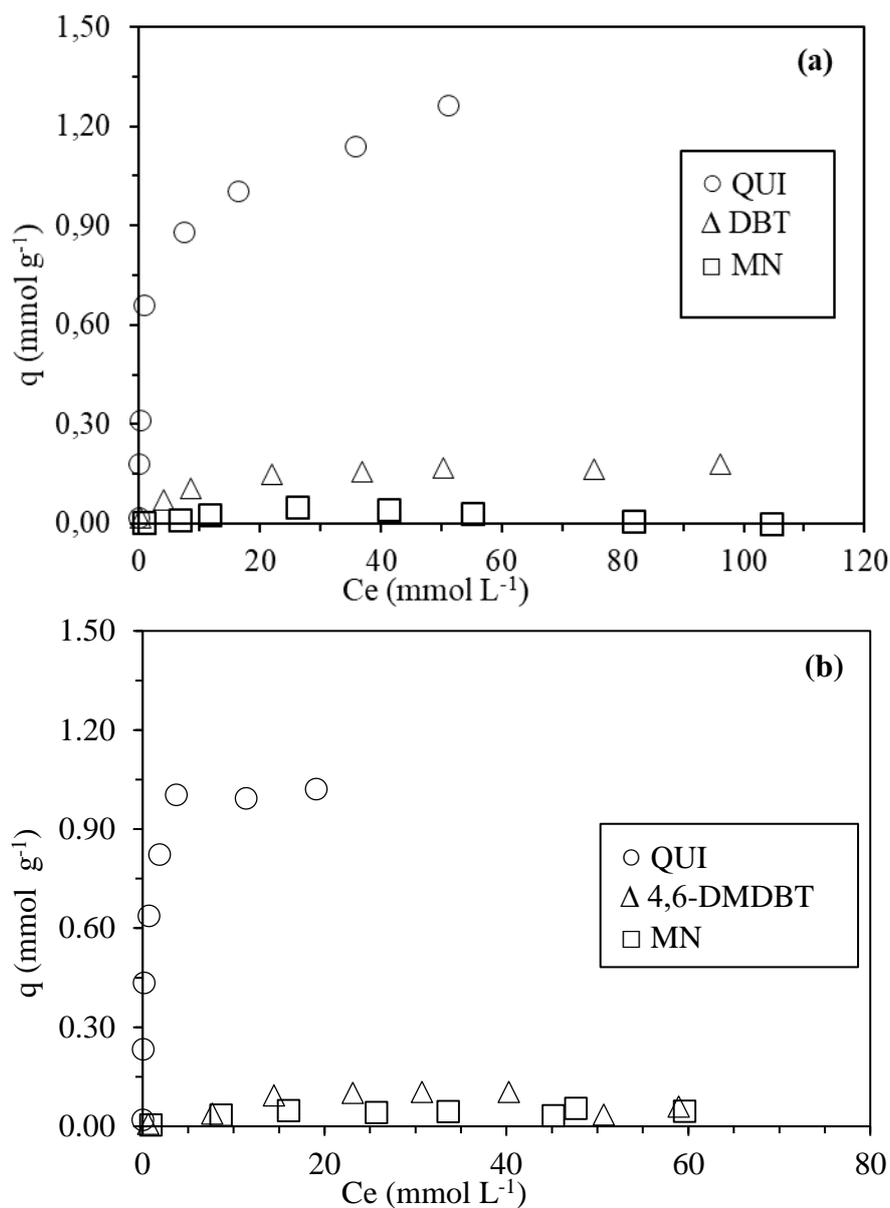
### 3.4.3. Isotermas ternárias de solutos

As isotermas de adsorção ternárias (QUI-DBT ou 4,6-DMDBT-MN) em tolueno obtidas com o adsorvente LaUSY, a 40 °C, estão apresentadas na Figura 49. A Figura 49a e a Tabela 37 (APÊNDICE C) apresentam os dados da isoterma ternária QUI-DBT-MN e a Figura 49b e Tabela 38 (APÊNDICE C) apresentam os dados da isoterma ternária QUI-4,6-DMDBT-MN.

A adsorção do MN nos sistemas ternários em tolueno se manteve a mesma independente do composto sulfurado utilizado. O mesmo não pode ser dito da remoção da QUI, enquanto no sistema QUI-DBT-MN, a curva de remoção da QUI não alcançou a estabilização e o adsorvente LaUSY apresentou capacidade de adsorção superior a 1,4 mmol de N g<sup>-1</sup>, no sistema QUI-4,6-DMDBT-MN foi observado a estabilização da isoterma de adsorção da QUI e uma menor remoção deste composto (q = 1,0 mmol de N g<sup>-1</sup>). Estas remoções divergem dos resultados encontrados nos sistemas QUI-DBT (q = 0,9 mmol de N g<sup>-1</sup>) e QUI-4,6-DMDBT (q = 1,1 mmol de N g<sup>-1</sup>), indicando que a sinergia observada no sistema QUI-DBT que reduziu a remoção da QUI não foi vista no sistema ternário, já a menor remoção da QUI no sistema ternário (QUI-4,6-DMDBT-MN) era esperada uma vez que há mais solutos competindo pelos sítios de adsorção. Quanto a remoção dos compostos sulfurados nos sistemas ternários, observa-se estabilização da curva do DBT e um declínio na curva do 4,6-DMDBT, este mesmo comportamento foi observado nas isotermas binárias dos compostos sulfurados em presença do composto nitrogenado.

Da Figura 49, obtém-se a capacidade adsorptiva da LaUSY para cada composto. A remoção foi de, aproximadamente, 1,26 mmol de N g<sup>-1</sup> para a QUI, 0,18 mmol de S g<sup>-1</sup> para o DBT, e não chegou a 0,05 mmol de MN g<sup>-1</sup> para o MN no sistema QUI-DBT-MN (Figura 49a). Para o sistema QUI-4,6-DMDBT-MN (Figura 49b), as quantidades removidas de QUI, 4,6-DMDBT e MN foram de, aproximadamente, 1,02 mmol de N g<sup>-1</sup>, 0,10 mmol de S g<sup>-1</sup> e menor que 0,05 mmol de MN g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Figura 49 – Isotermas de adsorção competitiva ternária QUI-DBT-MN e QUI-4,6-DMDBT-MN em tolueno, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY

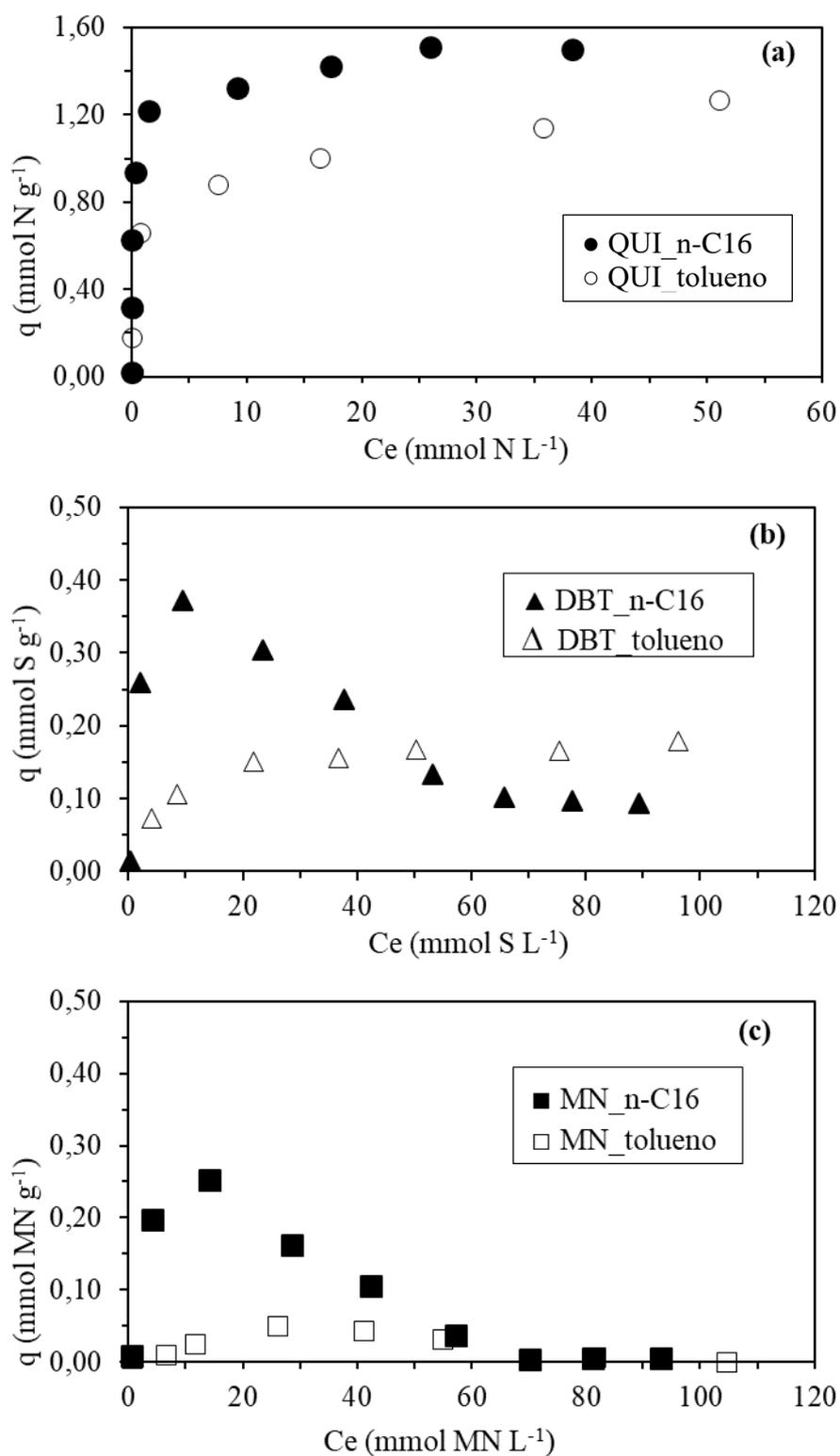


Legenda: Isotermas de adsorção (a) QUI-DBT-MN e (b) QUI-4.6-DMDBT-MN.

Fonte: A autora, 2017.

A Figura 50 apresenta as isotermas de adsorção competitivas QUI-DBT-MN em n-C16 e em tolueno, a 40 °C, obtidos com o adsorvente LaUSY. A influência da mudança do solvente nas isotermas de adsorção ternárias foi similar a observada nas isotermas competitivas binárias que continham o composto nitrogenado em solução.

Figura 50 - Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva ternária, QUI-DBT-MN, em tolueno e em n-C16, a 40 °C, obtida com o adsorvente LaUSY



Legenda: (a) Isotermas de adsorção da QUI na presença de DBT e MN em (●) n-hexadecano e (○) tolueno; (b) Isotermas de adsorção do DBT na presença da QUI e MN em (▲) n-hexadecano e (Δ) tolueno; (c) Isotermas de adsorção do MN na presença de QUI e DBT em (■) n-hexadecano e (□) tolueno.

Fonte: A autora, 2017.

Assim como no sistema QUI-MN em tolueno, a remoção de QUI na presença do DBT e do MN em tolueno foi 17 % menor do que em n-C16 (Figura 50a), valor obtido através da comparação entre as quantidades adsorvidas de soluções em solventes diferentes com concentrações iniciais de aproximadamente  $104 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  e (Tabelas 22 e 37). Quanto à remoção do DBT na presença da QUI e do MN em tolueno, assim como no sistema QUI-DBT em tolueno, foram notados perfis diferentes entre os solventes estudados. Enquanto em n-C16 a isoterma de adsorção do DBT apresenta um máximo na adsorção seguido de um declínio e estabilização da curva, no tolueno, a curva de remoção do DBT apresenta um crescimento seguido da estabilização da quantidade adsorvida. A ausência do declínio na curva do DBT na presença da QUI e do MN no solvente tolueno está vinculada às menores remoções do DBT, do MN e, principalmente, da QUI, pois nestas condições há um maior número de sítios disponíveis para a adsorção do composto sulfurado (Figura 50b). E, por fim, a remoção do MN na presença da QUI e do DBT em tolueno foi inibida quase que completamente e a mudança do solvente não alterou o perfil das curvas de remoção destes compostos, ou seja, em ambos os solventes a isoterma do MN tem um máximo na adsorção seguido de um declínio (Figura 50c). A menor remoção da QUI, do DBT e do MN em tolueno do que em n-C16 indica que todos os compostos têm maior afinidade pelo solvente aromático do que pelo alifático.

As isotermas competitivas de adsorção ternária QUI-4,6-DMDBT-MN nos solventes n-C16 e tolueno estão apresentadas na Figura 51. Assim como no sistema QUI-DBT-MN, a influência da mudança do solvente nas isotermas ternárias foi semelhante àquela obtida nas isotermas competitivas binárias que continham o composto nitrogenado em solução.

A remoção de QUI na presença do 4,6-DMDBT e do MN em tolueno foi 14 % menor do que em n-C16 (Figura 51a), valor obtidos através da comparação entre as quantidades adsorvidas de soluções em solventes diferentes com concentrações iniciais de aproximadamente  $44 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  (TABELAS 26, 27 e 38). As isotermas de 4,6-DMDBT na presença da QUI e do MN também apresentaram comportamentos similares independentemente do solvente utilizado. Diferente do que foi observado na isoterma QUI-DBT-MN em tolueno, nesta isoterma a curva de remoção do 4,6-DMDBT apresentou um máximo de adsorção, seguido por um ligeiro declínio (Figura 51b). A remoção do MN na presença da QUI e do 4,6-DMDBT em tolueno foi inibida quase que completamente (Figura 51c). A menor remoção da QUI, do 4,6-DMDBT e do MN em

tolueno do que em n-C16 indica que todos os compostos têm maior afinidade pelo solvente aromático do que pelo alifático.

Em todas as situações de competição na presença do solvente tolueno, o 4,6-DMDBT apresentou remoção similar ao DBT, este resultado indica que neste solvente a eletronegatividade e a estrutura do composto não influenciaram significativamente sua remoção, diferentemente do que foi visto com o solvente n-C16.

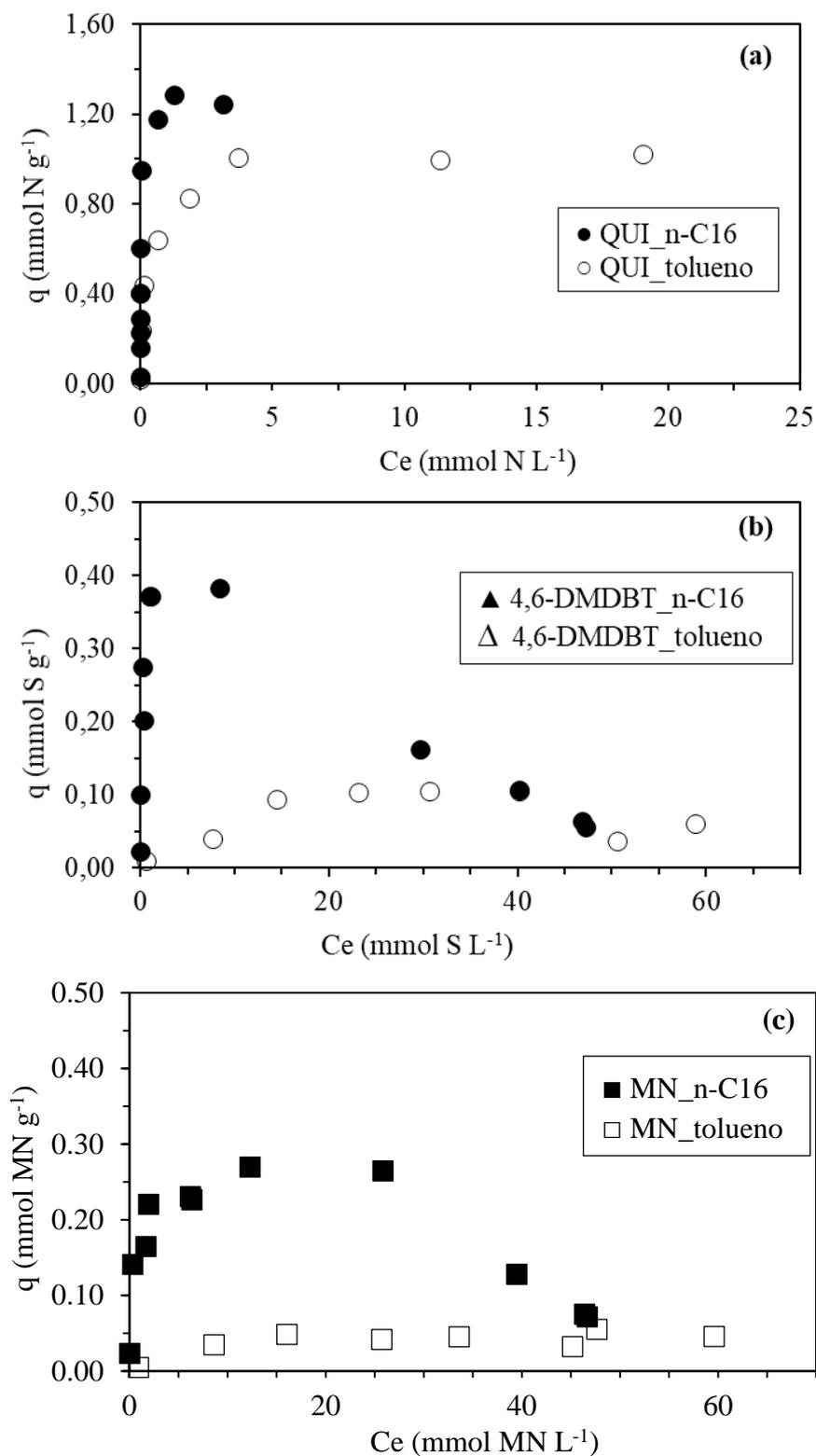
Lin et al. (2011) usaram o etanol, solvente polar, como solvente de regeneração na investigação da dessorção do tiofeno das zeólitas NaY, AgY e CeY. Eles associaram a regeneração com as forças de ligação entre o adsorvato e o adsorvente, quanto mais forte a ligação menor é a regeneração. A força de ligação diminuiu na seguinte ordem: ligação direta S-M (CeY) > complexação  $\pi$  (AgY) > força de Van der Waals (NaY), logo a regeneração aumentou da seguinte forma: CeY < AgY < NaY.

Sun et al. (2015) investigaram a dessorção do BT e de diesel comercial das zeólitas NaY, CeY e NaY (mesoporosa) usando o tolueno como solvente de regeneração, seus resultados indicaram que os sólidos mais seletivo e de maior capacidade de adsorção teve melhor regeneração do que os sólidos com ligações fracas. Eles obtiveram a seguinte performance da regeneração: NaY < CeY ~ NaY (mesoporosa). Este resultado diverge dos relatados por Thomas et al. (2010) e de Lin et al. (2011).

Após a investigação do uso do tolueno como solvente de regeneração de adsorventes usado no processo de tratamento do diesel, conclui-se que, independentemente do sistema avaliado (com ou sem competição), os compostos DBT e 4,6-DMDBT e MN apresentam maior afinidade com o solvente do que com o adsorvente LaUSY. Já a QUI continuou a apresentar alta afinidade com a zeólita LaUSY. A afinidade dos compostos com o tolueno cresceu na seguinte ordem: QUI << DBT ~ 4,6-DMDBT < MN.

De um modo geral, a alta afinidade dos compostos sulfurados e aromático com o tolueno indica que este solvente é uma substância promissora para ser utilizada na regeneração de zeólitas Y usadas em tratamentos de combustíveis com baixo teor de compostos nitrogenados.

Figura 51 - Comparação entre as isotermas de adsorção competitiva de QUI-4,6-DMDBT-MN em tolueno e em n-C16 obtida com o adsorvente LaUSY, a 40 °C



Legenda: (a) Isotermas de adsorção da QUI na presença de 4,6-DMDBT e MN em (●) n-hexadecano e (○) tolueno; (b) Isotermas de adsorção do 4,6-DMDBT em presença da QUI e MN em (▲) n-hexadecano e (△) tolueno; (c) Isotermas de adsorção do MN em presença de QUI e 4,6-DMDBT em (■) n-hexadecano e (□) tolueno.

Fonte: A autora, 2017.

### 3.5. Aplicação de modelos de isothermas de adsorção

Os modelos de adsorção no equilíbrio descrevem a interação entre adsorvatos e adsorvente e são importantes para a compreensão dos mecanismos de adsorção. Através do modelo é possível obter informações sobre a capacidade de adsorção e a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.

Os dados das isothermas de adsorção dos sistemas sem competição e com competição (soluções binárias) em n-C16 e em tolueno usando como adsorvente a zeólita LaUSY foram ajustados segundo as isothermas obtidas na literatura e pelo modelo de isoterma desenvolvido neste trabalho. Para as isothermas de adsorção sem competição foram testados os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson. Já para as isothermas de adsorção com competição foram selecionados modelos derivados do modelo de Langmuir para sistemas multicomponente, são eles: Langmuir competitivo (LC), Langmuir não modificado (LNM), Langmuir não competitivo (LNC), Langmuir parcialmente competitivo (LPC) e Langmuir sítios (LS). Neste tópico serão apresentados somente os modelos que melhor representaram os dados experimentais. No APÊNDICE D estão apresentados os demais modelos avaliados, junto com os parâmetros ajustados e a soma dos quadrados dos erros (SQE) de cada modelo.

As previsões dos modelos foram avaliadas tanto matematicamente, comparando os valores de SQE (erro do ajuste do modelo), quanto visualmente, através da relação entre os dados experimentais e os previstos pelos quatro modelos analisados, quanto mais próximo os valores previstos estiverem da linha diagonal maior é a acurácia do modelo.

#### 3.5.1. Isothermas monocomponente

Para as isothermas de adsorção sem competição foram avaliados modelos de dois parâmetros (Langmuir e Freundlich) e de três parâmetros (Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson). Vale ressaltar que quanto maior for o número de parâmetros, maior é tendência do aumento da acurácia dos modelos. No entanto, mais trabalhoso é o cálculo para obter os parâmetros ajustados e mais difícil é a compreensão do mecanismo de adsorção.

O baixo valor de SQE ( $SQE < 0,09$ ) de todos os modelos para todas as isotermas indica que os quatros modelos, dentro da faixa de concentração avaliada, prevêem com elevada acurácia os perfis das isotermas de adsorção sem competição obtidas com a zeólita LaUSY (Tabelas 39 e 40, no APÊNDICE D, e Tabela 6, neste tópico). Ao comparar os valores previstos dos quatros modelos com os dados experimentais para ambos os solventes (n-C16 e tolueno), observou-se que as curvas previstas pelos modelos de três parâmetros sobrepuseram a curva de um dos modelos de dois parâmetros com excessão da isoterma de adsorção de QUI em tolueno (Figuras 52 e 53, imagens à direita). Sendo assim, a escolha do modelo que melhor se adequou aos dados experimentais foi reduzida aos modelos de dois parâmetros (Langmuir e Freundlich), uma vez que estes apresentam a mesma eficácia que os modelos de três parâmetros, mas são mais simples e permitem a discussão dos mecanismos de adsorção.

Os dados experimentais das isotermas de adsorção sem competição de todos os compostos estudados em n-C16 e em tolueno estão respectivamente apresentados nas Figuras 52 e 53, imagens à esquerda, junto com as isotermas previstas por cada modelo. Os parâmetros ajustados dos modelos de isotermas de adsorção de dois parâmetros (Langmuir e Freundlich) estão apresentados na Tabela 6. Esta tabela também apresenta a soma dos quadrados dos erros (SQE) de cada sistema ajustado. Quanto menor o SQE, melhor é o ajuste do modelo aos dados experimentais.

Nas Figuras 52 e 53, observa-se que as previsões dos modelos de Langmuir e/ou de Freundlich representaram com elevada acurácia os dados experimentais de todas as isotermas de adsorção em n-C16 e em tolueno, dentro da faixa de concentração estudada com exceção da isoterma de adsorção de QUI em tolueno, a qual foi bem representada por estes modelos, mas com menor acurácia.

Figura 52 – Isotermas de adsorção sem competição em n-hexadecano obtidas com o adsorvente LaUSY, a 40 °C, e a relação entre os dados experimentais e as predições dos modelos (continua)

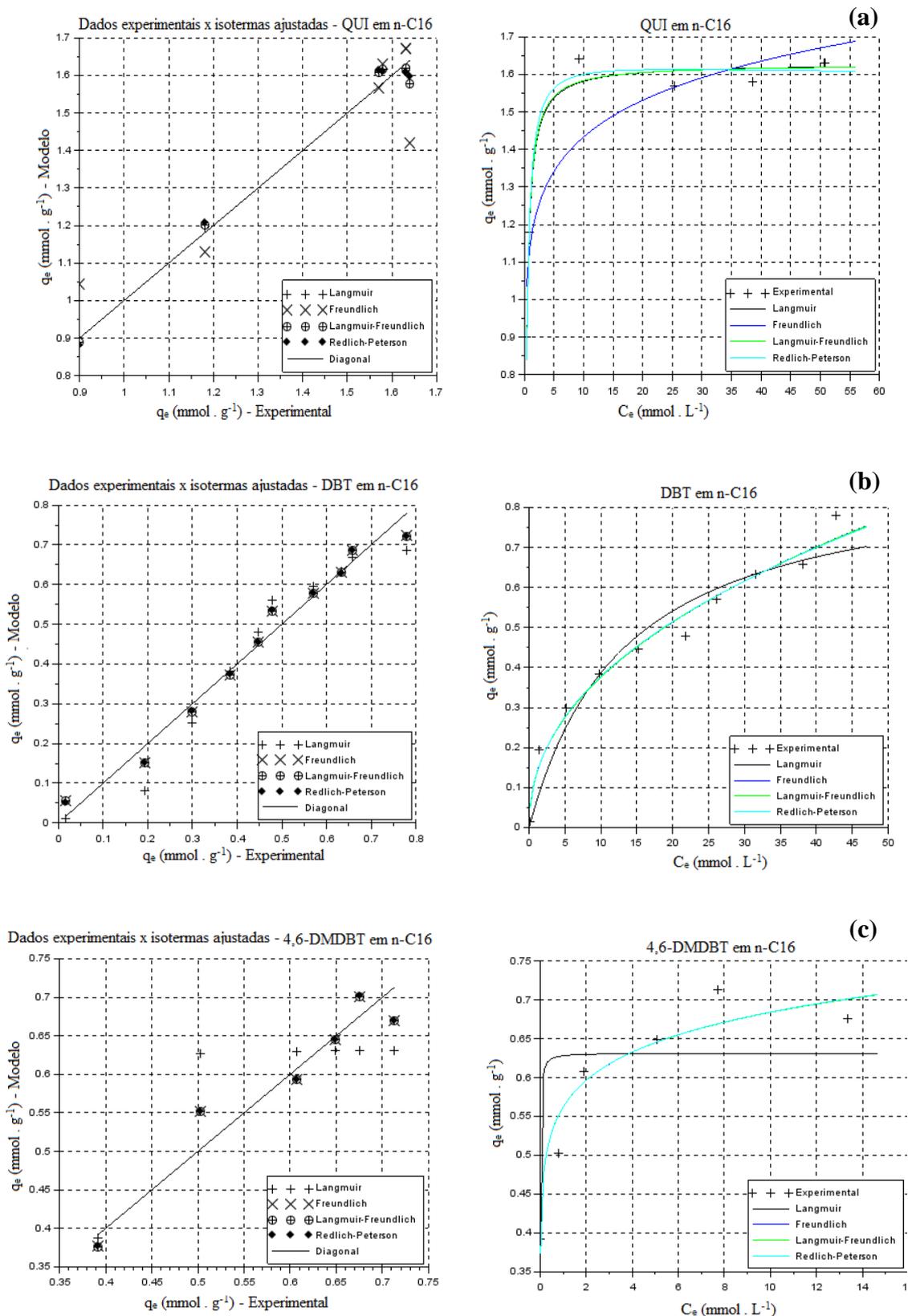
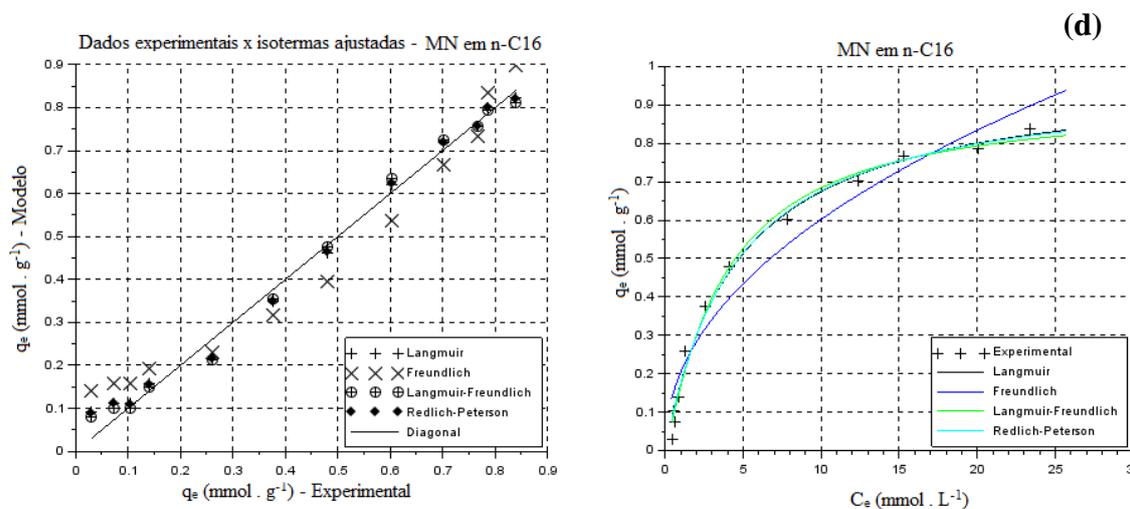


Figura 53 – Isotermas de adsorção sem competição em n-hexadecano obtidas com o adsorvente LaUSY, a 40 °C, e a relação entre os dados experimentais e as predições dos modelos (conclusão)



Legenda: Relação entre os dados de adsorção obtidos experimentalmente e os previstos pelos modelos (à esquerda).

Isotermas de adsorção dos sistemas: (a) QUI, (b) DBT; (c) 4,6-DMDBT e (d) MN em n-hexadecano. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam os modelos de (—)Langmuir, (—)Freundlich, (—)Langmuir-Freundlich e (—)Redlich-Peterson (à direita).

Fonte: A autora, 2017.

Figura 54 – Isotermas de adsorção sem competição em tolueno obtidas com o adsorvente LaUSY, a 40 °C, e a relação entre os dados experimentais e as predições dos modelos (continua)

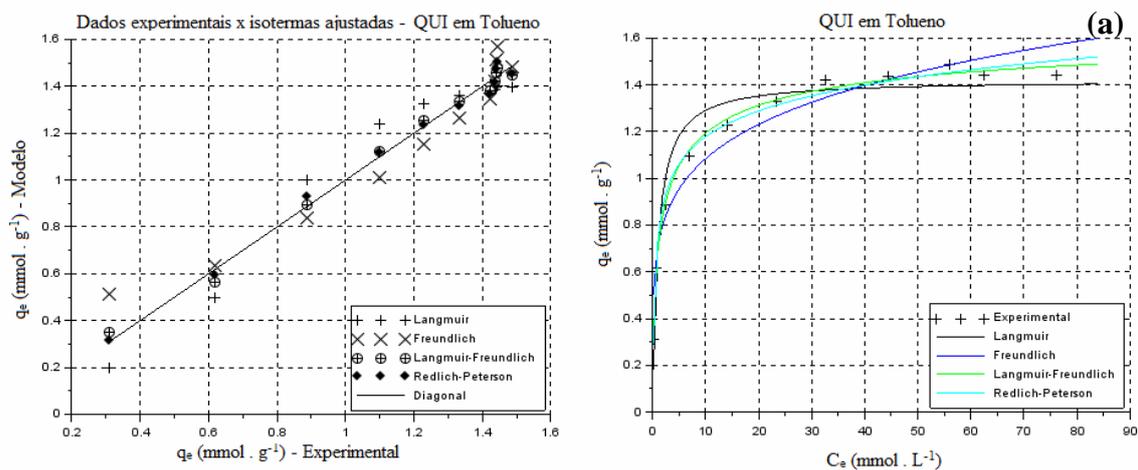
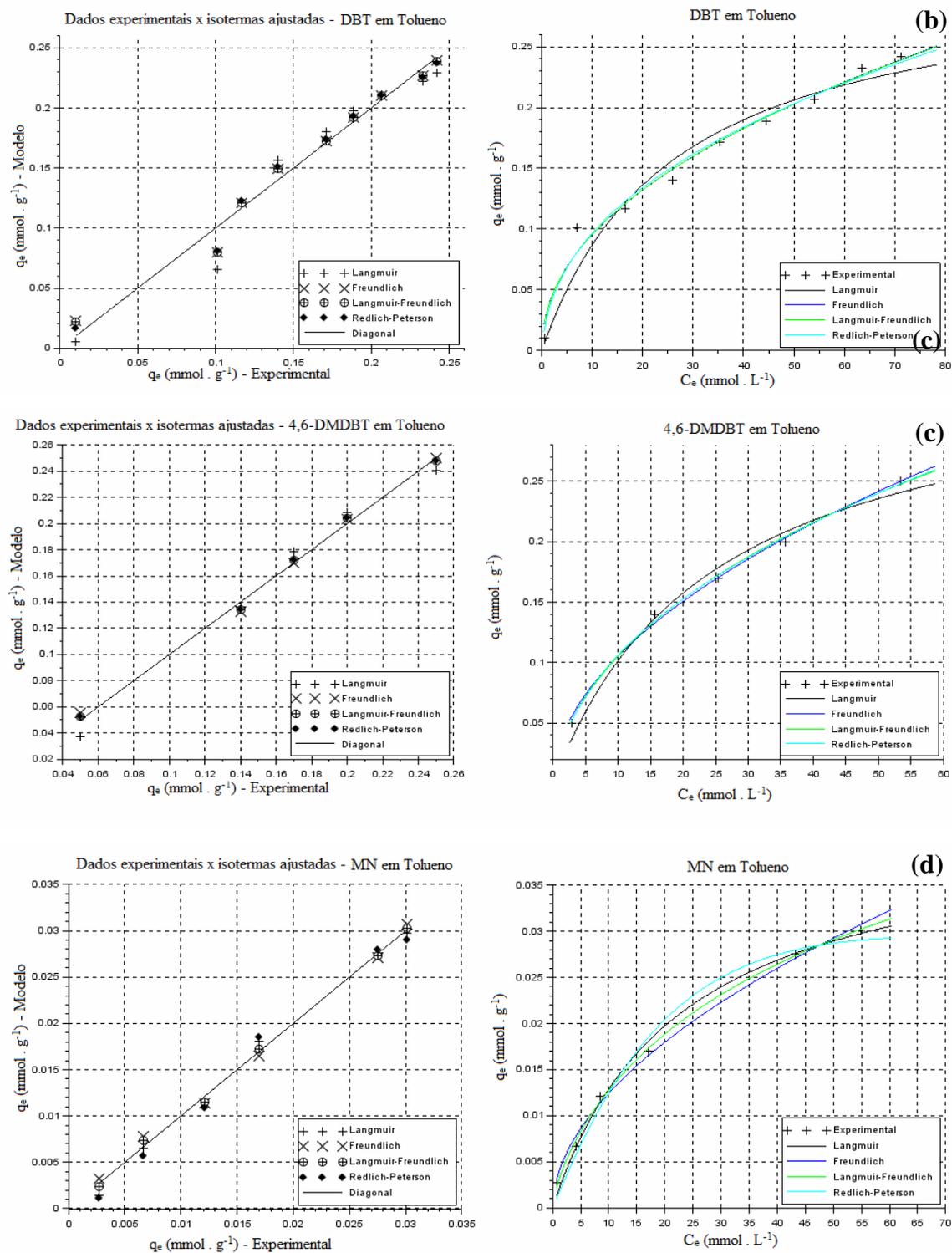


Figura 55 – Isotermas de adsorção sem competição em tolueno obtidas com o adsorvente LaUSY, a 40 °C, e a relação entre os dados experimentais e as previsões dos modelos (conclusão)



Legenda: Relação entre os dados de adsorção obtidos experimentalmente e os previstos pelos modelos (à esquerda).

Isotermas de adsorção dos sistemas: (a) QUI, (b) DBT; (c) 4,6-DMDBT e (d) MN em n-hexadecano. Os símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam os modelos de (—)Langmuir, (—)Freundlich, (—)Langmuir-Freundlich e (—)Redlich-Peterson (à direita).

Fonte: A autora.

Tabela 6 – Parâmetros ajustados dos modelos de Langmuir e Freundlich para as isotermas de adsorção sem competição obtidas com o adsorvente LaUSY a 40 °C na presença de n-C16 e tolueno

Isotermas	Parâmetros Ajustados					
	Langmuir			Freundlich		
	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mmol <sup>-1</sup> )	SQE	$K_F$ (L mmol <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	n	SQE
QUI – n-C16	1,62	3,36	7,42E-3	1,51	0,10	0,08
DBT– n-C16	0,90	0,08	0,03	0,13	0,45	0,01
4,6-DMDBT– n-C16	0,63	173,05	0,02	0,56	0,08	5,34E-3 <sup>a</sup>
MN – n-C16	0,98	0,22	0,01	0,20	0,47	0,05
QUI – Tolueno	1,42	0,99	0,09	0,71	0,18	0,09
DBT– Tolueno	0,31	0,04	2,05E-3	0,03	0,47	7,63E-4
4,6-DMDBT– Tolueno	0,35	0,04	4,00E- 4	0,03	0,52	9,61E-5
MN – Tolueno	0,04	0,04	3,40E-6	3,66 E -3	0,53	3,00E-6

Legenda: Parâmetros:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção,  $K_L$  = constante de equilíbrio de adsorção do modelo Langmuir, associado à afinidade entre adsorvente e adsorvato;  $K_F$  = constante de equilíbrio de adsorção do modelo Freundlich, associado à capacidade de adsorção e  $n$  = parâmetro adimensional associado à intensidade de adsorção; SQE = soma dos quadrada dos erros.

Fonte: A autora, 2017.

Nota-se que os parâmetros associados à capacidade de adsorção da zeólita LaUSY de ambos os modelos,  $q_m$  e  $K_F$ , diminuem na presença de tolueno, indicando a maior afinidade entre o tolueno e os solutos das soluções modelo quando comparado com n-C16, quanto menor for estes parâmetros maior é afinidade entre o solvente e a substância adsortiva. Vale ressaltar que o valor de  $q_m$  indica a quantidade de substância adsorida na superfície do adsorvente enquanto o parâmetro  $K_F$  é uma constante relacionada a capacidade de adsorção, portanto, não se pode comparar os valores de  $q_m$  com  $K_F$ .

O modelo de Langmuir é um modelo teórico cujos parâmetros são diretamente associados às propriedades do sistema adsorvente-adsorvato, como capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) e afinidade do adsorvato com o sólido ( $K_L$ ). Por isto este modelo foi escolhido para avaliar o fenômeno de adsorção.

Ao comparar os parâmetros de Langmuir obtidos para as isotermas de adsorção de QUI em tolueno e n-C16 verificou-se que os valores de  $q_m$  obtidos no sistema QUI em tolueno é ligeiramente menor do que o obtido no sistema QUI em n-C16, mas o valor de  $K_L$  em tolueno é significativamente menor do que em n-C16, comprovando que o tipo do solvente teve efeito pouco significativo sobre a quantidade limite do composto

nitrogenado adsorvido sobre a zeólita LaUSY, mas teve forte influência na afinidade do composto com o sólido, o menor valor de  $K_L$  exige concentrações maiores de QUI em equilíbrio para alcançar a capacidade máxima adsortiva do sólido.

Os parâmetros ajustados ( $K_L$  e  $q_m$ ) das isotermas de adsorção do DBT e do 4,6-DMDBT em tolueno foram muito parecidos, indicando que os compostos sulfurados têm a mesma afinidade pelo adsorvente na presença do tolueno, apesar da diferença de eletronegatividade entre eles. Por outro lado, os parâmetros ajustados destas isotermas em n-C16 foram muito diferentes. A isoterma de adsorção de DBT em n-C16 apresentou a menor afinidade com o adsorvente entre os adsorvatos estudados,  $K_L = 0,08 \text{ mmol L}^{-1}$ , ratificando a ideia de que o mecanismo predominante de adsorção deste composto é a fisissorção. Já os parâmetros ajustados da isoterma de adsorção de 4,6-DMDBT em n-C16 se destacaram justamente pelo elevado valor da afinidade,  $K_L = 173,05 \text{ mmol L}^{-1}$ . Nascimento et al. (2014) relataram que em um sistema monocomponente espera-se que um adsorvente que apresente alto valor de  $K_L$  tenha também alto valor de  $q_m$ , mas quando o acesso aos sítios do adsorvente é de alguma forma bloqueado à substância adsortiva o que se observa é um alto valor de  $K_L$  e baixo valor de  $q_m$ , exatamente como foi visto nos parâmetros da isoterma de adsorção do 4,6-DMDBT em n-C16, indicando, desta forma, que a remoção do 4,6-DMDBT foi prejudicada pelo impedimento estérico criado pelos grupos metila adjacentes ao átomo de enxofre. Além disto, a alta afinidade entre o adsorvente e adsorvato é um indicativo de que a adsorção do 4,6-DMDBT acontece por meio da quimissorção.

Assim como na isoterma de adsorção de DBT em n-C16, a isoterma de adsorção de MN no mesmo solvente apresentou uma baixa afinidade com o adsorvente,  $K_L = 0,22 \text{ mmol L}^{-1}$ , indicando que este composto também pode ter a fisissorção como mecanismo predominante de adsorção.

Os parâmetros obtidos nas isotermas de adsorção de DBT, de 4,6-DMDBT e de MN com o solvente tolueno foram significativamente menores do que os obtidos com o solvente n-C16, confirmando a alta afinidade que o tolueno tem com estas substâncias, evitando assim sua remoção e mostrando que este solvente tem um potencial interessante para ser utilizado na regeneração da zeólita LaUSY saturada com compostos tiofênicos e aromáticos.

Silva et al. (2014) investigaram as remoções sem competição de QUI e 4,6-DMDBT sobre sílica-alumina (Siral-40) nas mesmas condições deste trabalho e usaram o mesmo programa computacional para obter os modelos mais adequados para

representar os dados experimentais. Os autores relataram que os modelos que melhor ajustaram a remoção de QUI e de 4,6-DMDBT em n-C16 sobre Siral-40 foram Langmuir-Freundlich (Sips) e Freundlich, respectivamente. Corroborando com os resultados deste trabalho, cujo o modelo que apresentou o menor valor de SQE para o sistema QUI em n-C16 foi Langmuir – Freundlich (SQE = 0,02) e o menor valor de SEQ para o sistema DBT em n-C16 (SQE = 0,01) e 4,6-DMDBT n-C16 (SQE = 5,34E-3) foi Freundlich.

Thomas et al. (2010) escolheram o modelo de Langmuir para ajustar as isotermas de adsorção sem competição dos compostos QUI, DBT e MN em n-C16. Eles modificaram as zeólitas Y com a adição de metais (Ni ou Cs), via troca iônica, e obtiveram a mesma sequência de capacidade de adsorção ( $q_m$ ) e afinidade deste trabalho QUI >> DBT~MN.

A análise dos parâmetros ajustados do modelo de Langmuir das isotermas de adsorção dos compostos tiofênicos (DBT e 4,6-DMDBT) em n-C16 (Tabela 6) indicam que o aumento da densidade eletrônica no plano molecular e do volume molecular dos compostos afetam negativamente a remoção dos compostos ( $q_m$ ) e positivamente a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente ( $K_L$ ). Song et al. (2016) avaliaram a adsorção dos compostos tiofeno e BT sobre o adsorvente AgCeY e, diferentemente do que foi observado no presente trabalho, concluíram que o aumento da densidade eletrônica e do volume molecular causou um aumento na remoção e na afinidade. Já Lee e Valla (2017) estudaram a remoção de BT e DBT sobre os sólidos  $NH_4Y$  e  $CuY$  e obtiveram resultados similares ao apresentados neste trabalho para a zeólita  $NH_4Y$  sem inserção de metal, ou seja, o aumento da eletronegatividade e do volume molecular causou uma diminuição da quantidade removida ( $q_m$ ) e um aumento na afinidade ( $K_L$ ), mas ao trabalhar com uma zeólita modificada  $CuY$ , eles relataram um resultado similar ao trabalho de Song et al. (2016). Vale ressaltar que diferente deste trabalho, Song et al., (2016) e Lee e Valla (2017) estudaram a adsorção de moléculas tiofênicas sem grupos metálicos em sua estrutura o que minimiza o efeito do impedimento estérico e, conseqüentemente, favorece a adsorção.

### 3.5.2. Sistemas multicomponentes (soluções binárias)

Na literatura, diversos estudos que avaliam modelos de isothermas de adsorção multicomponentes, estão baseados no modelo de Langmuir, tais como Langmuir estendido, TSAI Langmuir, Langmuir competitivo, Langmuir não competitivo, Langmuir modificado, Langmuir-Freundlich estendido e outros, mas há também modelos baseados no modelo de Freundlich, por exemplo, Freundlich estendido, TSAI Langmuir Freundlich e Freundlich modificado. Na área da dessulfurização e desnitração adsorptiva dos combustíveis são poucos os estudos que avaliam os modelos de adsorção multicomponentes. Dentre os modelos estudados estão os modelos Langmuir estendido, Freundlich estendido, TSAI Langmuir, TSAI Freundlich (BAMUFLEH, 2009) e Langmuir-Freundlich estendido (Wang et al., 2012).

A realidade encontrada na dessulfurização ou desnitração adsorptiva do diesel é a adsorção de múltiplos componentes sobre um adsorvente, em função disto, é essencial o estudo de isothermas de adsorção competitivas, as quais, devem ser avaliadas através de modelos multicomponentes. De acordo com os dados experimentais das adsorções competitivas, notou-se que a competição entre a QUI e os demais compostos estudados tem forte influência na remoção do DBT, 4,6-DMDBT e MN, gerando gráficos com perfil de vulcão, que raramente são relatados na literatura. Este tipo de perfil é descrito somente através de modelos de isothermas multicomponentes, sendo assim, optou-se por conduzir os estudos de avaliação dos modelos de adsorção competitiva através de isothermas multicomponentes que surgiram pela extensão e modificação do modelo de Langmuir monocomponente, único modelo teórico dentre os estudados.

Os modelos para isothermas de adsorção multicomponentes encontrados na literatura e avaliados no presente trabalho são Langmuir competitivo (WELTER, 2009; FREITAS, 2016) (três parâmetros), Langmuir não modificado (BAMUFLEH, 2009) e Langmuir não competitivo (PEIXOTO, 2013; SOUZA, 2013) (quatro parâmetros) e, Langmuir parcialmente competitivo (APIRATIKUL e PAVASANT, 2006; LUNA et al., 2010) (cinco parâmetros). Será, também, avaliado e validado um modelo de cinco parâmetros desenvolvido neste trabalho, o Langmuir Sítios.

Assim como na avaliação dos modelos de isothermas de adsorção monocomponente, as previsões dos modelos multicomponentes também foram avaliadas tanto matematicamente, comparando os valores de SQE (erro do ajuste do modelo),

quanto visualmente, através da relação entre os dados experimentais e os previstos pelos quatro modelos analisados, quanto mais próximo os valores previstos estiverem da linha diagonal, maior é a acurácia do modelo.

O modelo Langmuir não modificado, LNM, que utiliza os valores de parâmetros obtidos nas isotermas monocomponente ( $q_m$  e  $K_L$ ), apresentou os piores resultados para todos os sistemas binários investigados no presente trabalho, maior valor de SQE dentre os modelos estudados (Tabela 41, no APÊNDICE D, e Figura 54). Este resultado era esperado uma vez que o modelo utiliza parâmetros que não consideraram a competição dos solutos pelos sítios de adsorção e no desenvolvimento desta dissertação foi observada uma forte influência da competição nos sistemas binários em n-C16, em especial, naqueles que continham quinolina em solução. Este modelo é mais indicado para representar isotermas nas quais os adsorvatos são similares (BAMUFLEH, 2009).

Tanto o modelo Langmuir competitivo, LC, (Figura 54 e Tabela 42, no APÊNDICE D) quanto o modelo Langmuir não competitivo, LNC, (Figura 54 e Tabela 43, no APÊNDICE D) não foram capazes de representar os dados experimentais das isotermas competitivas em n-C16, em especial, o efeito do composto nitrogenado na remoção dos compostos sulfurados e aromáticos (gráfico do tipo vulcão). A não adequação do modelo LC indica que não há homogeneidade nos sítios de adsorção e que pode ocorrer adsorção de mais de uma substância por sítio. Já o ajuste ruim do modelo LNC descarta a ideia de que esteja ocorrendo adsorção simultânea de compostos diferentes sobre um mesmo sítio de adsorção.

Os modelos de cinco parâmetros foram os que descreveram melhor as curvas de remoção das soluções binárias em n-C16. Este resultado era esperado uma vez que quanto maior o número de parâmetros mais fácil se torna a representação das inflexões das isotermas de adsorção. O modelo LPC baseia-se na possibilidade das moléculas adsorverem tanto sobre os sítios livres quanto sobre os ocupados. Assim como os modelos LC e LNC, o modelo LPC não conseguiu boas representações para as isotermas binárias que continham o composto nitrogenado (Tabela 44, no APÊNDICE D, e Figura 54). Já o modelo Langmuir Sítios, LS, considera que o adsorvente é composto por diferentes tipos de sítios de adsorção, dos quais uma parcela destes sítios adsorve exclusivamente um dos compostos (adsorção sem competição) e outra parcela adsorve qualquer um dos compostos (adsorção competitiva). Este modelo foi o que melhor representou o efeito da competição na remoção das substâncias adsorváveis, em especial, a influência da presença da QUI na remoção dos demais compostos (Figura 54).

Figura 56 – Relação entre os dados experimentais e as previsões dos modelos de isoterma de adsorção multicomponentes das soluções binárias em n-hexadecano (continua)

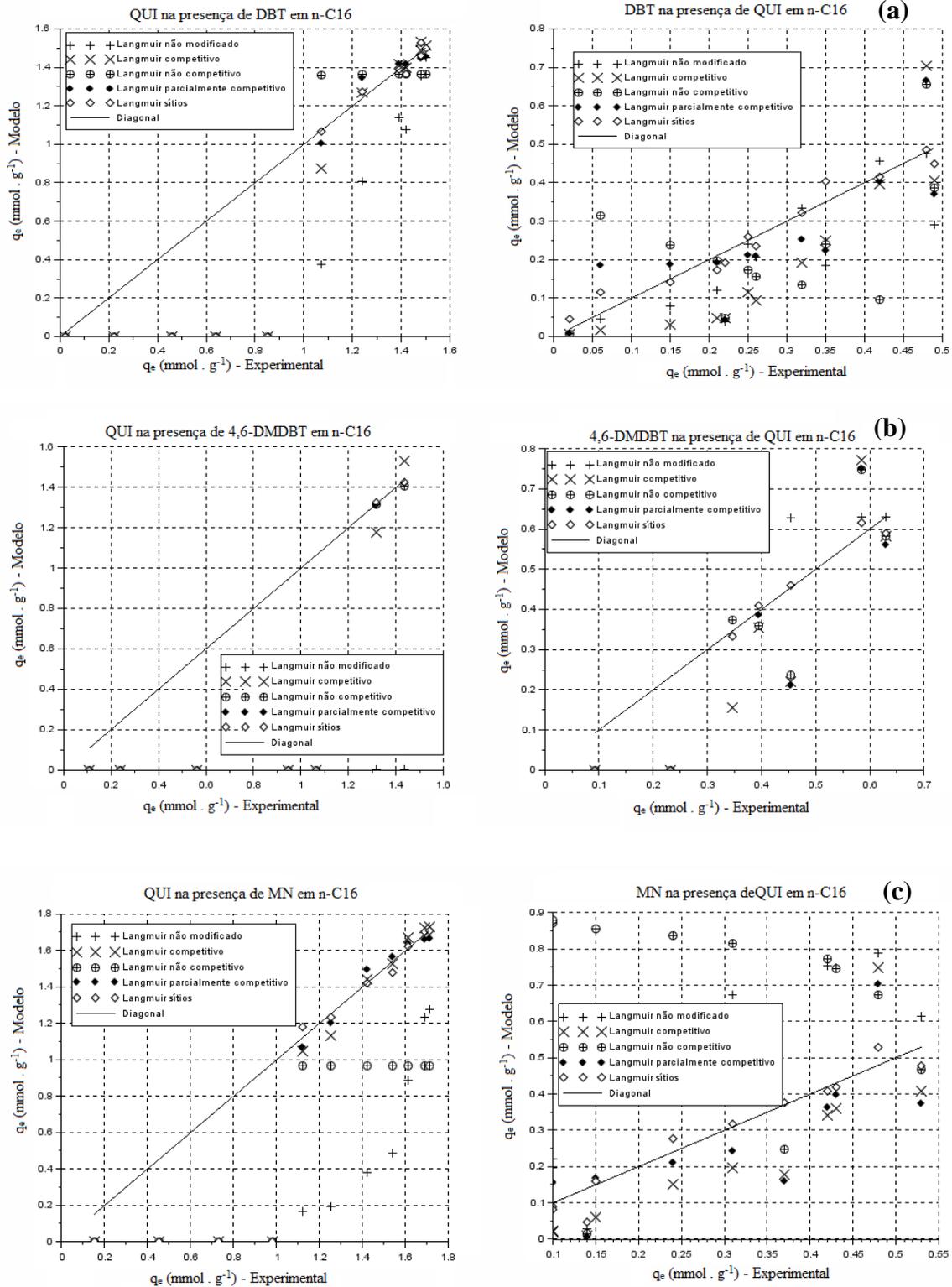
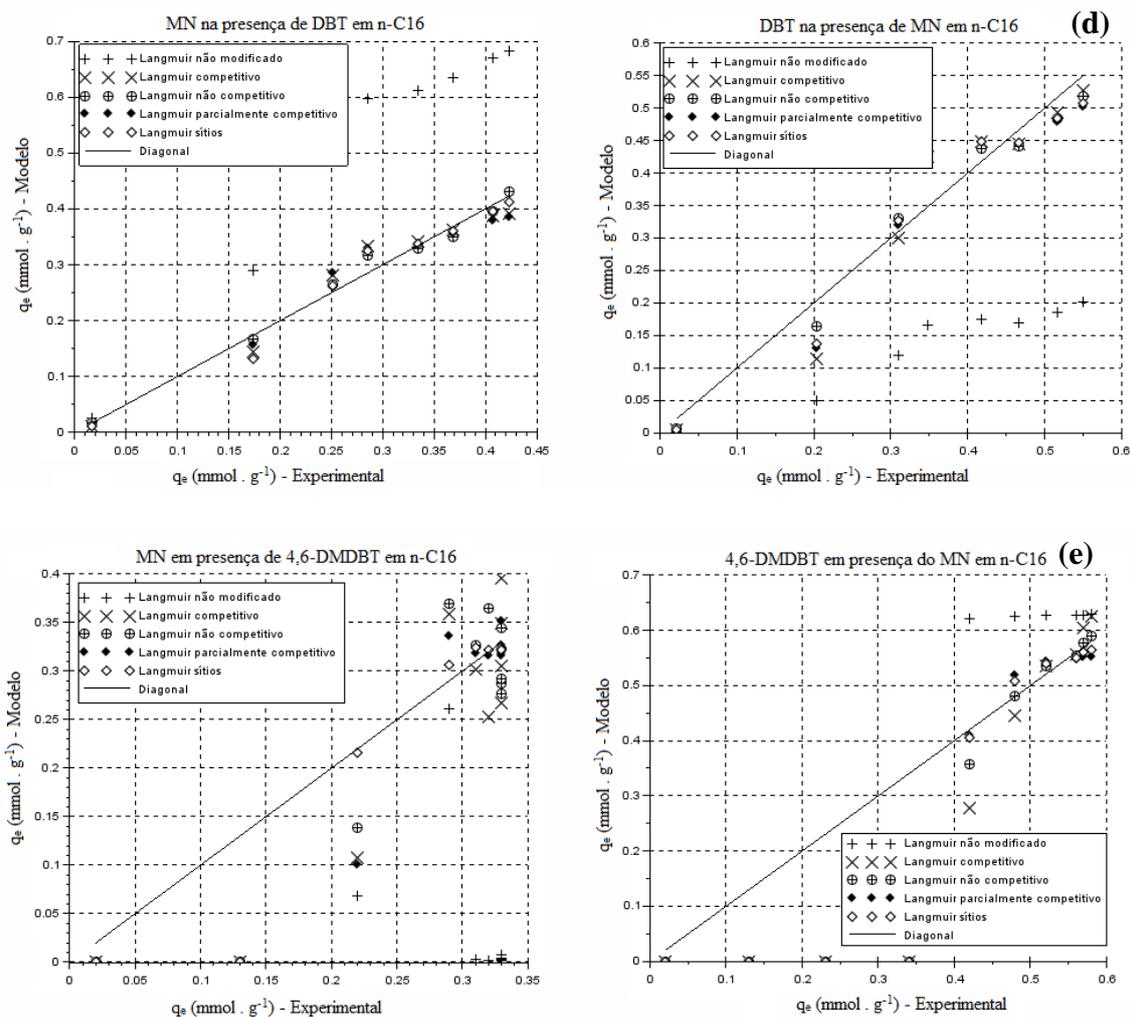


Figura 57 – Relação entre os dados experimentais e as previsões dos modelos de isotermas de adsorção multicomponentes das soluções binárias em n-hexadecano(conclusão)



Legenda: Isotermas de adsorção competitivas, soluções binárias, em n-hexadecano (a) QUI-DBT; (b) QUI-4,6-DMDBT; (c) QUI-MN; (d) DBT-MN e (e) 4,6-DMDBT-MN.

Fonte: A autora.

Os parâmetros ajustados do modelo Langmuir Sítios e os valores de SQE encontram-se na Tabela 7. Ao analisar esta tabela, nota-se que as previsões do modelo de Langmuir Sítios para os sistemas que contêm o composto nitrogenado apresentaram os valores de SQE mais elevados, mas pela Figura 54 constata-se que, mesmo com o erro mais elevado, os parâmetros ajustaram com elevada acurácia os dados experimentais. Os parâmetros  $K$  e  $\alpha$  representam a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente e a fração de sítios que adsorve exclusivamente uma das substâncias adsorptivas, respectivamente. Estes parâmetros são identificados com os índices 1 ou 2 que representam cada um dos componentes presentes na isoterma estudada. Por exemplo, na isoterma QUI(1)-MN(2), os parâmetros  $K_1$  e  $\alpha_1$  correspondem a QUI enquanto  $K_2$  e  $\alpha_2$  correspondem ao MN.

Tabela 7 – Parâmetros ajustados do modelo Isoterma Langmuir Sítios para as isotermas de adsorção com competição (soluções binárias). Solvente: n-C16 e sólido: LaUSY.

Isotermas binárias (em n-C16)	Langmuir Sítios					
	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$\alpha_1$	$\alpha_2$	SQE
QUI (1)-MN (2)	1,80	26,10	0,70	0,68	0,02	1,74
QUI (1)-DBT (2)	1,64	25,69	1,10	0,69	0,05	1,41
QUI (1)-4,6-DMDBT (2)	1,78	52,52	0,70	0,62	0,16	2,47
MN (1)-DBT (2)	1,04	0,09	0,25	0,29	0,1	0,02
MN (1)-4,6-DMDBT (2)	0,90	4,94	3,48	0,31	0,62	0,21

Legenda:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção, constantes  $K_1$  e  $K_2$  associadas às interações entre os compostos 1 e 2 com o sítio livre do adsorvente, e  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são as frações dos sítios responsáveis pela adsorção exclusiva do composto 1 e 2, respectivamente.

Fonte: A autora, 2017.

Ao analisar os parâmetros ajustados dos sistemas que contêm QUI, observa-se uma alta afinidade da QUI pelo sólido ( $K_1 \gg K_2$ ) e a predominância de sítios de adsorção que adsorvem exclusivamente a QUI ( $\alpha_1 > 60\%$ ). A combinação da alta afinidade e da elevada quantidade de sítios de adsorção exclusiva descrevem com eficácia a preferência da adsorção da QUI sobre o adsorvente LaUSY e o efeito desta preferência (gráficos com o perfil de vulcão, Figura 54 a-c).

Os parâmetros ajustados referentes ao DBT da isoterma de adsorção de MN-DBT indicam que o adsorvente tem uma baixa quantidade de sítios que adsorvem exclusivamente o composto sulfurado ( $\alpha_2 = 0,10$ ), corroborando com a ideia de que a adsorção do DBT ocorre predominantemente por fisissorção. Por outro lado, os parâmetros ajustados referentes ao 4,6-DMDBT no sistema 4,6-DMDBT-MN indicaram que 62% dos sítios adsorvem exclusivamente o composto sulfurado, fortalecendo a ideia de que a adsorção 4,6-DMDBT acontece predominantemente por quimissorção. Esta diferença de comportamento para os compostos sulfurados ratifica a necessidade de estudos que aprofundem e identifiquem os mecanismos de adsorção dos compostos tiofênicos sobre o adsorvente LaUSY.

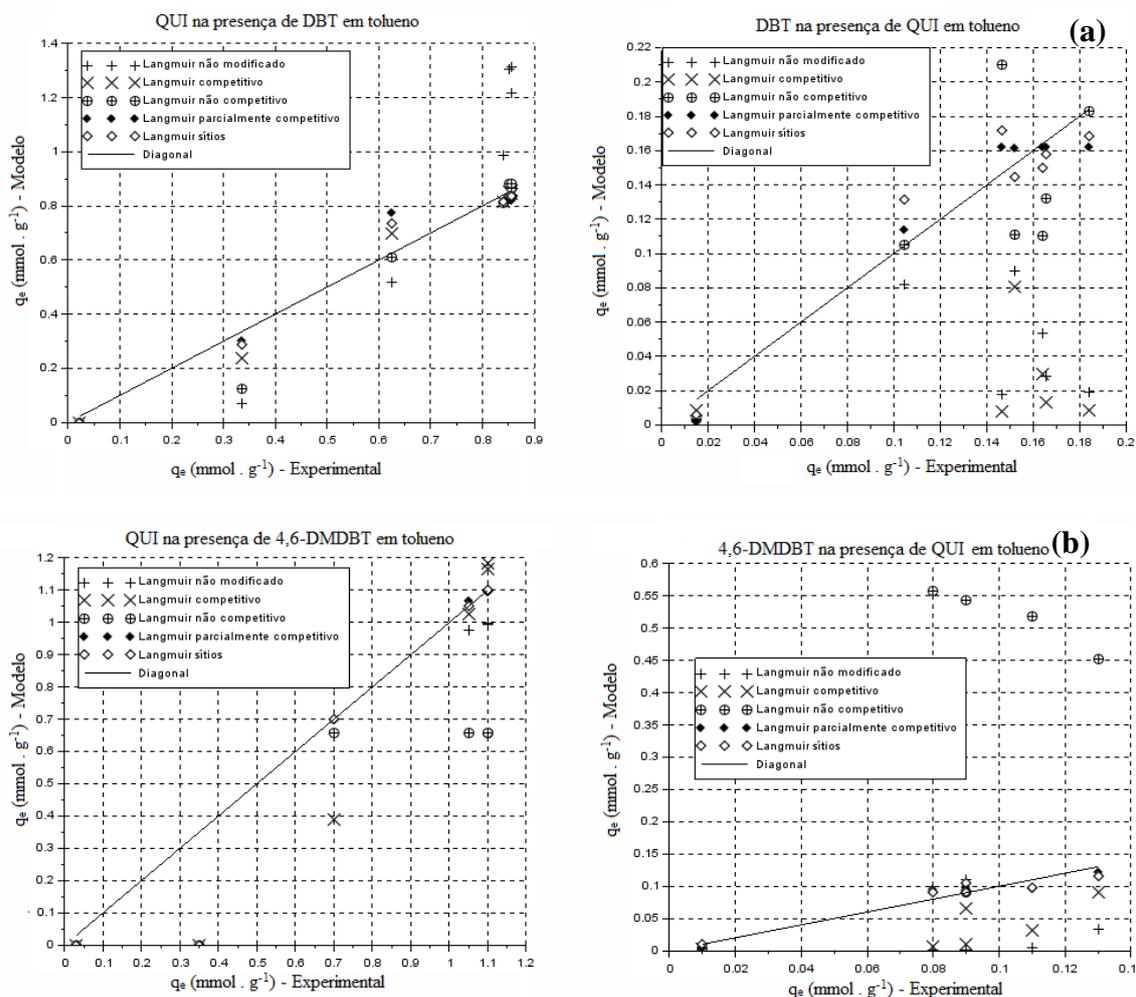
E, por fim, analisando os parâmetros ajustados das isotermas que contêm o MN, observa-se que 30% dos sítios adsorvem exclusivamente o MN quando está na presença dos compostos sulfurados, porém na presença do composto nitrogenado estes sítios tendem a zero comprovando a preferência pela adsorção da QUI.

Os cinco modelos de isoterma de adsorção multicomponentes também foram avaliados para a descrição das isotermas binárias competitivas obtidas com o solvente tolueno e a zeólita LaUSY. A forte redução na remoção do MN dificultou a modelagem dos sistemas que continham este composto (QUI-MN, DBT-MN, 4,6-DMDBT-MN), nenhum dos modelos estudados conseguiu descrever a remoção do MN (Figura 58 c-e, Tabelas 45 a 49, no APÊNDICE D). Vale ressaltar que os modelos que graficamente previram valores relativamente próximos aos dados experimentais convergiram para valores de parâmetros ajustados inconsistente com o seu sentido, ou seja, os parâmetros apresentaram valores de afinidades negativos, nulo ou extremamente elevado e a soma das frações de sítios ( $\alpha_1 + \alpha_2$ ) acima de 1 ou negativa.

Assim como no sistema com n-C16, o modelo Langmuir não modificado foi o modelo que apresentou o pior ajuste de todas as isotermas binárias em tolueno, prevendo valores muito afastados dos dados experimentais (Figura 58 e Tabela 45, APÊNDICE D).

Os modelos Langmuir competitivo (Figura 58 a-b e Tabela 46, APÊNDICE D) e Langmuir não competitivo (Figura 58 a-b e Tabela 47, APÊNDICE D) não descreveram corretamente o efeito da competição na remoção dos compostos sulfurados nos sistemas que continham QUI (QUI-DBT e QUI-4,6-DMDBT). Este efeito só foi previsto adequadamente pelos modelos de cinco parâmetros, Langmuir parcialmente competitivo e Langmuir sítios (Figura 55) ambos os modelos apresentam o mesmo erro de ajuste (SQE) (Tabelas 48 e 49, APÊNDICE D). A título de comparação, os resultados do modelo Langmuir sítios para o sistema QUI-DBT e QUI-4,6DMDBT em tolueno será apresentado na Tabela 8. Vale ressaltar que na Figura 55, assim como na Tabela 8, só estão apresentados os sistemas que foram adequadamente descritos por estes modelos, porém no APÊNDICE D, encontram-se as previsões dos cinco modelos para todos os sistemas binários (Figura 58, no APÊNDICE D) junto com os parâmetros ajustados e os erros de cada modelo, SQE (Tabelas 45 a 49).

Figura 58 – Relação entre os dados experimentais e as previsões dos modelos de isotermas de adsorção multicomponentes das soluções binárias em tolueno



Legenda: Isotermas de adsorção competitivas, soluções binárias, em tolueno (a) QUI-DBT; (b) QUI-4,6-DMDBT.

Fonte: A autora, 2017.

Assim como nas isotermas de adsorção QUI-DBT e QUI-4,6-DMDBT em n-C16, nos sistemas QUI-DBT e QUI-4,6-DMDBT em tolueno também foi observado uma alta afinidade da QUI pelo sólido ( $K_1 \gg K_2$ ) e uma predominância de sítios de adsorção que adsorvem exclusivamente a QUI ( $\alpha_1 > 65\%$ ). No sistema QUI-4,6-DMDBT em tolueno notam-se valores maiores de  $K_1$  e de  $\alpha_1$  do que no sistema QUI-DBT, a combinação destes valores mais elevados descreve com eficiência a preferência para a adsorção do composto nitrogenado, gerando um gráfico com o perfil de vulcão (Figura 55).

A menor interação entre o adsorvente e os adsorvatos ( $K$ ) indica uma maior afinidade destes compostos com o solvente de regeneração. Em função disto, pela análise

dos parâmetros  $K_1$  e  $K_2$ , podese afirmar que a afinidade entre os solutos e o solvente aumenta na seguinte ordem: QUI  $\lll$  4,6-DMDBT < DBT.

Ao comparar os resultados da Tabela 7 e 8 observa-se que os parâmetros  $q_m$ ,  $K_1$  e  $K_2$  obtidos nas isotermas QUI-DBT e QUI-4,6-DMDBT com o solvente tolueno foram menores do que os obtidos com o solvente n-C16, confirmando a maior afinidade das substâncias adsorptivas pelo solvente.

Tabela 8 – Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Sítios para as isotermas de adsorção com competição (soluções binárias). Solvente: Tolueno e sólido: LaUSY.

Isotermas Binárias (Em n-C16)	Langmuir Sítios					
	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$\alpha_1$	$\alpha_2$	SQE
QUI(1)-DBT(2)	1,03	7,8617	0,09	0,69	0,19	0,02
QUI(1)-4,6-DMDBT(2)	1,21	9,32	0,16	0,87	0,08	0,12

Legenda:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção,  $K_1$  e  $K_2$  = constantes associadas às interações dos compostos 1 e 2 com o sítio livre do adsorvente e  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  = frações de sítios responsáveis pela adsorção exclusiva dos compostos 1 e 2.

Fonte: A autora, 2017.

## CONCLUSÃO

As caracterizações físico-químicas dos adsorventes estudados (USY e LaUSY) indicaram que as zeólitas são do tipo faujasita, cristalinas, microporosas e sem impurezas. A inserção das espécies de lantânio bloqueou os poros do adsorvente e alterou a acidez do mesmo, aumentando ligeiramente a densidade de sítios ácidos e mudando o tipo dos sítios ácidos, isto é, a zeólita USY apresentava sítios ácidos de Brønsted, enquanto a zeólita LaUSY apresentou sítios ácidos de Lewis, ambos os sítios com força moderada. O adsorvente modificado apresentou 7 % de lantânio, em massa, sem alteração de sua estrutura cristalina.

A influência da competição indicou que ambas as zeólitas têm preferência pela adsorção do composto nitrogenado (QUI), o que é particularmente importante, pois os compostos nitrogenados têm grande influência inibitória nas reações de HDS, o que torna este tipo de material promissor para ser usado em processos de adsorção realizados como uma operação pré-HDT. A preferência pela adsorção da QUI gerou isotermas com perfil de vulcão para os demais compostos (DBT e MN). Nos sistemas sem o composto nitrogenado foi observada uma ligeira preferência pela adsorção dos compostos sulfurados frente ao aromático. As isotermas de adsorção indicaram que a capacidade adsortiva de ambos os adsorventes pode ser expressa da seguinte forma: QUI >>> DBT > MN.

A inserção das espécies de lantânio na zeólita USY bloqueou os poros do adsorvente, reduzindo a capacidade adsortiva do mesmo, em especial, na remoção da QUI, único composto dentre os estudados com dimensões menores do que o diâmetro do canal poroso das zeólitas, e aumentou a seletividade do adsorvente devido à possibilidade de adsorção dos compostos sulfurados e nitrogenados por um novo mecanismo de adsorção, a ligação direta entre metal e heteroátomo.

O estudo da influência de diferentes compostos tiofênicos na performance de adsorção da zeólita LaUSY identificou que o aumento da densidade eletrônica dos compostos fortalece a ligação entre adsorvato e adsorvente, o que favorece a adsorção por quimissorção, e que o aumento do impedimento estérico e do tamanho molecular prejudica a adsorção. Foi observado que o composto 4,6-DMDBT adsorve quimicamente sobre a zeólita LaUSY enquanto que o DBT adsorve por fisissorção.

Um estudo da seletividade de adsorção da zeólita LaUSY indicou que a seletividade deste adsorvente aumenta com o aumento da polaridade dos compostos, sendo assim, o aumento da seletividade pode ser expressa da seguinte forma:  $MN < DBT < 4,6\text{-DMDBT} \lll QUI$ .

A avaliação do uso do tolueno como solvente de regeneração da zeólita LaUSY indicou que este solvente apolar é apropriado para a regeneração de zeólitas saturadas com adsorvatos de menor polaridade, como os compostos sulfurados e aromáticos.

Os quatro modelos de isoterma monocomponente usados para avaliar a adsorção dos sistemas sem competição apresentaram elevada acurácia na previsão dos dados experimentais. Através da avaliação dos parâmetros ajustados do modelo de Langmuir foi possível identificar a influência do impedimento estérico na remoção do 4,6-DMDBT na presença de n-C16 (alto valor de  $K_L$  e baixo valor de  $q_m$ ) e uma maior afinidade entre o tolueno e as substâncias adsorptivas (menor valor de  $K_L$  e  $q_m$  quando comparado com os parâmetros obtidos nos sistemas que usaram o solvente n-C16). Além disto foi possível associar os parâmetros de afinidade ao mecanismo de quimissorção (alto valor de  $K_L$ ) e fisissorção (baixo valor de  $K_L$ ).

Os sistemas competitivos, soluções binárias, foram avaliados por cinco modelos de isoterma de adsorção multicomponentes. O modelo Langmuir sítios, desenvolvido e validado neste trabalho, foi o que melhor representou os dados experimentais, em especial, o efeito da preferência da zeólita LaUSY pelo composto nitrogenado, ou seja, a geração de isoterma com perfil de vulcão. Este modelo é baseado na isoterma de Langmuir e supõe adsorção com e sem competição ocorrendo ao mesmo tempo. Também foi possível associar os parâmetros ajustados deste modelo ao mecanismo de adsorção química (alto valor de  $\alpha$ ) e física (baixo valor de  $\alpha$ ). Este modelo só não conseguiu descrever os dados experimentais dos sistemas que continham o composto MN em tolueno, devido à sua baixíssima remoção.

## SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

- A zeólita LaUSY mostrou-se um adsorvente promissor para a remoção dos compostos com heteroátomos presentes no diesel em sistema sem competição, mas os compostos de tamanho maior (DBT e o MN) apresentaram dificuldade de difusão para o interior do adsorvente. Para minimizar este problema sugere-se estudar metodologias de geração de mesoporos na estrutura da zeólita microporosa;
- A investigação do efeito de outros metais na modificação da zeólita USY de modo a melhorar a seletividade do adsorvente. Elementos químicos que apresentam diferentes coordenação, tais com, d  $Ce^{+3}$  ou  $+4$ ,  $Cu^{+1}$  ou  $+2$ ,  $Ni^{+2}$  ou  $+3$ , podem ser promissores;
- Aprofundar os estudos com cargas modelo, utilizando soluções com maior concentração de aromáticos (não equimolares) de modo a se aproximar das condições reais do diesel, observando o real efeito dos compostos aromáticos na remoção dos heteroátomos. Além disso é interessante avaliar a competição entre compostos do mesmo tipo, ou seja, estudar isotermas competitivas com diferentes compostos nitrogenados e/ou sulfurados disputando os sítios de adsorção.
- O tolueno não é o solvente mais adequado para a regeneração do adsorvente LaUSY saturado com compostos nitrogenados. Portanto, se faz necessário o aprofundamento da investigação da viabilidade do uso de outras substâncias como solvente de regeneração. Como sugestão, indica-se investigar o uso de substâncias mais polares que o tolueno, como álcoois de cadeia curta. A avaliação de substâncias com maior ponto de ebulição também é interessante para a regeneração, pois a dessorção dos compostos é favorecida em temperaturas mais elevadas, logo a utilização de substâncias com maior ponto de ebulição possibilita a elevação da temperatura no processo de regeneração.
- Ainda na área da regeneração, a regeneração térmica é indicada para zeólitas, principalmente as impregnadas com lantânio, pois a zeólita é conhecida como um sólido com boa estabilidade térmica e, além disto, este elemento químico é conhecido por aumentar a estabilidade térmica dos sólidos. Logo, sugere-se o estudo da regeneração térmica e a comparação entre os métodos de regeneração com avaliação da eficiência e, se possível, com a viabilidade economicamente.

- A investigação do desempenho dos adsorventes testados com carga modelo na remoção dos compostos nitrogenados e sulfurados presentes em um diesel real permitirá avaliar o uso destes adsorventes em condições industriais..
- Estudar a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados presentes em cargas modelo ou em diesel real usando leito fixo visando analisar a real possibilidade da implementação dos adsorventes em condição industriais para remoção de compostos nitrogenados e sulfurados de frações de petróleo.

**REFERÊNCIAS**

AGUDELO, J. L.; HENSEN, E. J. M.; GIRALDO, S. A.; HOYOS, L. J. Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite. *Fuel Processing Technology*, v.133, p.89–96, 2015.

AHMED I.; JHUNG S. H. Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks. *Journal of Hazardous Materials*, v. 301, p. 259–276, 2016.

AKIMOTO M.; NINOMIYA K.; TAKAMI S.; ISHIKAWA M.; SATO M.; WASHIO K. Hydrothermal dechlorination and denitrogenation of municipal-waste-plastics-derived fuel oil under sub- and supercritical conditions. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 41, p.5393–5400, 2002.

AL-GHOUTI M. A.; AL-DEGS. Y. S. Influence of diesel acidification on dibenzothiophene removal: A new desulfurization practice. *Separation and Purification Technology*, v.139, p.1-4, 2015

APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium, and lead ions using dried green macroalga, *Caulerpa lentillifera*. *Chemical Engineering Journal*, v.119, p.135–145, 2006.

BAMUFLEH, H. S. Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, v.365, p.153–158, 2009.

BARQUETTE, A. V.; Avaliação da melhor localização do sistema de mistura em linha de diesel da REDUC. Dissertação de mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção do Departamento de Engenharia Industrial. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC), 2008.

BHANDARI, V. M.; KO, C. H.; PARK, J. G.; HAN, S.-S.; CHO, S.-H.; KIM, J.-N. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 2599 – 2608, 2006.

BRASIL (BR). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível.

Disponível em:

<<http://www.anp.gov.br/?pg=69299&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1460591823440>>. Acessado em 29 de fevereiro de 2016.

BRASIL (BR). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível.

Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acessado em 18 de dezembro de 2017.

BRASIL (BR). Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA: n. 08, de 31 de agosto de 1993.

BRASIL (BR). Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA: n.18, de 6 de maio de 1986.

BRASIL (BR). Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA: n. 315, de 29 de outubro de 2002.

BRASIL (BR). Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA: n. 376, de 11 de outubro de 2006.

BRASIL (BR). Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA: n. 403, de 11 de novembro de 2008

BRASIL (BR). Ministério do Meio Ambiente (MMA). Poluentes atmosférico. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos> >. Acesso em: 12 de abril de 2016.

BRASIL (BR). Ministério do Meio Ambiente (MMA). Proconve: programa de controle de poluição do ar por veículos automotores, 2010. Disponível em: < [http://www.mma.gov.br/estruturas/163/\\_arquivos/proconve\\_163.pdf?instant&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=poluentes%20atmosf%C3%A9rico](http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/proconve_163.pdf?instant&ion=1&espv=2&ie=UTF-8#q=poluentes%20atmosf%C3%A9rico) >. Acesso em: 12 de abril de 2016.

BRASIL (BR). Petrobrás. disponível em: < <http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-seu-veiculo/oleo-diesel-veiculo>>. Acessado em 29 de fevereiro de 2016.

CERUTTI N, M. M. L.; Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeolitas “Y” trocadas com cobre. Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

DASGUPTA, S.; GUPTA, P.; AARTI, NANOTI A.; GOSWAMI, N. A.; GARG, O. M.; TANGSTAD, E.; VISTAD, B. Ø.; KARLSSON, A.; STÖCKER, M. Adsorptive desulfurization of diesel by regenerable nickel based adsorbents. *Fuel*, v.108, p. 184 – 189, 2013.

DEHAGHANI, F.D.; VOSOUGHI, M.; ZIAEE, A.A.; Biodesulfurization of dibenzothiophene by a newly isolated *Rhodococcus erythropolis* strain. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1102–1105, 2010.

DETONI, C.; SILVEIRA, E.B.; VELOSO, C.O.; HENRIQUES, C. A. Remoção de compostos usulfurados e nitrogenados de cargas diesel modelo por adsorção utilizando zeólitas USY e Beta. Encontro Brasileiro sobre Adsorção, EBA, 10. 2014. Guarujá/SP.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Editora: Imperial College Press, v. 2, 1998.

DUARTE, A. F.; MELLO, A. P.; BIZZI, A. C.; NUNES, M. A.G.; MOREIRA, E. M.; ALENCAR, M. S.; MOTTA, H. N.; DRESSLER, V. L.; FLORES, M. M. E. Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process. *Fuel*, v. 90, p. 2158–2164, 2011.

FALLAH, R. N.; AZIZIAN, S.; DWIVEDI, A. D.; SILLANPÄÄ, M. Adsorptive desulfurization using different passivated carbon nanoparticles by PEG-200. *Fuel Processing Technology*, v. 130, p. 214–223, 2015.

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

FREITAS, E. D.; CARMO, A. C. R.; ALMEIDA NETO A. F.; VIEIRA, M. G. A. Estudo de equilíbrio da adsorção binária de íons prata e cobre em argila bentonítica. In Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 21.; 2016, Fortaleza/Ce.

GIANNETTO, G.P. Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, Caracas, Ed. Innovacion Tecnológica, 1990.

GILES, CH; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. By C. H. , 1960.

GONG, Y.; DOU, T.; KANG, S.; LI, Q.; HU, Y. Deep desulfurization of gasoline using ion-exchange zeolites: Cu(I)- and Ag(I)-beta. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 122–129, 2009.

GUISNET, M., RAMÔA RIBEIRO, F. Zeólitos: um nanomundo a serviço da catálise, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p.222, 2004.

HAN, X.; LI, H.; HUANG, H.; ZHAO, L.; CAO, L.; WANG, Y.; GAO, J.; XU, C. Effect of olefin and aromatics on thiophene adsorption desulfurization over modified NiY zeolites by metal Pd. *RSC Advances*, v. 6, p. 75006–75013, 2016.

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

HERNANDEZ, S.P.; FINO, D.; RUSSO, N. High performance sorbents for diesel oil desulfurization. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p.603 – 609, 2010.

HERNANDEZ-MALDONADO, A.J.; YANG, R.T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption via  $\pi$ -complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y zeolites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, p. 123–129, 2003.

HERNANDEZ-MALDONADO, A.J.; YANG, R.T. Desulfurization of diesel fuels via  $\pi$ -complexation with nickel (II)-exchanged X- and Y-zeolites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 1081–1089, 2004.

HUH, E.S.; KIM, H.S.; ZAZYBIN, A.; PALGUNADI, J.; AHN, S.; HONG, J.; CHEONG, M.; AHN, B.S. Zn-containing ionic liquids for the extractive

denitrogenation of a model oil: a mechanistic consideration. *Energy Fuels*, v. 23, p. 3032–3038, 2009

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

IZA – *International Zeolite Association*. Disponível em: <[www.iza-online.org](http://www.iza-online.org)>. Acesso em: 11 jan. 2018.

JAE, J.; TOMPSETT, G. A.; FOSTER, A. J.; HAMMOND, K. D.; AUERBACH, S. M.; LOBO, R. F. HUBER, G. W. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion. *Journal of Catalysis*, v.279, p.257–268, 2011.

JIANG, M.; NG, F. T.T. Adsorption of benzothiophene on Y zeolites investigated by infrared spectroscopy and flow calorimetry. *Catalysis Today*, v. 116, p. 530–536, 2006.

JIANG, X.C.; NIE, Y.; LI, C.X.; WANG, Z.H.; Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids —a potential solvent for extractive desulfurization of fuel. *Fuel*, v. 87, p. 79–84, 2008.

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

KORIAKIN, A.; PONVEL, K.M; LEE, C-H. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, p. 649–655, 2010.

LA VOPA, V.; SATTERFIELD, C. N. Poisoning of thiophene hydro- desulfurization by nitrogen compounds. *Journal of Catalysis*, v.110, p. 375-387, 1988.

LAREDO, G. C.; LEYVA,S.; ALVAREZ, R.; MARES, M.T.; CASTILLO, J.; CANO, J.L. Nitrogen compounds characterization in atmospheric gas oil and light cycle oil from a blend of Mexican crudes. *Fuel*, v. 81, p. 1341–1350, 2002.

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

LI, H.; HAN, X.; HUANG, H.; WANG, Y.; ZHAO, L.; CAO, L.; SHEN, B.; GAO, J.; XU, C. Competitive adsorption desulfurization performance over K0 doped NiY zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 483, p. 102-108, 2016.

LI, L-d.; XU, C-Z.; ZHENG, M-Q.; CHEN, X-H. Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified Ag/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbents on the adsorption desulfurization of diesel. *Journal Fuel Chemistry Technology*, v. 43, p. 990-997, 2015.

- LI, W.; TANG, H.; LIU, Q.F.; XING, J.; LI, Q.; WANG, D.; YANG, M.; LI, X.; LIU, H. Deep desulfurization of diesel by integrating adsorption and microbial method, *Biochemical Engineering Journal*, v. 44, p. 297–301, 2009.
- LIN, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, H.; LU, F. Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 360, p. 753–759, 2011.
- LIU, X.; WANG, J.; LI, Q.; JIANG, S.; ZHANG T.; JI, S. Synthesis of rare earth metal-organic frameworks (Ln-MOFs) and their properties of adsorption desulfurization. *Journal of Rare Earths*, v. 32, p. 189-194, 2014.
- LUNA, A. S.; COSTA, A. L.H; COSTA, A. C. A.; HENRIQUES, C. A. Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5104–5111, 2010.
- MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. *Química Nova*, v. 29, n. 2, p. 358–364, 2006.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.
- MENEZES, S. M. C.; CAMORIM, V. L.; LAM, Y. L.; SAN GIL, R. A. S., BAILLY, A.; AMOUREUX, J. P. Characterization of extra-framework species of steamed and acid washed faujasite by MQMAS NMR and IR measurements. *Applied Catalysis A: General*, v.207, p. 367–377, 2001.
- MENG, X.; WANG, Y.; QIU, G.; WANG, G.; CAI, Q. Durable and regenerable mesoporous adsorbent for deep desulfurization of model jet fuel. *Fuel Processing Technology*, v. 111, p.78–85, 2013.
- MOREIRA, S. F. A integração refino petroquímica como alternativa para atendimento do crescente mercado de petroquímicos. Dissertação de mestrado apresentado no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- MUZIC, M.; SERTIC-BIONDA, K.; GOMZI, Z.; PODOLSKI, S.; TELEN S. Study of diesel fuel desulfurization by adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, p. 487–495, 2010.
- NAIR, S.; HUSSAIN, A.H.M. S; TATARCHUK B. J. The role of surface acidity in adsorption of aromatic sulfur heterocycles from fuels. *Fuel*, v.105, p. 695–704, 2013.
- NAKANISHI, M.; UDDINA, A. MD.; KATOA, Y.; NISHINA, Y.; HAPIPI A. M.; Effects of preparation method on the properties of cobalt supported  $\beta$ -zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*, v. 291, p. 124-132, 2017.

- NASCIMENTO, F. R.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, B.C.; MELO, Q.D.; RAULINO, C. S.G. Adsorção: aspecto teórico e aplicações ambientais. Primeira Edição. Fortaleza. Editora: UFC, 2014.
- NAZAL, M. K.; KHALED, M.; ATIEH, M. A.; ALJUNDI, I. H.; OWEIMREEN. G. A.; ABULKIBASH, A. M. The nature and kinetics of the adsorption of dibenzothiophene in model diesel fuel on carbonaceous materials loaded with aluminum oxide particles. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.003>
- NG, F. T.T.; RAHMAN, A.; OHASI, T.; JIANG, M. A study of the adsorption of thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 56, p. 127–136, 2005.
- NUNTANG, S.; PRASASSARAKICH, P.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Comparative Study on Adsorptive Removal of Thiophenic Sulfurs over Y and USY Zeolites. *Industrial and Engineering Chemistry Research* v. 47, p. 7405–7413, 2008.
- PEIXOTO, H. R. Adsorção de misturas binárias  $CO_2/CH_4$  em carbono ativado. Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, 2013.
- QIN, Y.; MO, Z.; YU, W.; DONG, S.; DUAN, L.; GAO, X.; SONG L. Adsorption behaviors of thiophene, benzene, and cyclohexene on FAU zeolites: Comparison of CeY obtained by liquid-, and solid-state ion exchange. *Applied Surface Science*, v. 292, p. 5-15, 2014..
- QIU, L.; FU Y.; ZHENG J.; HUANG N.; LU L.; GAO X.; XIN M.; LUO Y.; SHI Y.; XU G.; Investigation on the cation location, structure and performances of rare earth-exchanged Y zeolite. *Journal of Rare Earths*, v. 35, p. 658-666, 2017.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. Editora: John Wiley & Sons, Inc. New York, 1984.
- SANTOS, A.L. Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do diesel hidrotratado por adsorção em argila, alumina e sílica-alumina impregnados com metais de transição. Dissertação de mestrado apresentado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2011.
- SHI, Y.; YANG, X.; TIAN, F.; JIA, C.; CHEN, Y. Effects of toluene on thiophene adsorption over NaY and Ce(IV)Y zeolites. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 21, p. 421–425, 2012.
- SHI, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, H.; TIAN, F.; JIA, C.; CHEN, Y. Effect of cyclohexene on thiophene adsorption over NaY and LaNaY zeolites. *Fuel Processing Technology*, v. 110, p. 24–32, 2013.
- SILVA, M. J. F.; SILVEIRA, E. B.; COSTA, A. L. H.; VELOSO, C.O.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, f. M. Z.; PAREDES, M. L. L.; REIS, R. A.; CHIARO, S. S. X. Influence of the chemical composition of sílica–alumina adsorbents in sulfur and nitrogen

compounds removal from hydrotreated diesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.53, p.16000–16014, 2014.

SILVA JUNIOR, P.F. Remoção de Contaminantes Nitrogenados e Sulfurados de Cargas Modelo de Óleo Diesel: Estudo do Adsorvente. Tese de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2007.

SIMÕES, R.C.C. Estudo das fases ativas de catalisadores bimetálicos suportados em zeólitas para a hidrodesnitrogenação. Tese (Doutorado) apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2008.

SONG, C.S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultraclean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal Today*, v. 86, p.211–63, 2003

SONG, C.; MA, X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, *Applied Catalysis: B Environmental*, v. 41, p. 207–238, 2003.

SONG, HUA, SONG HUALIN, WAN, X.; DAI, M.; ZHANG, J.; LI, F. Deep desulfurization of model gasoline by selective adsorption over Cu–Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite. *Fuel Processing Technology*, v.116, p.52–62, 2013.

SONG, HUA.; YANG, G.; SONG, H.; CUI X.; LI, F.; YUAN, D. Kinetic and thermodynamic studies on adsorption of thiophene and benzothiophene onto AgCeY Zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 63, p. 125-132, 2016.

SONG, T.; ZHANG, Z.; CHEN, J.; RING, Z.; YANG, H.; ZHENG, Y. Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Energy and Fuels*, v. 20, p. 2344-2349, 2006.

SOTELO, J.L.; UGUINA, M.A.; ÁGUEDA. V.I. Adsorption of indole and benzothiophene over zeolites with faujasite structure. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.142, p.1579-1586, 2002.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; CAMORIMA V. L. D.; ZOTIN F. M. Z.; SANTOS R. L. C. A Fourier transform infrared spectroscopy study of La-, Nd-, Sm-, Gd- and Dy-containing Y zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 25, p. 25-34, 1998.

SOUZA, N. K. Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, 2013.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, v.153, p. 1–68, 2010.

BARTHOMEUF, D. Conjugate acid-base pairs in zeolites. *Journal Physical. Chemistry*, v. 88, p. 42–45, 1984.

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

SUN, H.-Y.; ZHANG, L.; SUN, L.-P.; LI, F.; Adsorption of benzothiophene from fuels on modified NaY zeolites. *Fuel Processing Technology*, v.134, p. 284–289, 2015.

TANG, H.; LI, W.; ZHANG, T.; LI, Q.; XING, J.; LIU, H. Improvement in diesel desulfurization capacity by equilibrium isotherms analysis. *Separation and Purification Technology*, v. 78, p. 352–356, 2011.

THOMAS, J. K.; GUNDA, K.; REHBEIN, P.; NG, F. T.T. Flow calorimetry and adsorption study of dibenzothiophene, quinoline and naphthalene over modified Y zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 94, p. 225–233, 2010.

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

TIAN, F.; YANG, X.; SHI Y.; JIA C.; CHEN Y.; Adsorptive desulfurization over hierarchical beta zeolite by alkaline treatment. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v.21, p. 647–652, 2012.

TIAN, F.; WU, W.; JIANG, Z.; LIANG, C.; YANG, Y.; YING, P.; SUN, X.; CAI, T.; LI, C. The study of thiophene adsorption onto La(III)-exchanged zeolite NaY by FT-IR spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.301, p.395–401, 2006.

VÉDRINE, J. C. Recent progresses in the understanding of chemical properties of zeolites introduction. In: *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves*. Edited by Barthomeuf, D. *et al.* Plenum Press, New York, 1990.

VICHAPHUND, S.; AHT-ONG, D.; SRICHAROENCHAIKUL, V.; ATONG, D.; Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods. *Renewable Energy*, v. 79, p. 28-37, 2014.

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

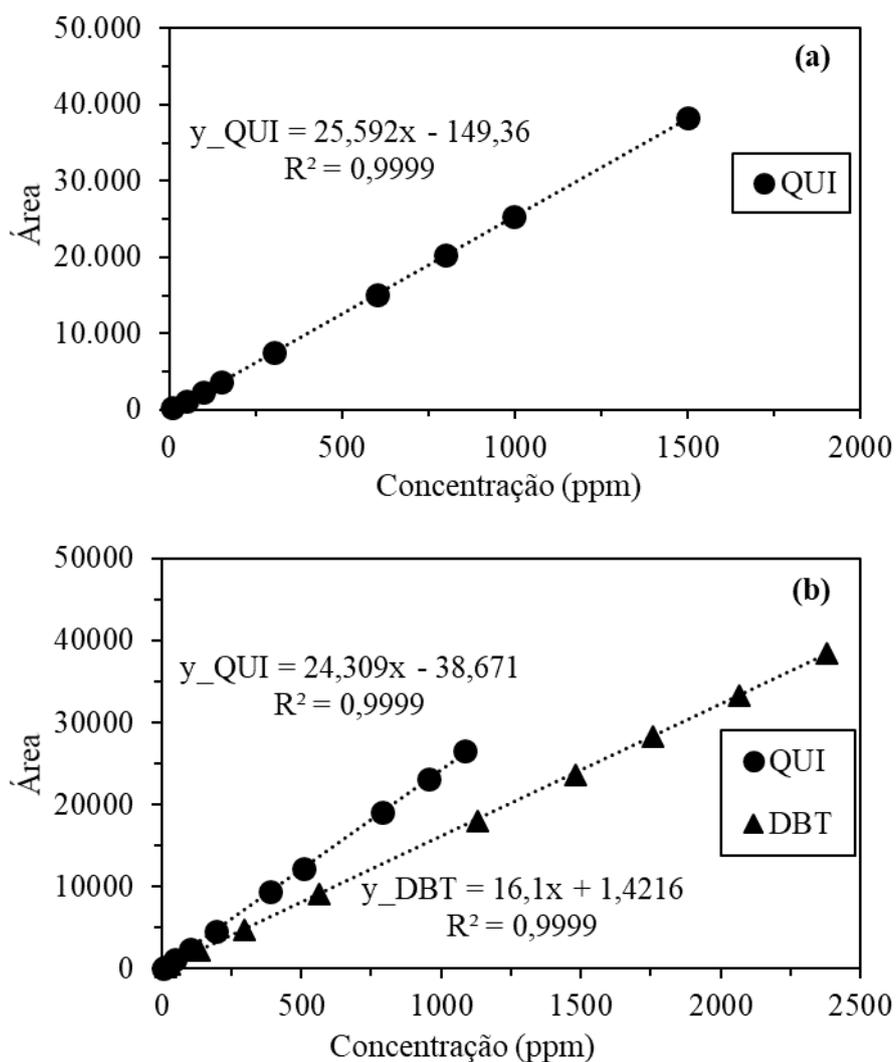
WANG, Y.; YANG, F. H.; YANG, R. T.; HEINZEL, J. M.; NICKENS, A. D. Desulfurization of high-sulfur jet fuel by  $\pi$ -complexation with copper and palladium halide sorbents. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 7649-7655, 2006.

- WANG, Y.; YANG, R. T.; HEINZEL, J. M. Desulfurization of jet fuel by  $\pi$ -complexation adsorption with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials. *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 356 – 365, 2008.
- WEITKAMP, J. Zeolites and Catalysis. *Solid State Ionic*, v.131, p.175 – 188, 2000.
- WELTER, R. A. Estudo de equilíbrio dos sistemas binários e ternário de troca iônica dos íons cobre, cádmio e cálcio pelo biopolímero alginato. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- WEN, J.; HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y.; CHU, W. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, v.164, p. 29–36, 2010.
- XIE, L.-L.; FAVRE-REGUILLON, A.; WANG, X.-X. , FU, X.; LEMAIRE, M.; Selective adsorption of neutral nitrogen compounds from fuel using ion-exchange resins. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, p. 4849–4853, 2010.
- XUE, M.; CHITRAKAR, R, SAKANE, K.; HIROTSU, T.; OOI, K.; YOSHIMURA, Y.; TOBA, M.; FENG, Q. Preparation of cerium-loaded Y-zeolites for removal of organic sulfur compounds from hydrodesulfurized gasoline and diesel oil. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 298, p. 535–542, 2006.
- YANG, L.; WANG, S.; WANG, R.; YU, H.; Selective removal of nitrogen-containing heterocyclic compounds from transportation diesel fuels with reactive adsorbent. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.21, p. 558-563, 2013.
- YI, D.; HUANG, H.; MENG, X.; SHI, L. Adsorption–desorption behavior and mechanism of dimethyl disulfide in liquid hydrocarbon streams on modified Y zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.148–149, p. 377–386, 2014.
- ZHANG, Z.Y.; SHI, T.B.; JIA, C.Z.; JI, W.J.; CHEN, Y.; HE, M.Y. Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p. 1–10, 2008.
- ZHANG, L.; FU, W.; KE, Q.; ZHANG, S.; JIN, H.; HU, J.; WANG, S.; TANG T. Study of hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT over Pd supported on mesoporous USY zeolite. *Applied Catalysis, A: General*, v. 433–434, p. 251–257, 2012.
- ZHANG, J.; WANG, Y.; QIU, G.; FAN, L.; MENG, X.; CAI, Q.; Enhanced sulfur capacity of durable and regenerable mesoporous sorbents for the deep desulfurization of diesel. *Fuel*, v. 153, p. 578–584, 2015.

## APÊNDICE A – Curvas de calibração

Foram feitas curvas de calibração para cada sistema estudado nos dois solventes avaliados (n-hexadecano e tolueno). As Figuras 57 e 58 representam exemplos das curvas de calibração para os sistemas QUI\_n-C16 (Figura 57a), QUI-DBT\_n-C16 (Figura 57b), QUI-DBT-MN\_n-C16 (Figura 58a) e QUI\_Tolueno (Figura 57d).

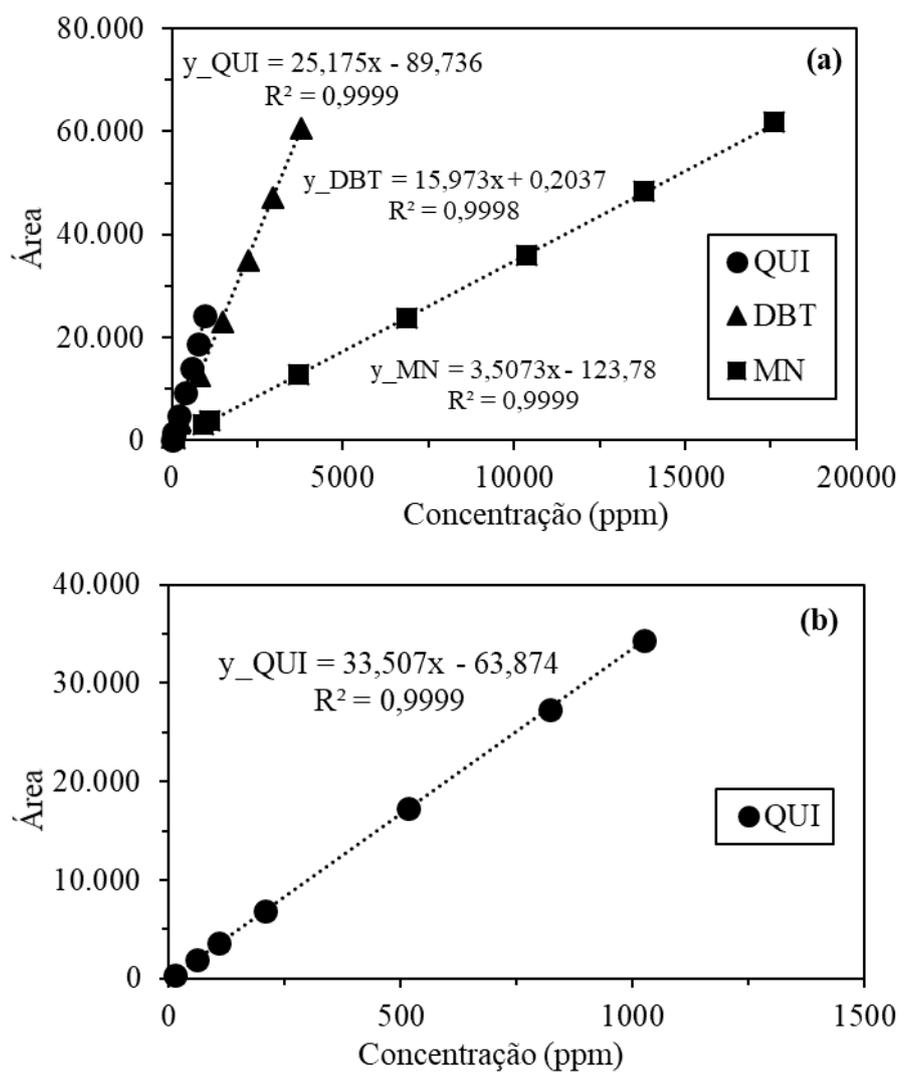
Figura 59 – Curvas de calibração em n-hexadecano



Legenda: Curvas de calibração em n-hexadecano: (a) QUI; (b) QUI-DBT

Fonte: A autora, 2017.

Figura 60 – Curvas de calibração em n-hexadecano ou em tolueno



Legenda: Curvas de calibração em n-hexadecano (a) QUI-DBT-MN.

Curvas de calibração em tolueno (b) QUI.

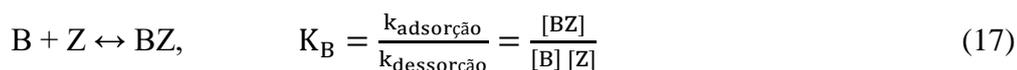
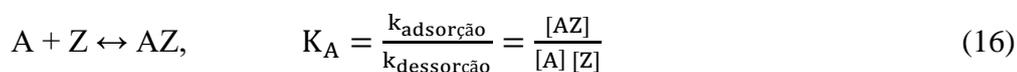
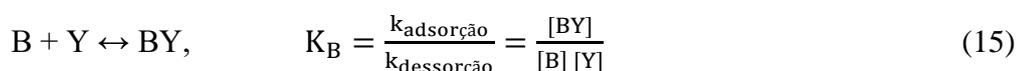
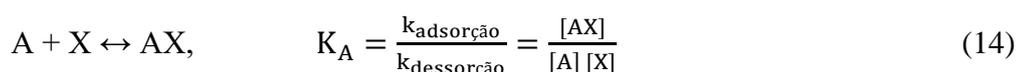
Fonte: A autora, 2017.

## APÊNDICE B – Desenvolvimento da isoterma multicomponentes Langmuir-Sítios

O modelo Langmuir-Sítios foi desenvolvido sob o conceito do modelo original de Langmuir para sistema com uma única substância adsorvível, onde cada sítio de adsorção é capaz de adsorver uma única substância. Para o desenvolvimento deste modelo foi considerado que no adsorvente há três tipos de sítios (X, Y, Z), assim sendo, para uma solução binária de solutos (A e B), os sítios se comportaram da seguinte forma na adsorção:

- Os sítios X adsorvem exclusivamente o composto A;
- Os sítios Y adsorvem exclusivamente o composto B;
- Os sítios Z adsorvem ambos os compostos (A e B);

As Equações das reações de equilíbrio com base nos conceitos impostos podem ser expressas como:



onde, [A] e [B] representam a concentração dos compostos A e B em solução; X, Y e Z representam os sítios disponíveis para adsorção; XA e ZA são os sítios X e Z ocupados pelo composto A e YB e ZB representam os sítios Y e Z ocupados pelo composto B, respectivamente;  $K_A$  e  $K_B$  são as constantes de equilíbrio entre os sítios ligantes e os compostos A e B, respectivamente. As Equações dos balanços material para este caso deve ser escrita da seguinte forma:

$$\text{Sítios totais: } S_T = X_T + Y_T + Z_T \quad (18)$$

$$\text{Sítios X: } X_T = X_A + X \quad (19)$$

$$\text{Sítios Y: } Y_T = Y_A + Y \quad (20)$$

$$\text{Sítios Z: } Z_T = Z_A + Z_B + Z \quad (21)$$

onde,  $S_T$  é a quantidade máxima de adsorção ( $q_m$ ). Dividindo a Equação 18 por  $q_m$ , obtém-se as frações de sítios que adsorvem exclusivamente os compostos A e B que será representado por  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  ( $\alpha_1 = \frac{X_T}{q_m}$  e  $\alpha_2 = \frac{Y_T}{q_m}$ ) e, por consequência, a fração de sítios que adsorvem ambos os compostos é representado por  $1 - \alpha_1 - \alpha_2 = \frac{Z_T}{q_m}$ .

Sabe-se que no equilíbrio a velocidade de adsorção e dessorção dos compostos se equivalem, desta forma a velocidade final da adsorção é zero, ou seja,  $\frac{dX_A}{dt} = \frac{dY_B}{dt} = \frac{dZ_A}{dt} = \frac{dZ_B}{dt} = 0$ .

Combinando a Equação 14 com a 19, isolando o  $X_A$  e colocando  $X_T$  em função de  $\alpha_1$ , chega-se a seguinte Equação 22:

$$X_A = \alpha_1 q_m \frac{K_A[A]}{1+K_A[A]} \quad (22)$$

Analogamente, ao combinar a Equação 15 com a 20, isolar o  $Y_B$  e colocar  $Y_T$  em função de  $\alpha_2$ , obtém-se a Equação 23.

$$Y_B = \alpha_2 q_m \frac{K_B[B]}{1+K_B[B]} \quad (23)$$

E, por fim, a combinação das Equações 16, 17 e 21, o isolamento do  $Z_A$  e do  $Z_B$  e colocando  $Z_T$  em função de  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , chega-se as seguintes Equações:

$$Z_A = (1 - \alpha_1 - \alpha_2) q_m \frac{K_A[A]}{1+K_A[A]+K_B[B]} \quad (24)$$

$$Z_B = (1 - \alpha_1 - \alpha_2) q_m \frac{K_B[B]}{1+K_A[A]+K_B[B]} \quad (25)$$

No equilíbrio [A] e [B] podem ser substituído por  $C_{e,A}$  e  $C_{e,B}$ , respectivamente. Além disto, a quantidade do composto A adsorvido ( $q_A$ ) é representada pela soma de  $X_A$  com  $Z_A$ , ou seja, a soma das Equações 22 e 24. Da mesma forma a quantidade adsorvida de B ( $q_B$ ) é representada pela a soma de  $Y_B$  com  $Z_B$ , Equações 23 e 25, respectivamente. Sendo assim, a adsorção de A e de B é representada pelas seguintes Equações (modelo Langmuir-Sítios):

$$q_A = q_m \left( \frac{(1-\alpha_1-\alpha_2)K_A C_{e,A}}{1+K_A C_{e,A} + K_B C_{e,B}} + \frac{\alpha_1 K_A C_{e,A}}{1+K_A C_{e,A}} \right) \quad (26)$$

$$q_B = q_m \left( \frac{(1-\alpha_1-\alpha_2)K_B C_{e,B}}{1+K_A C_{e,A} + K_B C_{e,B}} + \frac{\alpha_2 K_B C_{e,B}}{1+K_B C_{e,B}} \right) \quad (27)$$

## APÊNDICE C – Tabelas das isotermas de adsorção

Tabela 9 – Dados da isoterma de QUI sobre USY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )
1	0,72	0,01	0,00
2	15,34	0,41	0,00
3	30,72	0,77	0,00
4	46,18	1,16	0,00
5	61,55	1,65	0,90
6	70,37	1,82	3,73
7	91,67	1,90	21,95
8	107,79	1,89	38,36

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 10 – Dados da isoterma de QUI sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )
1	33,23	0,91	0,04
2	44,09	1,19	0,50
3	55,00	1,32	2,77
4	68,98	1,64	8,84
5	82,84	1,57	25,24
6	96,52	1,59	38,53
7	110,38	1,63	50,64

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 11 – Dados da isoterma de DBT sobre USY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,76	0,02	0,13
2	11,55	0,28	1,19
3	22,44	0,45	6,00
4	34,86	0,74	7,66
5	45,76	0,89	13,08
6	58,04	0,84	27,25
7	68,84	0,85	37,86
8	77,30	0,83	46,98

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 12 – Dados da isoterma de DBT sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,74	0,02	0,15
2	8,44	0,19	1,34
3	16,18	0,30	5,17
4	23,90	0,38	9,82
5	31,62	0,45	15,24
6	39,38	0,48	21,82
7	46,99	0,57	26,09
8	54,69	0,63	31,52
9	62,35	0,66	38,16
10	71,41	0,78	42,78

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 13 – Dados da isoterma de MN sobre USY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol MN g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )
1	0,75	0,02	0,00
2	11,64	0,27	1,58
3	23,23	0,50	4,84
4	34,84	0,65	10,82
5	46,33	0,71	20,10
6	57,90	0,84	26,96
7	69,55	0,92	35,86
8	81,55	0,97	45,90

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 14 – Dados da isoterma de MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol MN g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )
1	0,57	0,02	0,00
2	3,28	0,07	0,59
3	5,99	0,14	0,88
4	10,87	0,26	1,31
5	16,32	0,38	2,54
6	21,71	0,48	4,08
7	1,55	0,03	0,46
8	4,35	0,10	0,58
9	24,51	0,55	4,30
10	29,94	0,60	7,85
11	38,12	0,70	12,40
12	43,38	0,77	15,25
13	48,91	0,79	20,06
14	54,17	0,84	23,36

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 15 – Dados da isoterma binária QUI-MN sobre USY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	$C_0$ (mmol N L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol N g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol N L <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mmol MN L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol MN g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol MN L <sup>-1</sup> )
1	11,64	0,31	0,00	11,51	0,27	1,57
2	23,01	0,62	0,00	23,15	0,47	6,12
3	34,86	0,95	0,00	34,71	0,56	14,28
4	46,43	1,26	0,00	46,32	0,48	28,80
5	57,93	1,54	1,39	58,03	0,27	48,22
6	70,12	1,81	3,85	69,88	0,18	63,30
7	82,86	1,84	15,60	82,58	0,10	78,84
8	93,43	1,92	23,04	93,45	0,06	91,20
9	109,07	1,93	38,26	109,33	0,00	109,19

Legenda:  $C_0$  = Concentração inicial e  $C_e$  = concentração de equilíbrio na fase líquida e  $q_e$  = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 16 – Dados da isoterma binária QUI-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	$C_0$ (mmol N L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol N g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol N L <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mmol MN L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol MN g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol MN L <sup>-1</sup> )
1	5,37	0,15	0,00	5,30	0,14	0,13
2	16,32	0,45	0,00	16,28	0,37	2,83
3	26,89	0,73	0,00	26,95	0,53	7,63
4	36,01	0,98	0,00	36,35	0,48	18,71
5	41,39	1,12	0,23	41,62	0,43	26,02
6	46,36	1,25	0,31	46,28	0,42	30,77
7	52,88	1,42	0,92	52,58	0,31	41,12
8	57,92	1,54	1,51	57,98	0,24	49,01
9	64,08	1,61	5,02	64,19	0,15	58,58
10	77,55	1,69	15,32	72,71	0,10	69,20
11	81,94	1,71	19,71	80,62	0,10	76,92

Legenda:  $C_0$  = Concentração inicial e  $C_e$  = concentração de equilíbrio na fase líquida e  $q_e$  = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 17 – Dados da isoterma binária QUI-DBT sobre USY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )
1	11,62	0,24	0,00	11,58	0,23	3,14
2	23,23	0,49	0,00	23,22	0,50	4,67
3	30,94	0,65	0,00	30,99	0,62	8,16
4	46,34	0,98	0,00	46,37	0,56	25,86
5	58,18	1,19	1,63	58,18	0,30	47,17
6	71,66	1,28	10,83	71,72	0,14	66,52
7	82,22	1,30	20,59	81,89	0,15	76,41

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 18 – Dados da isoterma binária QUI-DBT sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,67	0,02	0,00	0,77	0,02	0,09
2	7,85	0,22	0,00	8,38	0,22	0,54
3	16,75	0,46	0,00	16,25	0,35	3,23
4	31,14	0,85	0,00	31,57	0,48	13,99
5	23,52	0,64	0,00	23,89	0,49	5,96
6	39,33	1,07	0,26	39,39	0,42	24,08
7	46,67	1,24	1,14	47,11	0,32	35,45
8	62,35	1,48	8,20	62,45	0,21	54,87
9	49,77	1,39	3,05	50,27	0,26	41,59
10	55,06	1,42	2,80	56,47	0,25	47,26
11	72,84	1,50	16,48	74,24	0,15	68,46
12	97,77	1,48	42,66	99,59	0,06	97,26

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 19 – Dados da isoterma binária DBT-MN sobre USY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol MN g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,65	0,02	0,00	0,74	0,02	0,01
2	11,59	0,27	1,71	11,47	0,28	1,03
3	23,16	0,39	8,93	23,26	0,45	6,61
4	35,68	0,51	16,93	35,37	0,58	13,90
5	46,47	0,51	27,93	46,33	0,61	23,89
6	57,94	0,52	38,91	58,05	0,65	34,30
7	69,42	0,59	47,96	69,67	0,69	44,28
8	82,00	0,51	63,39	81,84	0,66	57,70

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 20 – Dados da isoterma binária DBT-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol MN g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,74	0,02	0,12	0,81	0,02	0,03
2	8,47	0,17	2,06	8,56	0,20	1,06
3	16,15	0,25	6,91	16,19	0,31	4,82
4	23,96	0,28	13,49	24,02	0,35	11,24
5	27,86	0,33	15,59	28,72	0,42	13,40
6	31,59	0,37	18,06	31,53	0,47	14,43
7	43,25	0,41	28,32	42,51	0,52	23,57
8	54,92	0,42	39,36	54,89	0,55	34,69

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 21 – Dados da isoterma de adsorção ternária QUI-DBT-MN sobre USY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol MN g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	1,55	0,03	0,00	1,39	0,03	0,00	0,94	0,01	0,24
2	7,79	0,16	0,00	8,14	0,14	1,15	7,86	0,15	0,50
3	16,39	0,34	0,00	16,03	0,24	3,49	15,73	0,29	1,50
4	33,34	0,70	0,00	32,73	0,31	13,97	32,68	0,44	9,07
5	49,97	1,05	0,23	49,85	0,25	29,26	49,51	0,37	24,59
6	65,00	1,35	0,94	65,60	0,17	44,61	64,81	0,27	40,29
7	73,89	1,50	1,98	72,79	0,07	53,65	73,19	0,20	49,30
8	95,50	1,68	12,05	95,01	0,04	71,95	93,93	0,12	68,06
9	119,30	1,73	28,75	120,42	0,00	93,76	119,26	0,10	88,37

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 22 – Dados da isoterma de adsorção ternária QUI-DBT-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol MN g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	1,08	0,02	0,00	1,24	0,01	0,63	1,00	0,01	0,26
2	15,22	0,32	0,00	14,83	0,20	4,20	15,00	0,26	2,05
3	29,87	0,63	0,00	30,28	0,25	14,14	29,93	0,37	9,48
4	45,08	0,94	0,37	44,78	0,16	28,63	44,94	0,30	23,57
5	59,74	1,22	1,49	59,89	0,10	42,45	60,00	0,24	37,69
6	74,65	1,32	9,22	75,87	0,01	58,26	75,10	0,12	53,54
7	89,77	1,42	17,27	91,04	0,00	70,27	89,99	0,10	65,81
8	105,41	1,51	25,91	105,39	0,01	81,25	104,99	0,10	77,60
9	120,69	1,50	38,31	120,76	0,00	93,18	119,98	0,09	89,29

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 23 – Dados da isoterma de 4,6-DMDBT sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	$C_0$ (mmol S L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol S g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	4,77	0,13	0,00
2	9,58	0,26	0,00
3	14,36	0,39	0,00
4	19,17	0,50	0,72
5	24,14	0,71	7,66
6	28,81	0,65	4,99
7	33,76	0,68	13,31
8	38,08	0,61	1,82

Legenda:  $C_0$  = Concentração inicial e  $C_e$  = concentração de equilíbrio na fase líquida e  $q_e$  = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 24 – Dados da isoterma binária QUI-4,6-DMDBT sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	$C_0$ (mmol N L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol N g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol N L <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mmol S L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol S g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	3,98	0,11	0,00	3,39	0,09	0,00
2	8,65	0,24	0,00	8,47	0,23	0,00
3	20,58	0,56	0,00	19,80	0,45	3,18
4	34,70	0,95	0,00	34,02	0,63	10,95
5	39,01	1,06	0,00	38,78	0,58	17,33
6	49,09	1,32	0,77	48,68	0,39	34,20
7	57,38	1,29	9,87	56,38	0,19	49,32
8	57,36	1,34	9,45	58,06	0,17	51,89

Legenda:  $C_0$  = Concentração inicial e  $C_e$  = concentração de equilíbrio na fase líquida e  $q_e$  = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 25 - Dados da isoterma 4,6-DMDBT-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	$C_0$ (mmol MN L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol MN g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol MN L <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mmol S L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol S g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,88	0,02	0,00	0,74	0,02	0,00
2	4,67	0,13	0,00	4,76	0,13	0,00
3	8,47	0,22	0,34	8,46	0,23	0,00
4	12,31	0,29	1,65	12,35	0,34	0,00
5	16,23	0,33	4,30	16,23	0,42	0,73
6	20,25	0,33	7,99	20,09	0,48	2,45
7	24,07	0,33	11,81	23,96	0,52	4,98
8	27,65	0,31	16,42	27,81	0,56	7,28
9	32,09	0,33	20,09	31,93	0,57	10,95
10	35,56	0,32	23,76	35,56	0,58	14,11

Legenda:  $C_0$  = Concentração inicial e  $C_e$  = concentração de equilíbrio na fase líquida e  $q_e$  = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 26 - Concentração inicial das soluções da isoterma ternária QUI-4,6-DMDBT-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	$C_0$ (mmol N L <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mmol MN L <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	1,02	0,88	0,84
2	5,75	5,50	3,63
3	8,26	7,72	7,80
4	10,54	10,04	10,31
5	14,75	14,65	14,71
6	22,11	22,19	22,43
7	34,78	35,55	35,58
8	43,74	44,17	44,07
9	48,38	49,17	49,31
10	48,81	49,31	49,27

Legenda:  $C_0$  = Concentração inicial na fase líquida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 27 – Concentração de equilíbrio dos solutos no fluido e no sólido das soluções da isoterma ternária QUI - 4,6-DMDBT-MN sobre LaUSY, em n-C16, a 40 °C.

Solução	$q_e$ (mmol N g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol N L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol MN g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol MN L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol S g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,03	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01
2	0,16	0,00	0,14	0,31	0,10	0,02
3	0,23	0,00	0,17	1,67	0,20	0,44
4	0,29	0,00	0,22	1,94	0,27	0,23
5	0,40	0,00	0,23	6,17	0,37	1,08
6	0,60	0,00	0,27	12,28	0,38	8,39
7	0,95	0,05	0,26	25,83	0,16	29,69
8	1,17	0,66	0,13	39,46	0,11	40,21
9	1,28	1,30	0,08	46,39	0,05	47,30
10	1,24	3,17	0,07	46,66	0,06	46,98

Legenda:  $C_e$  = concentração de equilíbrio na fase líquida e  $q_e$  = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 28 – Dados da isoterma de adsorção da QUI sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.

Solução	$C_0$ (mmol N L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol N g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol N L <sup>-1</sup> )
1	12,89	0,31	0,16
2	25,98	0,62	0,54
3	38,90	0,89	2,42
4	51,97	1,10	6,86
5	64,64	1,23	14,14
6	78,06	1,33	23,37
7	90,94	1,42	32,51
8	102,71	1,44	44,36
9	116,94	1,49	55,92
10	121,72	1,44	62,45
11	135,51	1,44	76,19

Legenda:  $C_0$  = Concentração inicial e  $C_e$  = concentração de equilíbrio na fase líquida e  $q_e$  = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 29 – Dados da isoterma de adsorção de DBT sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,88	0,01	0,46
2	11,05	0,10	6,86
3	21,31	0,12	16,50
4	31,65	0,14	25,91
5	42,35	0,17	35,32
6	52,22	0,19	44,46
7	62,48	0,21	54,02
8	72,96	0,23	63,49
9	81,24	0,24	71,28

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 30 – Dados da isoterma de adsorção de 4,6-DMDBT sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	4,89	0,05	2,91
2	13,32	0,08	10,14
3	21,39	0,14	15,65
4	32,47	0,17	25,35
5	43,95	0,20	35,73
6	63,48	0,25	53,41
7	81,46	0,19	73,47

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 31 – Dados da isoterma de adsorção de MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,90	0,00	0,79
2	4,42	0,01	4,15
3	8,92	0,01	8,42
4	17,70	0,02	17,01
5	31,07	0,02	30,45
6	44,29	0,03	43,15
7	56,14	0,03	54,91
8	62,37	0,02	61,39

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 32 – Dados da isoterma de adsorção binária QUI-DBT sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,94	0,02	0,00	0,87	0,02	0,23
2	13,82	0,33	0,07	13,94	0,10	9,64
3	26,70	0,62	1,06	27,10	0,15	20,86
4	38,77	0,84	5,29	39,08	0,16	32,54
5	52,53	0,86	17,47	53,16	0,17	46,39
6	78,59	0,85	43,66	79,46	0,18	71,91
7	91,61	0,86	56,48	92,49	0,15	86,48

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 33 – Dados da isoterma de adsorção binária QUI-4,6-DMDBT sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	1,13	0,03	0,00	0,98	0,01	0,38
2	14,54	0,35	0,00	15,30	0,09	11,56
3	29,10	0,70	0,20	29,78	0,13	24,47
4	45,57	1,05	2,54	46,10	0,11	41,75
5	57,15	1,10	11,83	56,39	0,09	52,85
6	58,30	1,10	19,98	59,27	0,08	62,30

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 34– Dados da isoterma de adsorção binária QUI-MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol MN g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )
1	5,70	0,14	0,00	5,58	0,01	5,35
2	22,99	0,55	0,38	23,19	0,05	21,15
3	40,07	0,89	3,29	39,76	0,08	36,62
4	59,96	1,14	13,34	59,90	0,07	56,99
5	80,45	1,26	28,86	80,28	0,01	80,02
6	106,14	1,34	50,57	105,53	0,04	104,00
7	117,92	1,41	60,57	118,74	0,04	117,31

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 35 – Dados da isoterma de adsorção binária DBT-MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol MN g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,91	0,00	0,89	0,85	0,01	0,27
2	6,81	0,01	6,33	6,92	0,08	3,58
3	12,86	0,03	11,71	12,96	0,11	8,27
4	19,03	0,04	17,50	19,08	0,11	14,42
5	25,12	0,05	23,08	25,13	0,13	19,91
6	30,94	0,04	29,30	31,13	0,13	25,94
7	37,95	0,03	36,61	38,14	0,13	32,90

Legenda: C<sub>0</sub> = Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017

Tabela 36 – Dados da isoterma de adsorção binária 4,6-DMDBT-MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.

Solução	$C_0$ (mmol MN L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol MN g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol MN L <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mmol S L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mmol S g <sup>-1</sup> )	$C_e$ (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	1,13	0,00	1,50	1,05	0,01	0,83
2	15,50	0,02	14,81	15,10	0,08	11,70
3	21,60	0,02	20,72	21,74	0,11	17,37
4	31,07	0,03	29,80	30,47	0,13	25,04
5	43,25	0,05	41,26	43,81	0,19	36,02
6	54,60	0,06	51,99	54,37	0,22	45,19
7	56,78	0,07	53,82	57,72	0,22	48,85
8	69,10	0,09	65,47	69,60	0,21	60,80

Legenda:  $C_0$  = Concentração inicial e  $C_e$  = concentração de equilíbrio na fase líquida e  $q_e$  = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 37 – Dados da isoterma de adsorção competitiva ternária de QUI-DBT-MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol MN g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,81	0,02	0,13	0,70	0,00	0,70	0,85	0,02	0,22
2	7,42	0,18	0,11	6,70	0,01	6,70	7,02	0,07	4,05
3	12,87	0,31	0,15	11,72	0,03	11,72	12,82	0,11	8,51
4	27,80	0,66	0,79	26,06	0,05	26,06	28,16	0,15	21,98
5	43,64	0,88	7,58	41,29	0,04	41,29	43,20	0,16	36,81
6	57,54	1,00	16,39	55,11	0,03	55,11	57,17	0,17	50,27
7	82,55	1,14	35,80	81,85	0,01	81,85	82,13	0,17	75,33
8	103,24	1,26	51,12	104,58	0,00	104,58	103,51	0,18	96,12

Legenda: C<sub>0</sub>= Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 38 – Dados da isoterma de adsorção competitiva ternária de QUI-4,6-DMDBT-MN sobre LaUSY, em tolueno, a 40 °C.

Solução	C <sub>0</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol N g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol N L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol MN g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol MN L <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mmol S g <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub> (mmol S L <sup>-1</sup> )
1	0,85	0,02	0,00	0,85	0,01	0,89	0,97	0,01	0,63
2	9,64	0,23	0,04	9,64	0,03	8,60	9,24	0,04	7,67
3	18,04	0,44	0,16	18,04	0,05	16,04	18,30	0,09	14,46
4	26,88	0,64	0,67	26,88	0,04	25,69	27,30	0,10	23,12
5	35,66	0,82	1,85	35,66	0,05	33,59	35,01	0,10	30,71
6	45,04	1,00	3,71	45,04	0,03	45,14	44,57	0,10	40,28
7	52,21	0,99	11,39	52,21	0,06	47,63	52,17	0,04	50,70
8	60,98	1,02	19,08	60,98	0,05	59,58	61,43	0,06	58,94

Legenda: C<sub>0</sub>= Concentração inicial e C<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase líquida e q<sub>e</sub> = concentração de equilíbrio na fase sólida.

Fonte: A autora, 2017.

## APÊNDICE D - Modelos de isotermas mono e multicomponentes

Tabela 39 – Parâmetros ajustados do modelo da isoterma Langmuir - Freundlich. Sólido LaUSY.

Isotermas	Langmuir – Freundlich			
	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_{LF}$ (L mmol <sup>-1</sup> )	n	SQE
<b>QUI – n-C16</b>	1,63	3,44	1,03	7,38E-3
<b>DBT– n-C16</b>	64,24	2,07E-3	0,45	0,01
<b>4,6-DMDBT– n-C16</b>	21,03	0,03	0,09	5,36E-3
<b>MN – n-C16</b>	0,92	0,22	1,12	0,01
<b>QUI – Tolueno</b>	1,68	0,70	0,54	0,01
<b>DBT– Tolueno</b>	12,54	2,5 E-3	0,47	7,66E -4
<b>4,6-DMDBT– Tolueno</b>	1,01	0,03	0,61	7,16E-5
<b>MN – Tolueno</b>	0,07	0,04	0,74	1,10E-6

Legenda:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção,  $K_{LF}$  = constante do modelo Langmuir-Freundlich e n = parâmetro adimensional; SQE = soma dos quadrada dos erros.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 40 – Parâmetros ajustados do modelo da isoterma Redlich-Peterson. Sólido LaUSY.

Isotermas	Redlich-Peterson			
	$K_a$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_b$ (L mmol <sup>-1</sup> )	n	SQE
<b>QUI – n-C16</b>	5,02	2,95	1,01	6,63E-3
<b>DBT– n-C16</b>	1,87	13,20	0,56	0,01
<b>4,6-DMDBT– n-C16</b>	8,07E+15	1,43E+16	0,9145	5,35E-3
<b>MN – n-C16</b>	0,21	0,20	1,02	0,01
<b>QUI – Tolueno</b>	3,22	3,35	0,90	0,01
<b>DBT– Tolueno</b>	0,08	1,82	0,59	7,45E-4
<b>4,6-DMDBT– Tolueno</b>	0,06	1,24	0,56	6,00E-5
<b>MN – Tolueno</b>	1,44E-3	5,81E-3	1,42	8,60E-6

Legenda:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção,  $K_a$  e  $K_b$  = constantes do modelo Redlich - Peterson e n = parâmetro adimensional; SQE = soma dos quadrada dos erros.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 41 – Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Não Modificado. Solvente: n-C16 e sólido: LaUSY.

Isotermas Binárias (Em n-C16)	Langmuir Não modificada				
	$q_{m1}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$q_{m2}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L mmol <sup>-1</sup> )	SQE
QUI(1)-MN(2)	1,61	3,25	0,98	0,21	9,42
QUI(1)-DBT(2)	1,61	3,25	0,90	0,08	2,28
QUI(1)-4,6-DMDBT(2)	1,61	3,25	0,63	386,93	8,14
MN(1)-DBT(2)	0,98	0,22	0,90	0,08	1,07
MN(1)-4,6-DMDBT(2)	0,98	0,22	0,63	386,93	1,24

Legenda:  $q_{m1}$  e  $q_{m2}$  = capacidade máxima de adsorção do composto 1 e 2;  $K_1$  e  $K_2$  = constantes associadas às interações dos compostos 1 e 2 com o adsorvente. Parâmetros obtidos nos sistemas sem competição. SQE = soma dos quadrada dos erros.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 42 – Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Competitivo. Solvente: n-C16 e sólido: LaUSY.

Isotermas Binárias (Em n-C16)	Langmuir Competitiva			
	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L mmol <sup>-1</sup> )	SQE
QUI(1)-MN(2)	1,75	13,0481	0,04	1,94
QUI(1)-DBT(2)	1,55	12,12	0,06	1,64
QUI(1)-4,6-DMDBT(2)	1,76	6,61	0,04	2,62
MN(1)-DBT(2)	1,03	0,09	0,14	0,02
MN(1)-4,6-DMDBT(2)	0,90	0,40	1,66	0,26

Legenda:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção,  $K_1$  e  $K_2$  = constantes do modelo Langmuir competitivo, associados às interações dos compostos 1 e 2 com o adsorvente, respectivamente. SQE = soma dos quadrada dos erros.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 43 – Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Não Competitivo. Solvente: n-C16 e sólido: LaUSY

Isotermas Binárias (Em n-C16)	Langmuir Não Competitiva				
	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_{12}$ (L <sup>2</sup> mmol <sup>-2</sup> )	SQE
QUI(1)-MN(2)	0,97	6,11E+15	0,12	7,90E+14	6,44
QUI(1)-DBT(2)	1,36	3788,72	0,07	11,67	1,85
QUI(1)-4,6-DMDBT(2)	1,45	30,92	0,06	0,23	2,54
MN(1)-DBT(2)	0,66	0,22	0,41	0,02	0,01
MN(1)-4,6-DMDBT(2)	0,66	0,78	6,01	0,26	0,23

Legenda:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção,  $K_1$  e  $K_2$  = constantes do modelo Langmuir não competitivo, associados às interações dos compostos 1 e 2 com o adsorvente, respectivamente;  $K_{12}$  = constantes do modelo Langmuir não competitivo, associado à interação da adsorção dos compostos 1 e 2 simultaneamente. SQE = soma dos quadrada dos erros.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 44 – Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Parcialmente Competitivo. Solvente: n-C16 e sólido: LaUSY

Isotermas Binárias (Em n-C16)	Langmuir Parcialmente Competitiva					SQE
	$q_{m1}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_{12}$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_{21}$ (L mmol <sup>-1</sup> )	
QUI(1)-MN(2)	1,82	1,80	0,03	0,24	1,21	1,89
QUI(1)-DBT(2)	1,65	0,13	0,05	4,89	1,71	1,53
QUI(1)-4,6-DMDBT(2)	1,78	2,59	0,04	0,21	3,08	2,55
MN(1)-DBT(2)	0,94	0,11	0,18	0,01	7,60 E-3	0,02
MN(1)-4,6-DMDBT(2)	0,87	0,38	1,44	1,30	0,59	0,22

Legenda:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção,  $K_1$  e  $K_2$  = constantes associadas às interações dos compostos 1 e 2 com o sítio livre do adsorvente e  $K_{12}$  e  $K_{21}$  = constantes associadas às interações do composto 2 com o sítio ocupado pelo adsorvato 1 e do composto 1 com o sítio ocupado pelo adsorvato 2. SQE = soma dos quadrados dos erros.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 45 – Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Não Modificada. Solvente: Tolueno e sólido: LaUSY.

Isotermas Binárias (Em tolueno)	Langmuir Não modificada				SQE
	$q_{m1}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$q_{m2}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L mmol <sup>-1</sup> )	
QUI(1)-MN(2)	1,42	0,99	0,31	0,04	11,25
QUI(1)-DBT(2)	1,42	0,99	0,04	0,04	0,94
QUI(1)-4,6-DMDBT(2)	1,42	0,99	0,28	0,06	12,51
MN(1)-DBT(2)	0,31	0,04	0,04	0,04	0,01
MN(1)-4,6-DMDBT(2)	0,31	0,04	0,28	0,06	0,04

Legenda:  $q_{m1}$  e  $q_{m2}$  = capacidade máxima de adsorção do composto 1 e 2;  $K_1$  e  $K_2$  = constantes associadas às interações dos compostos 1 e 2 com o adsorvente. Parâmetros obtidos nos sistemas sem competição. SQE = soma dos quadrados dos erros.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 46 – Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Competitiva. Solvente: Tolueno e sólido: LaUSY

Isotermas Binárias (Em tolueno)	Langmuir Competitiva			SQE
	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L mmol <sup>-1</sup> )	
QUI(1)-MN(2)	1,31	1,37	5,31E-3	0,09
QUI(1)-DBT(2)	0,86	7,53	0,04	0,12
QUI(1)-4,6-DMDBT(2)	1,21	2,64	5,00E -3	0,25
MN(1)-DBT(2)	0,18	0,07	0,29	1,10E-3
MN(1)-4,6-DMDBT(2)	0,57	3,91 E -3	0,01	2,41E-3

Legenda:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção,  $K_1$  e  $K_2$  = constantes associadas às interações dos compostos 1 e 2 com o adsorvente, respectivamente. SQE = soma dos quadrados dos erros.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 47 – Parâmetros ajustados do modelo Langmuir não competitivo. Solvente:Tolueno e sólido: LaUSY.

Isotermas Binárias (Em tolueno)	Langmuir não competitivo				
	$q_{m1}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_{12}$ (L mmol <sup>-1</sup> )	SQE
QUI(1)-MN(2)	1,31	1,37	4,53E-3	3,73E-4	0,09
QUI(1)-DBT(2)	0,89	2,51	0,02	8,6E-3	0,06
QUI(1)-4,6-DMDBT(2)	0,66	6,64E+15	0,01	6,03E+14	1,38
MN(1)-DBT(2)	0,15	0,04	0,44	4,62E-3	6,11E-4
MN(1)-4,6-DMDBT(2)	0,33	4,76E-4	0,02	2,18E-4	1,26E-3

Legenda:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção,  $K_1$  e  $K_2$  = constantes do modelo Langmuir não competitivo, associados às interações dos compostos 1 e 2 com o adsorvente, respectivamente;  $K_{12}$  = constantes do modelo Langmuir não competitivo, associado à interação da adsorção dos compostos 1 e 2 simultaneamente. SQE = soma dos quadrados dos erros.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 48 – Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Parcialmente Competitivo e erro do modelo. Solvente: Tolueno e sólido: LaUSY.

Isotermas binárias (em Tolueno)	Langmuir Parcialmente Competitivo					
	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_{12}$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_{21}$ (L mmol <sup>-1</sup> )	SQE
QUI (1)-MN (2)	1,32	1,40	-1,80E-5	-4,50E-3	1,12	0,10
QUI (1)-DBT (2)	1,98	0,16	0,01	4,60	14,50	0,03
QUI (1)-4,6-DMDBT (2)	1,19	2,30	7,80E-3	0,13	3,54	0,12
MN (1)-DBT (2)	0,17	9,45E-5	0,16	100,31	0,15	3,65E-3
MN (1)-4,6-DMDBT (2)	0,20	1,39E-3	3,20E-3	0,92	2,13	0,02

Legenda:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção,  $K_1$  e  $K_2$  = constantes associadas às interações dos compostos 1 e 2 com o sítio livre do adsorvente e  $K_{12}$  e  $K_{21}$  = constantes associadas às interações do composto 2 com o sítio ocupado pelo adsorvato 1 e do composto 1 com o sítio ocupado pelo adsorvato 2. SQE = soma dos quadrados dos erros.

Fonte: A autora, 2017.

Tabela 49 – Parâmetros ajustados do modelo Langmuir Sítios. Solvente: Tolueno e sólido: LaUSY.

Isotermas Binárias (Em n-C16)	Langmuir Sítios					
	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$K_2$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$\alpha_1$	$\alpha_2$	SQE
QUI(1)-MN(2)	1,30	1,60	1,24E+7	0,93	-1,19E+	0,08
QUI(1)-DBT(2)	1,03	7,85	0,09	0,69	0,18	0,02
QUI(1)-4,6-DMDBT(2)	1,21	9,32	0,16	0,87	0,08	0,12
MN(1)-DBT(2)	0,19	0,38	0,43	0,59	1,09	3,33E-4
MN(1)-4,6-DMDBT(2)	0,50	0,05	0,04	0,95	1,24	1,43E-3

Legenda:  $q_m$  = capacidade máxima de adsorção,  $K_1$  e  $K_2$  = constantes associadas às interações dos compostos 1 e 2 com o sítio livre do adsorvente e  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  = frações de sítios responsáveis pela adsorção exclusiva dos compostos 1 e 2.

Fonte: A autora, 2017.

Figura 61 – Relação entre os dados experimentais e as predições dos modelos de isotermas de adsorção multicomponentes das soluções binárias em tolueno (continua)

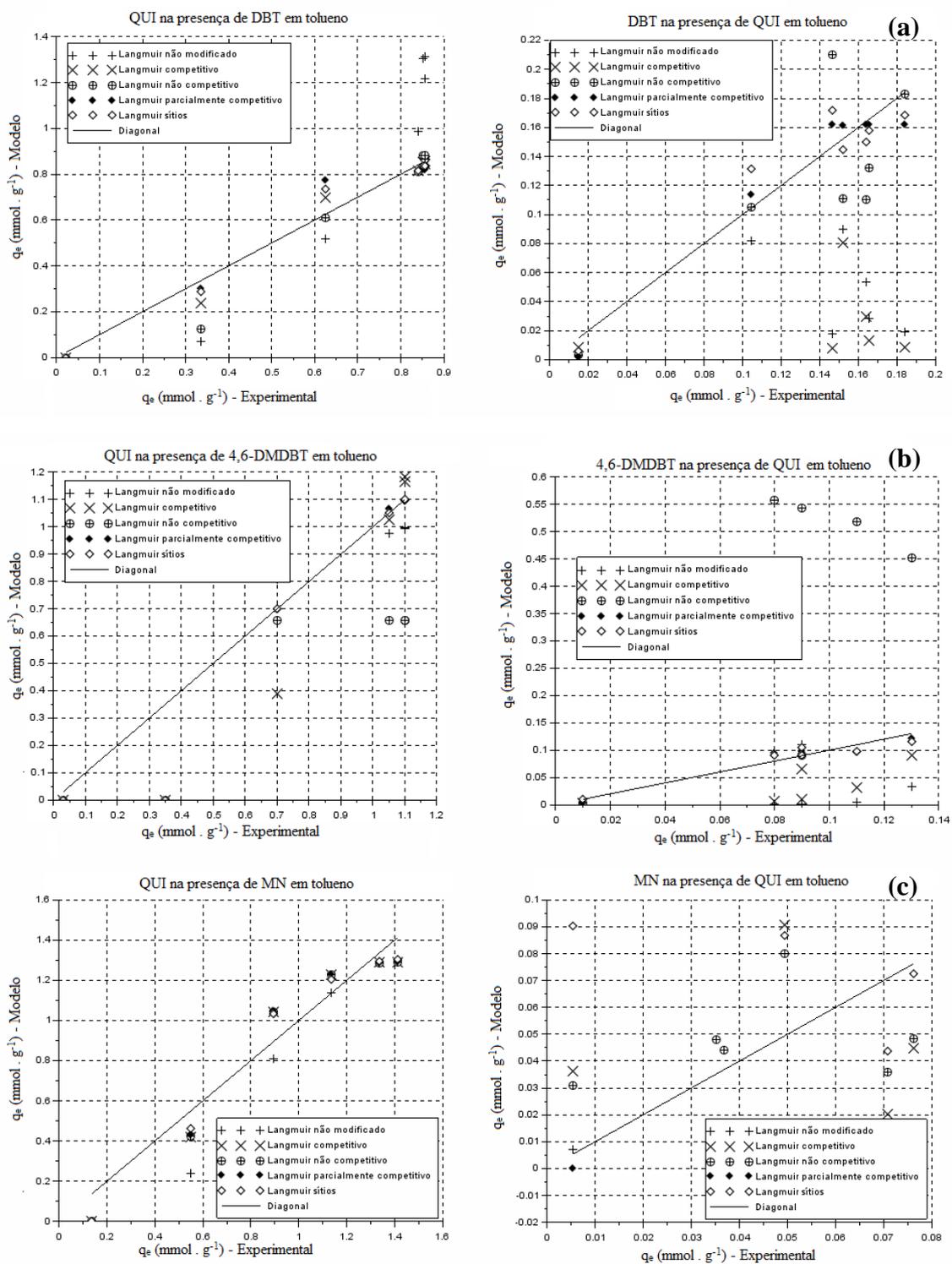
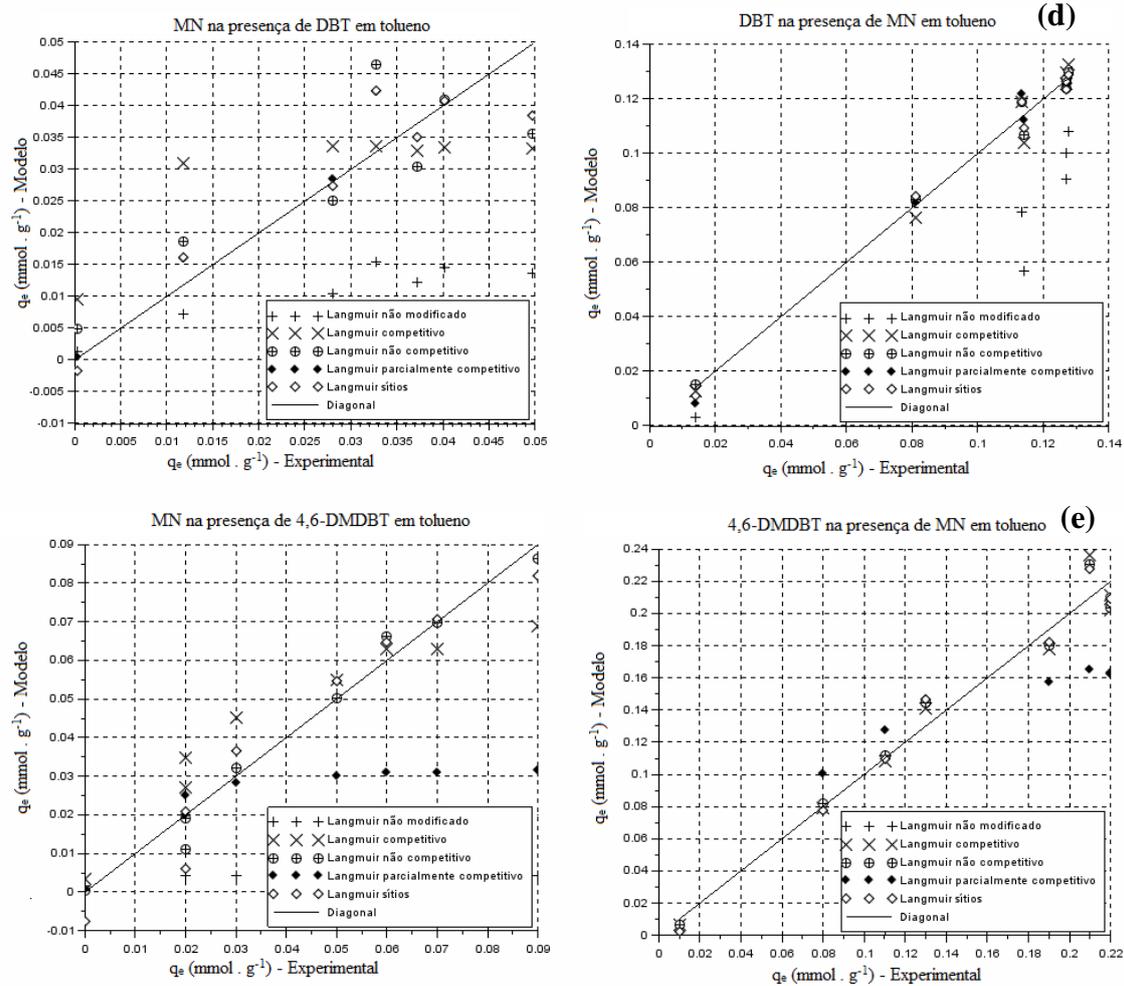


Figura 58 – Relação entre os dados experimentais e as previsões dos modelos de isothermas de adsorção multicomponentes das soluções binárias em tolueno (continua)



Legenda: Isothermas de adsorção, soluções binárias em tolueno (a) QUI-DBT, (b) QUI-4,6-DMDBT, (c) QUI-MN, (d) DBT- MN e (e)4,6-DMDBT-MN.

Fonte: A autora, 2017.