

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL E MODIFICADO EM RELAÇÃO AO ENXOFRE E NITROGÊNIO PRESENTES NO ÓLEO DIESEL

A. R. FUNAKI¹ e F. A. V. PEREIRA¹

¹ Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Departamento de Engenharia Química (Escola Politécnica)

E-mail para contato: riefunaki@yahoo.com.br

RESUMO – Um grande desafio da atualidade é reduzir os impactos ambientais, como na redução da emissão de gases poluentes oriundos da queima de combustíveis fósseis, como diesel, os quais possuem nitrogênio e enxofre em sua composição. Para isso, estudou-se o método de adsorção com carvão ativado, a fim de melhorar remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados e auxiliar na eficiência do processo de hidrodessulfurização. Com os dados obtidos, adotou-se o tempo de equilíbrio de 24 h e, então, montou-se a curva da isoterma com o intuito de descrever o comportamento adsorptivo e analisar qual modelo, dentre Langmuir e Freundlich, melhor o descreve o processo. Os resultados evidenciam que para a maioria dos ensaios, a melhor modelagem matemática foi de Freundlich.

1. INTRODUÇÃO

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, composto basicamente por hidrocarbonetos e aditivos (CETESB, 2012), e é bastante utilizado no Brasil, pois o transporte de pessoas e de cargas é realizada majoritariamente por transportes rodoviários (RIBEIRO *et al*, 2002). Com o aumento da preocupação às questões ambientais e sustentáveis, preocupa-se em diminuir a emissão de gases poluentes na atmosfera. Isso é possível pela substituição do óleo diesel comum pelo biodiesel ou a remoção de compostos nocivos, como moléculas que contêm enxofre e nitrogênio em sua composição.

Em relação a diminuir a concentração de compostos sulfonados e nitrogenados do óleo diesel, a hidrodessulfurização (HDS) é utilizada nas refinarias. A HDS consiste em retirar moléculas que contêm nitrogênio e somente pequenas moléculas que possuem enxofre, todavia, o custo desse processo é muito alto, visto que se necessita de pressão e temperatura de operação elevadas (MAGHSOUDI *et al*, 2001). A fim melhorar a eficiência da HDS, estudou-se a adsorção do óleo diesel com carvão ativado comercial puro e impregnado com metais nobres, como cobre e paládio, para a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados (PEREIRA, 2011; LOPES, 2014).

O processo de adsorção consiste em utilizar um sólido poroso com alta área superficial e grande volume de poros para separar ou purificar substâncias presentes no fluido em contato

(DO, 1998); é um processo economicamente viável e seguro, uma vez que se opera em condições ambiente de temperatura e pressão (ZHOU *et al*, 2009) e o carvão ativado pode ser regenerado.

Este estudo teve por finalidade determinar o tempo necessário para que o sistema adsorvente-adsorbato atingisse o equilíbrio e analisar o comportamento adsorptivo do carvão ativado - puro e impregnado (com cobre e com paládio) - em relação aos compostos sulfurados e nitrogenados presentes no diesel comercial a partir da análise das isotermas, conforme modelos de Langmuir e Freundlich que caracterizam o tipo de adsorção ocorrido no processo.

2. MATERIAIS E MÉTODO

No procedimento experimental, foram utilizados equipamentos do Laboratório de Combustíveis Automotivos (LACAUTest), localizado no campus Politécnico da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Os materiais e equipamentos utilizados no ensaio foram:

- Carvão ativado de coco de babaçu (Fábrica Brasileira de Catalisadores - FB);
- Carvão ativado de coco de babaçu impregnado com cobre (impregnado pelo método de PEREIRA, 2011);
- Carvão ativado de coco de babaçu impregnado com paládio (impregnado pelo método de LOPES, 2014);
- Incubadora tipo shaker (Marconi, modelo MA 410 e MA 420);
- Óleo diesel comercial sem aditivos (Refinaria Getúlio Vargas – REPAR) de concentrações: S20, com 34 ppm de S e 11,5 ppm de N ($\rho = 0,8620$ g/mL); S250 com 285 ppm de S e 206 ppm de N ($\rho = 0,8411$ g/mL); S340, com 371 ppm de S e 144 ppm de N ($\rho = 0,8455$ g/mL); e S3000, com 3350 ppm de S e 311 ppm de N ($\rho = 0,8466$ g/mL);
- Trace SN cube (Elementar).

O método utilizado para cada ensaio está descrito na sequência.

2.1 Tempo De Equilíbrio De Cinética De Adsorção

A determinação do tempo de equilíbrio de adsorção para compostos que contém enxofre e nitrogênio no óleo diesel S250 foi realizada com o carvão ativado puro. O estudo foi realizado na proporção de 2,0 g de adsorvente para 10 mL de óleo diesel a temperatura de 40 °C e agitação de 150 rpm. O tempo de adsorção foi distribuído entre 1 min e 72 h e findo intervalo de contato do sistema adsorvente-adsorbato, determinou-se o teor de enxofre e nitrogênio da amostra coletada.

2.2 Ensaio De Adsorção Com O Diesel Comercial - Isotermas

Como preparativo para o levantamento das isotermas de adsorção, foi necessário preparar as amostras de diesel em diferentes concentrações (S100, S500, S700, S900, S1000, S1500, S2000, S2500), feitas a partir de diesel comercial S20 e S250 para o *blend* de 100 ppm de enxofre e S250 e S3000, para os demais *blends*.

Antes de iniciar o ensaio, colocou-se os carvões (CA, CuCA ou PdCA – Figura 1) na estufa a 130-°C por 12 h, seguida de 1 h no dessecador. Então, colocou-se 2,0000 g de carvão ativado em contato com 10 mL de diesel ambientado na temperatura do ensaio a ser realizado (40 ou 60 °C) em um erlenmeyer com tampa, levou-o para o shaker, a 150 rpm de agitação, onde ficou por 24 h. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e no final de cada amostragem, transferiu-se o óleo com seringa de vidro com o uso do filtro millipore descartável para um vial de 1,5 mL, a fim de evitar resíduos do carvão no frasco.

Figura 1 - Carvão ativado puro (CA), ativado com cobre (CuCA) e ativado com paládio (PdCA), respectivamente.

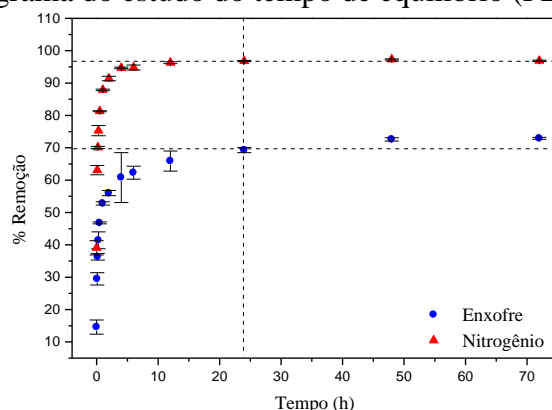


Antes alimentar o Trace SN Cube, as amostras, cujas concentrações superam 500 ppm, foram diluídas, para que o equipamento seja capaz de ler a concentração de S e N precisamente com as curvas de calibração existentes. O solvente escolhido foi o n-decano, pois 44% da composição do óleo diesel oriundo das refinarias é de n-decano (KIM *et al*, 2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No intuito de analisar o tempo de equilíbrio adsorptivo do sistema CA-óleo diesel, montou-se um diagrama, conforme figura 2, do tempo pelos valores obtidos de porcentagem de remoção de compostos nitrogenados e sulfurados. Verifica-se que nas primeiras 6 horas de adsorção a taxa de adsorção aumenta e após esse período, tende-se ao equilíbrio. A porcentagem de dessulfurização varia entre 14,6 % e 62,3 % no período compreendido entre 1 min e 6 h e para o nitrogênio, de 39,1 % para 94,8 %.

Figura 2 - Diagrama do estudo do tempo de equilíbrio (PEREIRA, 2015).



O equilíbrio ocorre em tempos distintos para compostos nitrogenados e sulfurados: 12 h para remoção de 97 % de compostos que contêm enxofre e 48 h para remoção de 72,9 % de compostos sulfurados. Todavia, decorridos 24 h de adsorção, a taxa de remoção de compostos sulfurados foi de 69,3 %; determinou-se um período de 24 h para a realização do estudo da isoterma por questões de viabilidade econômica. Com isso, realizou-se o experimento para a modelagem da isoterma a partir da capacidade adsorptiva – calculada pela Equação 1 - pela sua respectiva concentração.

$$q = \frac{(C_o - C_F)V\rho}{1000.m} \quad (1)$$

Onde C é a concentração em ppm (mg/kg), V é o volume do adsorbato em cm³, ρ é a massa específica do adsorbato em g/cm³ e m é a massa do adsorvente em g. A partir da análise de q de cada carvão ativado com óleos em várias concentrações, notou-se que o impregnado teve melhor desempenho, na ordem CA < CuCA < PdCA. Com a capacidade adsorvida para cada concentração de óleo diesel, modela-se os dados para obter a curva da isoterma.

Um dos modelos de adsorção é de Langmuir: considera-se que a adsorção ocorre na monocamada superficial homogênea do adsorvente, isto é, a taxa de adsorção é constante em todos os sítios, e as moléculas são únicas em cada sítio e são retidas definitivamente nos poros (DO, 1998). A equação linearizada da isoterma de Langmuir é apresentada pela Equação 2,

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_S}, \quad (2)$$

onde q é a capacidade adsorptiva obtida pelo modelo de Langmuir, q_m é a capacidade adsorptiva experimental (Equação 1), K_L é a constante de Langmuir e C_S é a concentração de equilíbrio (XU *et al*, 2013). O outro modelo aplicado no presente estudo, de Freundlich, é utilizado para descrever adsorção de orgânicos em soluções aquosas, cujo adsorvente é o carvão ativado. A teoria considera que a superfície do adsorvente é heterogênea e irregular, mas possui "energia adsorptiva" distribuída igualmente por toda a sua superfície (DO, 1998). Sua equação linearizada é apresentada pela Equação 3,

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_S, \quad (3)$$

onde K_F é a constante de Langmuir e n é um parâmetro adimensional, que indica a afinidade do adsorvente pelo soluto (XU *et al.*, 2013).

Na Tabela 1, encontram-se a capacidade adsortiva experimental (calculada pela equação 1), q pelo modelo de Langmuir (Equação 2) e q de Freundlich (Equação 3) com o ensaio utilizando-se carvão ativado puro.

Tabela 1 - Comparativo da constante de adsorção com Carvão Ativado Puro (24h).

CA	40 °C			60 °C		
Concentração	q exp	q L	q F	q exp	q L	q F
30	0,087	0,091	0,149	0,087	0,087	0,117
100	0,298	0,220	0,272	0,327	0,804	0,542
250	0,823	0,579	0,537	0,910	0,818	0,562
340	1,030	0,820	0,694	0,977	0,878	0,679
500	1,049	1,356	1,025	1,201	0,920	0,815
700	1,518	2,029	1,445	1,909	0,957	1,046
900	1,743	2,589	1,819	1,286	0,961	1,087
1000	1,830	2,678	1,882	1,084	0,976	1,290
1500	2,478	3,773	2,771	0,724	0,988	1,632
2000	2,535	4,508	3,557	1,055	0,993	1,853
2500	2,836	5,058	4,322			
3000	6,547	5,581	5,283	3,378	0,998	2,392

O modelo que melhor descreve o processo é determinada a partir do cálculo de erro, ou seja, aquele que possuir menor erro com o q_{exp} foi o modelo que melhor se ajustou. Para esse ensaio, o modelo de Freundlich teve o melhor desempenho.

Todos os ensaios realizados, com exceção do PdCA, o melhor modelo a descrever o comportamento adsortivo foi o de Freundlich verificado por meio do erro obtido entre o valor experimental e calculado.

4. CONCLUSÃO

Nesta pesquisa desenvolveu-se uma metodologia complementar à HDS, a fim de diminuir a concentração de compostos sulfurados e nitrogenados no óleo diesel. Foram estudadas características adsortivas e propriedades cinéticas do carvão ativado; constatou-se que quando o equilíbrio do sistema carvão-óleo diesel é atingido, o melhor modelo que descreve o comportamento adsortivo do carvão, a partir da isoterma, foi o de Freundlich. Dentre os carvões utilizados, determinou-se que a ordem crescente da capacidade adsortiva dos carvões são puro, impregnado com cobre e impregnado com paládio, também na mesma sequência de seu custo.

A adsorção com o uso do carvão ativado mostrou-se eficiente na remoção de compostos sulfurados e nitrogenados, uma vez que a diminuição de suas concentrações nas amostras foi significativa e o carvão ativado pode ser regenerado para reusos.

5. REFERENCIAS

- CETESB. Diesel. **Ficha de Informação Toxicológica**, São Paulo, 2012. Disponível em: <www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/diesel.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2015.
- DO, Duong D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Londres: Imperial College Press, 1998. v. 10.
- KIM, D. J.; YIE, E. J. **Role of copper chloride on the surface of activated carbon in adsorption of methyl mercaptan**. Journal of Colloid and Interface Science; 283, 311-315. 2005.
- LOPES, André R. **Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio**. 2014. 149 f. Tese - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- MAGHSOUDI, S.; VOSSOUGH, S; KHEIROLOMOOM, A., TANAKA, E., KATOH, S. **Biodesulfurization of hydrocarbons and diesel fuels by Rhodococcus sp. strain P32C1**. Biochemical Engineering Journal, v.8, p. 151–156, 2001.
- PEREIRA, Fulvy A. V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. 2011. 164 f. Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- PEREIRA, Fulvy A. V. **Desenvolvimento e Aplicação de Adsorventes para a Remoção de Compostos de Enxofre e Nitrogênio de Derivados do Petróleo**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- RIBEIRO, Priscilla C. C.; FERREIRA, Karine A. F. **Logística e transportes: uma discussão sobre os modais de transporte e o panorama brasileiro**. In: XXII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2002, Curitiba. Ouro Preto: ENEGEP, 2002. 8pp.
- ZHOU, A.; MA, X.; SONG, C. **Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel**. Applied Catalysis B: Environmental; 87, 190–199; 2009.
- XU, Xinhai; ZHANG, Shuyang; LI, Peiwen; SHEN, Yuesong. Equilibrium and kinetics of Jet-A fuel desulfurization by selective adsorption at room temperatures. **Fuel**, Estados Unidos, v. 111, p. 172-179, 2013.