

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

**AVALIAÇÃO TEÓRICA DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS
E NITROGENADOS PRESENTES EM COMBUSTÍVEL DIESEL UTILIZANDO
ZEÓLITAS.**

MATHEUS MARTINS DA SILVEIRA

UBERLÂNDIA

2020

MATHEUS MARTINS DA SILVEIRA

AVALIAÇÃO TEÓRICA DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E
NITROGENADOS PRESENTES EM COMBUSTÍVEL DIESEL UTILIZANDO
ZEÓLITAS.

**Monografia submetida à Universidade Federal de Uberlândia
como parte dos requisitos necessários na disciplina de Trabalho
de Conclusão de Curso de Engenharia
Área de Conhecimento: Separação Líquido/Sólido
Orientador: Profa. Dra. Thamayne Valadares de Oliveira**

UBERLÂNDIA

2020

AVALIAÇÃO TEÓRICA DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E
NITROGENADOS PRESENTES EM COMBUSTÍVEL DIESEL UTILIZANDO
ZEÓLITAS.

MONOGRAFIA DA DISCIPLINA PROJETO DE
GRADUAÇÃO DE APRESENTADA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MEMBROS DA
BANCA EXAMINADORA:

UBERLÂNDIA, 13 DE OUTUBRO DE 2020

Profa. Dra. Thamayne Valadares de Oliveira.

Profa. Dra. Patrícia Angélica Vieira.

Msc. Lidiane Pereira Bessa.

RESUMO

Com o passar dos anos houve um aumento do consumo do óleo diesel, e hoje este se apresenta como o combustível mais produzido e utilizado no Brasil, mas o óleo diesel possui compostos contaminantes com heteroátomos de enxofre (S) e nitrogênio (N) que durante o processo de combustão geram óxidos tóxicos e que possuem efeitos negativos como a chuva ácida e a mortandade de peixes ao serem emitidos na atmosfera. A dessulfurização e a desnitrogenação do combustível diesel vêm sendo amplamente estudadas para a redução da emissão de óxidos de enxofre e nitrogênio na atmosfera e consequente redução dos seus impactos ambientais. O principal tratamento para a dessulfurização e a desnitrogenação é o hidrotreamento, que utiliza H_2 em alta temperatura e alta pressão para remover os heteroátomos de enxofre e nitrogênio dos compostos presentes no óleo diesel, na forma de H_2S e NH_3 , respectivamente. Diversos tratamentos alternativos vêm surgindo, ao longo do tempo, para completar a remoção necessária, prevista em lei, de tais compostos do óleo diesel, e uma alternativa amplamente estudada é a adsorção por meio de zeólitas, que são aluminossilicatos porosos com capacidade de reter algumas moléculas em seus poros. Os recentes estudos mostram o que tem sido investigado nesta área para a remoção de compostos nitrogenados: um dos trabalhos estudou a zeólita CrY para a remoção de quinolina; houve também um trabalho que realizou um estudo comparativo entre as zeólitas NaY e YY para a remoção de indolina e quinolina; e um visando estudar um aluminossilicato amorfo como adsorvente para quinolina, acridina e fenantridina; e para a remoção de compostos sulfurados: um estudo observou a clinoptilolita, uma zeólita natural e suas derivadas de trocas iônicas com Ni e Cu para a remoção de dibenzotiofenos (DBT) e 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT); e o último estudo comparou a adsorção de dibenzotiofeno a partir de uma zeólita Y e suas 3 derivadas (CuY, CuSAY e USY) para a remoção de benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos.

Palavras-Chave: Adsorção; Dessulfurização; Desnitrogenação; Óleo Diesel; Zeólita.

ABSTRACT

Over the years, there has been an increase in diesel oil consumption. Today, diesel oil is the most produced and used fuel in Brazil, but in its composition there are polluting compounds with heteroatoms of sulfur (S) and nitrogen (N), which during the combustion process generate toxic oxides, and have negative effects when emitted into the atmosphere. Desulfurization and denitrogenation have been widely studied to reduce the emission of sulfur and nitrogen oxides into the atmosphere and consequently reduce the environmental impacts. The main treatment for desulfurization and denitrification is the hydrotreatment that uses H_2 to remove the sulfur and nitrogen heteroatoms of the compounds present in diesel oil, in the form of H_2S and NH_3 , respectively. Several alternative treatments have been appearing over time to complete the necessary removal, provided by law, of such compounds from diesel fuel, and one widely studied alternative is adsorption by means of zeolites, which are porous aluminosilicates with the ability to retain some molecules in their pores. Recent studies show what has been investigated in this area for the removal of nitrogen compounds: one study studied the zeolite CrY for the removal of quinoline; there was also a comparative study between the zeolites NaY and YY for the removal of indoline and quinoline; and one aiming to study an amorphous aluminosilicate as an adsorbent for quinoline, acridine and phenanthridine; and for the removal of sulfur compounds: a study observed clinoptilolite, a natural zeolite and its derivatives of ion exchange with Ni and Cu for the removal of dibenzothiophenes (DBT) and 4,6 dimethyldibenzothiophene (4,6 DMDBT); and the last study compared the adsorption of dibenzothiophene from a Y zeolite and its 3 derivatives (CuY, CuSAY and USY) for the removal of benzothiophenes (BT) and dibenzothiophenes.

Keywords: Adsorption; Desulfurization; Denitrogenation; Diesel Oil; Zeolite.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Cinética de pseudoprimeira ordem.....	26
Equação 2 – Cinética de pseudoprimeira ordem linearizada.	27
Equação 3 - Cinética de pseudosegunda ordem.....	27
Equação 4 - Cinética de pseudosegunda ordem linearizada.	27
Equação 5 – Isoterma de Langmuir.	28
Equação 6 – Isoterma de Langmuir linearizada.....	29
Equação 7 – Fator de Separação	29
Equação 8 – Isoterma de Freundlich.....	29
Equação 9 – Isoterma de Freundlich linearizada.	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição da produção de derivados energéticos de petróleo 2018 em %.....	20
Figura 2 – Compostos Contaminantes Sulfurados.	22
Figura 3 – Compostos Contaminantes Nitrogenados.	22
Figura 4 – Compostos Contaminantes Aromáticos	23
Figura 5 – Reações de hidrodessulfurização.	24
Figura 6 – Reações de hidrodensnitrogenação.	25
Figura 7 - Exemplos de Zeólitas. Fonte (SEKHON, SANGHA, 2004)	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Evolução do teor de S no diesel no Brasil.....	17
Tabela 2 - Novos teores de emissões de N a partir do diesel para veículos leves.	18
Tabela 3 - Novos teores de emissões de N a partir do diesel para veículos pesados.	18
Tabela 4 – Trabalhos para Desnitrogenação	34
Tabela 5 – Trabalhos para Desulfurização.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4 MDBT	4 - Metildibenzotiofeno
4,6 DMDBT	4,6 - Dimetildibenzotiofeno
BT	Benzotiofeno
C	Carbono
CN	Compostos nitrogenados
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	Crômio
CrY	Zeólita Y com adição de Crômio
CS	Compostos Sulfurados
Cu	Cobre
CuHCZ	Zeólita clinoptilolita hidrogenada com adição Cu
CuMesoCZ	Zeólita clinoptilolita mesoporosa com adição de Cu
CZ	Clinoptilolita
DBT	Dibenzotiofeno
H ₂	Gás de hidrogênio
H ₂ S	Ácido sulfídrico
HCZ	Zeólita clinoptilolita com H.
HDA	Hidrodessaromatização
HDN	Hidrodessnitrogenação
HDO	Hidrodessoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MesoCZ	Clinoptilolita mesoporosa
N	Nitrogênio
Na	Sódio
NaX	Zeólita X com adição de Sódio
Na	Zeólita Y com adição de Sódio
NH ₃	Amônia
Ni	Níquel
NiHCZ	Zeólita clinoptilolita hidrogenada com Ni
NiMesoCZ	Zeólita clinoptilolita mesoporosa com adição de Ni

NO _x	Óxidos de nitrogênio
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
SO _x	Óxidos de enxofre.
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₃	Trióxido de enxofre
T	Tiofeno
Y	Ítrio
YY	Zeólita Y com adição de Ítrio

LISTA DE SÍMBOLOS

$1/n_F$:	A constante relacionada à heterogeneidade da superfície
C_e :	A concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L)
K_l :	A constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante Langmuir
k_1 :	É a constante da velocidade de adsorção pseudoprimeira ordem (min ⁻¹)
k_2 :	É a constante da velocidade de adsorção pseudossegunda ordem (g/mg min)
k_F :	A constante de capacidade de adsorção de Freundlich (mg ^{1-(1/n)} (g ⁻¹) L ^{1/n})
q_e :	A quantidade de soluto adsorvida de compostos no equilíbrio em (mg/g)
q_t :	A quantidade adsorvida de compostos no tempo t em (mg/g)
$q_{máx}$:	A quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg/g)
R_l :	Fator de separação
t:	O tempo de adsorção (min)

Sumário

RESUMO	4
ABSTRACT	5
LISTA DE EQUAÇÕES	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	9
LISTA DE SÍMBOLOS	11
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVO GERAL	15
2.1 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Quadro socioambiental	16
3.2 Petróleo, Óleo diesel e sua importância na atualidade.	19
3.3 Contaminantes, Hidrotratamento e os processos de acabamento ou polimento.....	21
3.4 Teorias e Modelos de Adsorção	25
3.4.1 Cinética	26
3.4.2 Isoterma.....	28
3.5 Zeólitas	30
3.6 Adsorventes seletivos para a dessulfurização e desnitração.....	31
4 TRABALHOS RECENTES	33
4.1 Trabalhos recentes para Desnitrogenação	33
4.2 Trabalhos recentes para Dessulfurização	35
5 CONCLUSÃO	37
BIBLIOGRAFIA	38

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura de compostos baseada em ligação de carbono (C) e hidrogênio (H), seu potencial energético começou a ser explorado a partir da segunda metade do século XVIII e desde de então é amplamente usado e difundido em todo o mundo e nos mais diversos produtos. Nos variados usos do petróleo a utilização para geração de energia ainda é o principal uso dos produtos derivados do petróleo, através da queima seja do diesel, de óleo combustível, do querosene, da gasolina, do gás liquefeito de petróleo ou outros combustíveis derivados. (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUSTIVÉIS (ANP), 2019, SPEIGHT, 2001)

E com esse aumento do uso de combustíveis derivados do petróleo houve um aumento de emissão de gases do efeito estufa e também de gases em formato de óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3) oriundos de compostos sulfurados e nitrogenados presentes nos derivados de petróleo. O produto mais consumido na geração de energia é o óleo diesel, com aplicações como geração de energia, uso automotivo, marítimo. A partir do aumento das emissões desses óxidos houve a implementação da legislação regulamentadora mais restrita, visando a redução da emissão para diminuir os efeitos ambientais. A regulamentação no Brasil é feita pelo Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – Proconve, que faz parte do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA e desde a sua implementação em 1986 vem alinhando-se a política global de redução de poluentes, principalmente com relação às emissões dos NO_x e SO_x . (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, CONAMA, 1986, COLVILLE, HUTCHINSON, *et al.*, 2002)

No diesel os principais contaminantes sulfurados são os derivados de tiofeno (T) com grupos aromáticos como o BT e o DBT podendo ter ramificações. Já os contaminantes nitrogenados podem ser separados em dois grupos: os neutros e os básicos, como exemplo de contaminantes neutros a piridina, quinolina e indolina e para os básicos, o pirrol, indol e carbazol. Atualmente o principal processo de tratamento desses compostos é o hidrotreatamento (HDT), que se baseia no uso do gás de hidrogênio (H_2) para promover a saturação das moléculas e facilitar a remoção átomos de enxofre (S) e nitrogênio (N) nas formas de ácido sulfídrico (H_2S) e amônia (NH_3) (LOPES, 2014, OLIVEIRA, 2018).

Visando atender o aumento da na rigorosidade dos parâmetros de emissão há uma necessidade utilizar processos complementem a remoção promovida pelo HDT. Um dos processos que é amplamente estudado é a remoção por adsorção, um fenômeno que envolve a

transferência de massa entre uma fase fluida – adsorbato e uma fase sólida – adsorvente. As zeólitas são um grupo de materiais muito utilizados como adsorventes por suas características que exemplificam as características para materiais adsorventes: alta porosidade e alta área superficial específica (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014).

Em busca de alcançar as novas fases L8 e P8 do PROCONVE, diversos estudos têm sido realizados buscando melhorar o processo adsorativo com zeólitas. Dessa forma torna-se necessário revisar a literatura e buscar novos trabalhos, que estão sendo desenvolvidos observando adsorção viável economicamente e ambientalmente.

2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral apresentar uma revisão bibliográfica sucinta envolvendo os processos de adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel.

2.1 Objetivos específicos

- Revisar a Legislação Ambiental vigente e a sua evolução da legislação.
- Apresentar os principais contaminantes presentes no óleo diesel.
- Descrever o fenômeno da adsorção;
- Observar a seletividade dos adsorventes para os compostos sulfurados e nitrogenados;
- Apresentar as novas técnicas, materiais e novidades acerca de processos de adsorção usando zeólitas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Quadro socioambiental

A necessidade da diminuição dos níveis de poluição é notável, seja ela por consciência do aquecimento global, em função do efeito estufa e em decorrência da maior emissão de CO₂ na atmosfera, ou pelos frequentes desastres como o aumento das queimadas e ocorrência de ciclones, tornados e furações ou até mesmo pelo aumento de doenças respiratórias recorrentes tais como sinusite, rinite, bronquite e asma. Assim, a redução da poluição causada pelos veículos mostra-se necessária, pois a queima de combustíveis fósseis emite carbono na atmosfera, mas também pode emitir compostos nitrogenados e sulfurados (COLVILE, HUTCHINSON, *et al.*, 2002).

Existem três principais motivos para a redução da poluição causada pelo enxofre (S) e nitrogênio (N) pós queima devido a seus efeitos na atmosfera e nos corpos hídricos. Em forma de óxidos SO_x e NO_x são responsáveis pela chuva ácida, que causa danos aos tecidos pulmonares e, por isso, é nociva à saúde. Esses compostos nos corpos hídricos reagem com o oxigênio dissolvido diminuindo a sua disponibilidade para a respiração, causando a morte de animais e plantas. Com base nesses efeitos torna-se necessária uma ação para a diminuição da emissão desses gases e conseqüentemente melhora da qualidade de vida dos habitantes dos grandes centros urbanos (FORNARO, 2006, OLIVEIRA, 2018).

Com o objetivo de diminuir os níveis de poluição, uma parte da sociedade preocupado com nos últimos anos procurou desenvolver tecnologias ecologicamente mais sustentáveis, assim desenvolveu-se uma tendência natural à migração para tais soluções em busca de ter um produto que instigue o consumidor (MELO, TEIXEIRA, *et al.*, 2014, PORTILHO, 2004).

Dadas as motivações, existe uma tendência global na redução de compostos sulfurados e nitrogenados do diesel. O PROCONVE (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores instituído em 1986) faz parte do CONAMA e é responsável por regular os limites de emissões para veículos automotores, a nova fase brasileira do PROCONVE é orientada em convergência a norma Euro 6, norma europeia que regulariza os teores de emissões de gases na atmosfera. O PROCONVE tem duas fases a L e P, a fase L regulariza os teores de emissões de veículos leves, a fase P regulariza os teores de emissões de veículos pesados. As fases são estabelecidas com antecedência para adequação das empresas produtoras de veículos, bem como para as produtoras do diesel e da gasolina (CONSELHO NACIONAL

DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 1986; MINISTERIO DO MEIO AMBIENTE (MMA), 2010).

Para o S o PROCONVE vem regulamentando a quantidade de enxofre presente no diesel, reduzindo seu nível gradativamente com o avançar de suas fases. A Tabela 1 mostra a evolução desses teores no Brasil e a visível redução do teor de S com uma redução de mais de 1000% em relação ao diesel S10 durante as diversas etapas.

Tabela 1 – Evolução do teor de S no diesel no Brasil

Data	Legislação	Enxofre máximo, ppm			
29.11.1955	Resolução CNP nº 5	10.000			
12.03.1963	Resolução CNP nº 3	10.000			
09.03.1976	Resolução CNP nº 4	13.000			
22.01.1980	Resolução CNP nº 7	13.000			
20.12.1993	Portaria DNC nº 28	A	B	D	
		10.000	5.000	10.000	
23.03.1996	Portaria DNC nº 9	A	B	C	D
		10.000	5.000	3.000	10.000
04.08.1997	Portaria DNC nº 32	A	B	C	D
		10.000	5.000	3.000	2.000
27.12.2001	Portaria ANP nº 310	Metropolitano		Interior	
		2.000		3.500	
22.03.2005	Portaria ANP nº 310 (Resolução ANP nº 12)	S500	Metropolitano		Interior
		500	2.000		3.500
17.07.2006	Resolução ANP nº 15	Metropolitano		Interior	
		500		2.000	
16.10.2007	Resolução ANP nº 32 Resolução ANP nº 15 (Resolução ANP nº 41)	50 (Fase P6 – S50)			
		Metropolitano		Interior	
24.12.2008	Resolução ANP nº 31	10 (Fase P7-S10)			
		500		1800	
14.10.2009	Resolução ANP nº 42	Óleo diesel A/B	Óleo diesel	Óleo diesel A/B	
		S50	A/B S50	S1800	
16.12.2009	Resolução ANP nº 50	10 (Fase P7-S10)			
		50	500	1800	
23.12.2013	Resolução ANP nº 50	A S10	B S10	A S500	B S500
		10	10	500	500

Fonte: Adaptado de (CETESB, 2009).

Para o N as emissões são controladas a partir da implementação do PROCONVE, que controla as emissões de compostos NO_x ao invés da presença no combustível, como mostram as Tabelas 2 e Tabela 3 abaixo.

Tabela 2 - Novos teores de emissões de N a partir do diesel para veículos leves.

Fase do PROCONVE	Legislação	NOx em mg/km	NH3(2) em ppm
L-1 (1988)	Conama 18/1986	2,00	—
L-2 (1992)	Conama 18/1986	1,4	—
L-3 (1997)	Conama 18/1986	0,60 ⁽¹⁾ /1,00 ⁽²⁾	—
L-4 (2007)	Conama 315/2002	0,25 ⁽¹⁾ /0,43 ⁽²⁾	—
L-5 (2009)	Conama 315/2002	0,12 ⁽¹⁾ /0,43 ⁽²⁾	—
L-6 (2013)	Conama 415/2009	0,08 ⁽¹⁾ /0,35 ⁽²⁾	—
L-7 (2022)	Conama 492/2018	0,32*	10
L-8 (2025)	Conama 492/2018	0,17*	10

Fonte: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 1986, 2002, 2009, 2018b; TRANSPORT POLICY, 2018b. Adaptado.

1. Para veículos leves com menos de 1700 kg

2. Para veículos leves com mais de 1700 kg

* Valores para emissão de NMOG (gases orgânicos não metano) + NOx

Tabela 3 - Novos teores de emissões de N a partir do diesel para veículos pesados.

Fase PROCONVE	Legislação	NOx em g/kWh	NH3 em ppm
P-1 (1989)	Conama 18/1986	18,00 ⁽¹⁾ (*)	-
P-2 (1996)	Conama 08/1993	14,40 ⁽²⁾	—
P-3 (2000)	Conama 08/1993	9,0 ⁽²⁾	—
P-4 (2002)	Conama 08/1993	7,0 ⁽²⁾	—
P-5 (2006)	Conama 315/2002	5,0 ⁽³⁾ /5,0 ⁽⁴⁾	—
P-6 (2009)	Conama 315/2002	3,5 ⁽³⁾ /3,5 ⁽⁴⁾	—
P-7 (2012)	Conama 403/2008	2,0 ⁽³⁾ /2,0 ⁽⁴⁾	25/25
P-8 (2023)	Conama 490/2018	0,4 ⁽⁵⁾ /0,46 ⁽⁶⁾ /0,46 ⁽⁷⁾ /0,6 ⁽⁸⁾ /0,69 ⁽⁹⁾	10/10/10/—/—

Fonte: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 1986, 1993, 2002, 2008, 2018a; TRANSPORT POLICY, 2018a. Adaptado.

1 NBR 7026/7027

2 Ciclo R-49

3 Ciclo ESC/ELR

- 4 Ciclo ETC
- 5 Ciclo WHSC^e
- 6 Ciclo WHTC^e
- 7 Ciclo WHTC^f
- 8 Ciclo OCE (WNTE)^e
- 9 Ciclo ISC

*Não foi exigido legalmente (IBAMA)

O teor da emissão de gases NO_x vem sendo reduzido durante as suas fases, e com a entrada da fase L7 e P7 a emissão de amônia será regulamentada e já sofrerá redução a partir da fase L8 e P8. Para a tabela de veículos pesados com a evolução dos motores foram utilizados motores diferentes ao longo desse tempo, e com a coexistência de diferentes tipos e ciclos de motores a legislação impõe para cada família um teor de emissão(CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2018b).

3.2 Petróleo, Óleo diesel e sua importância na atualidade.

O Petróleo é uma mistura de compostos químicos de coloração escura, cheiro característico, viscoso, em sua maioria são compostos orgânicos e, em geral, parafínicos, naftênicos, aromáticos, ceras e asfálticos, além de compostos contaminantes sulfurados, oxigenados, nitrogenados e compostos organometálicos. O petróleo bruto é matéria-prima para a obtenção de produtos que são divididos entre compostos energéticos ou compostos não energéticos(BRASIL, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTIVÉIS (ANP), 2019, SPEIGHT, 2001).

Segundo o anuário estatístico da ANP, (2019) foram produzidos um total de 108207 milhões de m³ de petróleo no Brasil, onde a produção total de derivados energéticos foi de 94.174 milhões m³ e produção total de derivados não energéticos foi de 14.033 milhões m³. Na Figura 1 é apresentada a distribuição percentual dos derivados energéticos do petróleo. Ao analisar esta figura é possível notar a importância do diesel por representar cerca de 44,4% dos derivados energéticos.

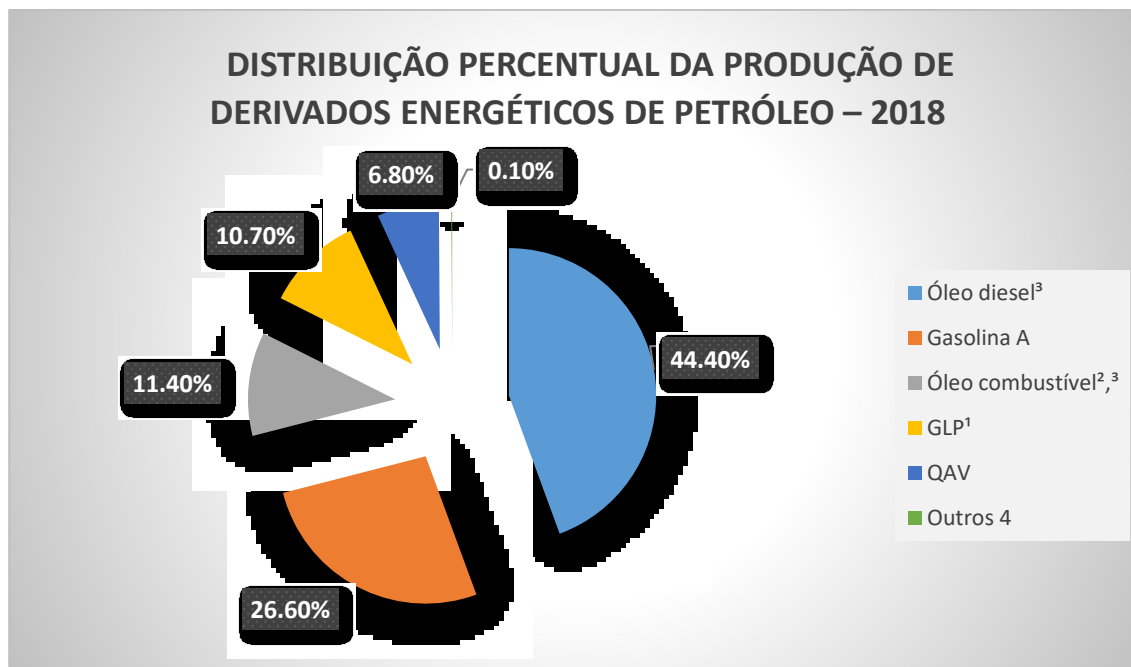


Figura 1 – Distribuição da produção de derivados energéticos de petróleo 2018 em %.

FONTES: (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUSTIVÉIS (ANP), 2019), conforme Resolução ANP nº 729/2018 e Petrobras (Tabela 2.34).

NOTAS: 1. Inclui produção das refinarias, centrais petroquímicas, UPGNs e outros produtores.

2. Não inclui a produção da unidade de industrialização do xisto.

3. Não inclui o consumo próprio de derivados nas unidades produtoras.

4. Não inclui as produções de gás combustível das refinarias. 1. Refere-se à mistura propano/butano. 2. Não inclui o óleo combustível produzido para consumo próprio nas refinarias. 3. Inclui componentes destinados à produção de óleo combustível marítimo em alguns terminais aquaviários. 4. Inclui gasolina de aviação, querosene iluminante e outros energéticos.

A AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCMBUSTIVÉIS (ANP), (2016) faz a seguinte definição; o óleo diesel é uma mistura de compostos orgânicos com cadeias de 8 a 16 carbonos e alguns elementos como nitrogênio, enxofre e oxigênio. A principal finalidade do óleo diesel é a utilização nos motores do ciclo Diesel, veículos rodoviários, ferroviários e marítimos, além de ser utilizado como gerador de energia elétrica em motores que utilizam o mesmo princípio de funcionamento. AANP, (2009) também categoriza o óleo diesel em dois tipos: A e B. O tipo A é isento de biodiesel e o tipo B possui algum teor de biodiesel conforme a regulamentação vigente.

O diesel é o principal combustível utilizado na atualidade. “O atual modelo energético brasileiro é apoiado principalmente no transporte de cargas em motores diesel, por via rodoviária, em detrimento do transporte ferroviário, fluvial ou cabotagem.” (PETROBRÁS, 2014).

3.3 Contaminantes, Hidrotratamento e os processos de acabamento ou polimento.

O Petróleo possui alguns elementos em geral N, S e O que são contaminantes e precisam ser removidos por interferir em algum grau na utilização dos derivados do petróleo. O enxofre é um importante contaminante inclusive é o mais abundante e possui uma classificação relativa ao seu teor (azedo para alto teores de S e doce para baixos teores de S) e pode ocorrer em variadas formas desde cadeias simples como os tióis, sulfetos e polissulfetos, até formas complexas contendo o enxofre em cadeias cíclicas, como os tiofenos e benzotiofenos e suas derivações. O nitrogênio ocorre quase sempre na forma orgânica de aminas. O oxigênio é encontrado em forma de álcoois, cetonas, éteres, ácidos orgânicos, ésteres e furanos (SPEIGHT, 2001).

No óleo diesel alguns desses contaminantes possuem um heteroátomo de N e S em cadeias cíclicas e aromáticas, e por isso, são de difícil remoção. Pode-se citar como exemplo dos sulfurados o Tiofeno (T), Benzotiofeno (BT), Dibenzotiofeno (DBT), 4 – Metildibenzotiofeno (4 MDBT) e 4,6 – Dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT). Os nitrogenados podem ser divididos em básicos como Pirrol, Indol, Carbazol, e nos neutros como Piridina, Quinolina, Indolina, Benzoquinolinas, Anilina e Acridina. Outra classe de contaminantes importante é a dos compostos aromáticos como, por exemplo, naftaleno e terc-butilbenzeno (BU, LOH, *et al.*, 2011, DIAS, 2017, HOFF, 2015, LOPES, 2014, OLIVEIRA, 2018, SILVA JUNIOR, 2007, SUGANUMA, ARITA, *et al.*, 2020, YU, ZHU, *et al.*, 2020). As Figuras 2, 3 e 4 ilustram esses compostos onde é possível notar semelhança das estruturas moleculares.

Compostos Sulfurados

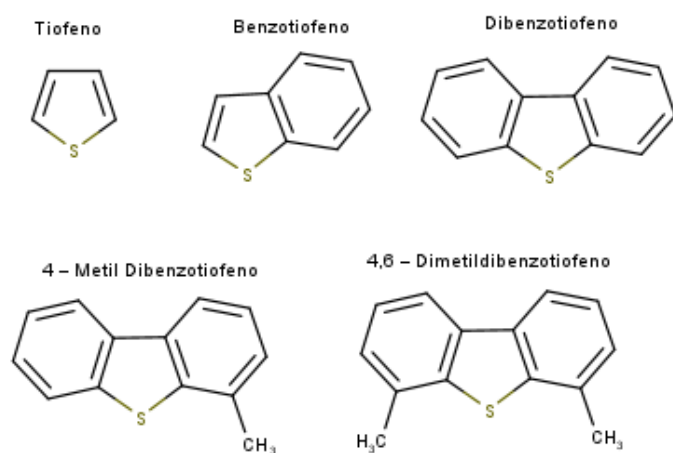


Figura 2 – Compostos Contaminantes Sulfurados.

Compostos Nitrogenados

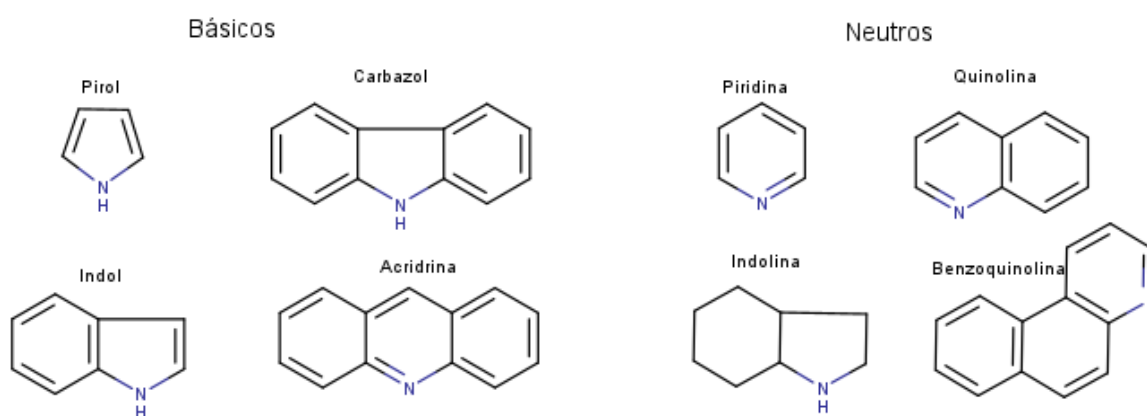


Figura 3 – Compostos Contaminantes Nitrogenados.

Compostos Aromáticos

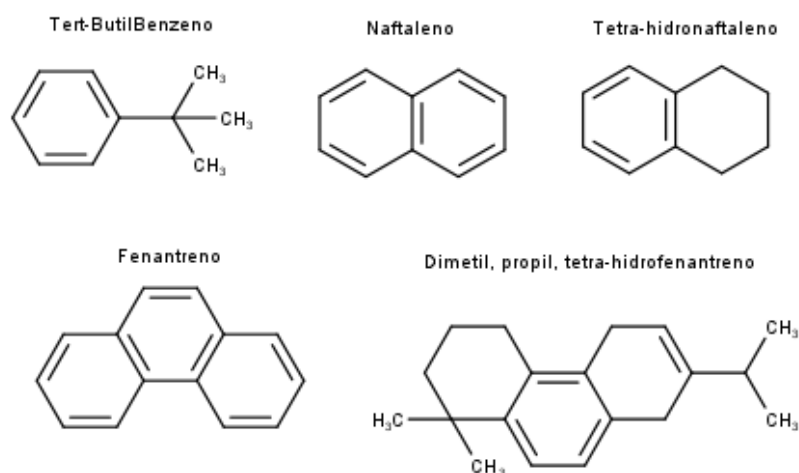


Figura 4 – Compostos Contaminantes Aromáticos

A similaridade entre as moléculas desses contaminantes interferem na escolha do processo de remoção e na seletividade do método para a remoção dos mesmos. Tais compostos são chamados refratários por resistirem ao principal tratamento para remoção de contaminantes do diesel, o hidrotreatamento. Esse processo visa a conversão e a remoção desses compostos contendo heteroátomos, além da saturação dos composto olefinicos. O princípio é o ataque dos átomos de H nos heteroátomos e nas ligações duplas para a conversão das moléculas e remoção desses heteroátomos (DIAS, 2017, HOFF, 2015, OLIVEIRA, 2018)

O hidrotreatamento é nomeado de hidrodessulfurização (HDS) quando visa a remoção de enxofre, hidrodesnitrogenação (HDN) para processos de remoção de nitrogênio, hidrodeseoxigenação (HDO) em processos de remoção de oxigênio e hidrodesaromatização (HDA) quando o foco é a saturação de compostos orgânicos olefinicos e aromáticos e para processos de múltiplas remoções apenas de hidrotreatamento catalítico (HDT) (FARAH, 2015).

As reações de HDS e HDN focam na conversão dos heteroátomos para moléculas de H₂S e NH₃ em forma gasosa, onde estarão dissolvidos e dessa forma é necessária uma unidade de remoção desses compostos. O hidrotreatamento como qualquer reação química possui diversos fatores que influenciam sua eficiência. Esses processos ocorrem em altas temperaturas variando de acordo com a tecnologia e o catalisador utilizado. O processo de HDS ocorre tipicamente em uma temperatura em torno de 320~350°C e o HDN exige uma temperatura mais alta devido a ruptura das ligações C – N, o que demanda temperatura maior e um maior teor de H₂. Além disso, são processos em que é necessária uma alta pressão para ocorrerem. Com

relação aos catalisadores para HDS e HDN, geralmente são utilizados catalisadores metálicos compostos de 2 elementos geralmente pertencentes ao grupo 6 da tabela periódica (como Mo e W) e aos grupos 9 e 10 (como Ni e Co). Os catalisadores podem passar por um processo de sulfetação dos metais e posteriormente são suportados em alumina para sua utilização (DIAS, 2017, OLIVEIRA, 2018).

As reações típicas do HDS realizam a remoção do S e na parte aromática das moléculas realizam a saturação. Moléculas como o 4,6 DMBT são refratárias e durante o processo acabam se tornando mais difíceis a cada passo de serem saturadas. A Figura 5 mostra o processo de HDS para o Tiofeno e o Dibenzotiofeno e sua possível etapa de HDA a depender do processo de hidrotreatamento e da relação de H_2 disponível (DIAS, 2017, DIETZ, 2014, LOPES, 2014, OLIVEIRA, 2018).

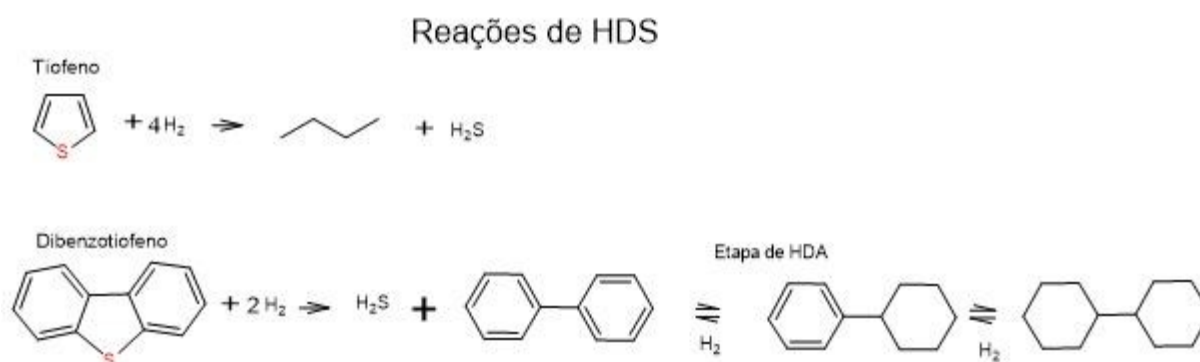


Figura 5 – Reações de hidrodessulfurização.

No processo de HDN existe uma primeira etapa de HDA na qual é necessária a saturação dos anéis antes da etapa de quebra do anel que tem a ligação C – N, e posterior remoção de N que é convertido em NH_3 , ocasionando uma maior exigência de H_2 e temperatura para que ocorra a reação de HDN. Desta forma, essa sequência de reações é um processo que se torna mais lento por necessitar de mais etapas para a completa saturação dos anéis e mais caro por demandar mais H_2 , além de expor o catalisador a temperaturas mais altas e por mais tempo. Outro fator importante é que os processos de HDN e HDA interferem no processo de HDS dificultando a remoção de S, devido à semelhança entre as moléculas. A Figura 6 exemplifica as remoções de HDN para os compostos básicos como o Carbazol e neutros como a Quinolina mostrando a etapa de HDA no começo do processo (DIAS, 2017, DIETZ, 2014, LOPES, 2014, OLIVEIRA, 2018).

Reações de HDN

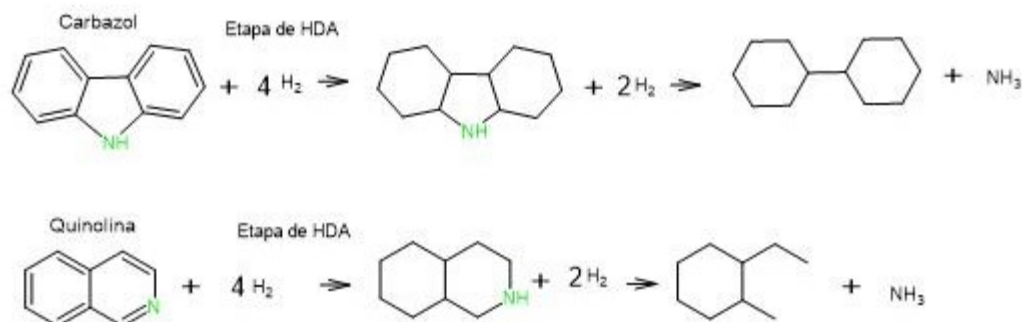


Figura 6 – Reações de hidrodesnitrogenação.

Segundo PEREIRA, (2015) “A implantação de unidades de hidrotreatamento de diesel auxilia na redução do teor de enxofre, porém com a legislação ambiental cada vez mais restrita, outras soluções para tal problema precisam ser investigadas.”.

Os compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos podem ser removidos por vários processos como alquilação, extração, precipitação, oxidação seletiva, adsorção em sólidos entre outros processos. Cada um desses processos apresenta suas vantagens e desvantagens em relação a temperatura de operação, pressão, quantidade adsorvida, regeneração do adsorvente e outros (BABICH, MOULIJN, 2003). Esses processos focam em suprir o limite de remoção do HDT para reduzir os teores até o exigido pela legislação, sendo processos que em geral, removem um teor bem menor dos componentes e por isso são chamados de processos de polimento ou acabamento.

Em relação aos processos de acabamento, a adsorção é um dos processos promissores e que estão em estudo de sua viabilidade. Esse processo não visa a substituição do hidrotreatamento, mas complementar a remoção promovido por pelo HDT para alcançar os novos teores nas fases L8 e P8 do PROCONVE. As vantagens apresentadas pela adsorção envolvem a operação em temperatura e pressão mais branda, também é um processo que existe a possibilidade da regeneração dos composto adsorvente, e pode usar como composto adsorvente resíduos da indústria do petróleo, vantagens que geram impactos econômicos e ambientais (LOPES, 2014, OLIVEIRA, 2018).

3.4 Teorias e Modelos de Adsorção

A adsorção pode ser entendida como uma operação unitária, que visa a transferência de massa de uma fase fluida para outra sólida a partir da habilidade de alguns sólidos em reter determinadas substâncias na superfície ocasionando um processo de separação dos componentes. É um processo que se beneficia de uma maior área superficial específica do adsorvente que é a molécula que realiza adsorção retendo do adsorbato que é adsorvido na superfície seja interna ou externa aos poros, ou seja, o adsorbato vai se concentrando na superfície da molécula adsorvente (RUTHVEN, 1985).

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014).

3.4.1 Cinética

A adsorção pode ser afetada por alguns fatores: como as espécies adsorvidas, a concentração das espécies, a temperatura, a área superficial. A cinética é uma forma na qual se pode expressar a remoção de adsorbato no tempo, avaliando a transferência de massa dos componentes no fluido para a partícula adsorvente. Os modelos cinético mais utilizados são os de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem apresentados a seguir (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014)

3.4.1.1 Cinética de 1ª Ordem

Uma simplificação da análise cinética é consideração de pseudoprimeira ordem apresentada na equação 1 (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{eq. 1})$$

Equação 1 – Cinética de pseudoprimeira ordem.

É através de uma linearização a cinética de pseudoprimeira ordem pode ser apresentada na forma da Equação 2, comumente utilizada (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{eq. 2})$$

Equação 2 – Cinética de pseudoprimeira ordem linearizada.

Sendo:

k_1 : é a constante da velocidade de adsorção pseudoprimeira ordem (min^{-1});

t: o tempo de adsorção (min);

q_e : a quantidade adsorvida de compostos no equilíbrio em (mg/g); e

q_t : a quantidade adsorvida de compostos no tempo t em (mg/g).

3.4.1.2 Cinética de 2ª Ordem

Outra abordagem é pelo modelo de pseudosegunda ordem expresso na equação 3 (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{eq. 3})$$

Equação 3 - Cinética de pseudosegunda ordem.

Sendo:

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (g /mg min).

A partir da equação 3 integrando e linearizando é possível obter a equação 4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{eq. 4})$$

Equação 4 - Cinética de pseudosegunda ordem linearizada.

Na forma linearizada é possível determinar k_2 e q_e . Através da determinação da cinética pode-se avaliar as etapas dos processos de adsorção, entender sobre a etapa controladora do processo. Com a cinética é possível também avaliar a viabilidades de scale-up e de viabilidade do processo (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014).

3.4.2 Isoterma

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando o adsorbato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas tendem a fluir do meio líquido para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase fluida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada. (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014). As Isotermas são um modelo utilizado para a representação do processo de adsorção.

3.4.2.1 Isoterma de Langmuir

Uma das principais isotermas para a representação é a isoterma de Langmuir apresentada na Equação 5, essa isoterma é baseada em um modelo teórico de monocamada apresentada por Langmuir. Esse modelo contém uma série de simplificações, como um número definido de sítios; os sítios apresentam a mesma energia; ausência de interação entre as moléculas adsorvidas; monocamada para adsorção; e a adsorção só pode ocorrer entre um sítio adsorvente e uma molécula adsorvida (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014, OLIVEIRA, 2018, RUTHVEN, 1985).

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{eq. 5})$$

Equação 5 – Isoterma de Langmuir.

A equação 5 pode ser rearranjada de forma a obter a Equação 6, facilitando encontrar os valores de q_{max} e k_L .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} k_L C_e} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad \text{eq. 6)}$$

Equação 6 – Isoterma de Langmuir linearizada.

Sendo:

q_e : é a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

$q_{m\acute{a}x}$: a quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg/g);

K_l : a constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante Langmuir; e

C_e : a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L).

A adsorção pode ser avaliada através do parâmetro R_l (fator de separação), que é expresso na Equação 7, sendo que: valor de R_l igual a 0 mostra irreversibilidade; valor de R_l compreendido entre 0 e 1 mostra que é favorável; R_l igual a 1 linearidade; e R_l maior que 1 é desfavorável a adsorção(VIGNOLA, 2011).

$$R_l = \frac{1}{1+k_l C_i} \quad \text{(eq. 7)}$$

Equação 7 – Fator de Separação

Onde C_i : é a concentração de equilíbrio na fase fluida.

3.4.2.2 *Isoterma de Freundlich*

A Isoterma de Freundlich diferente da isoterma de Langmuir tem base empírica. Ela possui um amplo uso, sendo capaz de descrever compostos orgânicos e inorgânicos e diferentes adsorventes, expressa pela Equação 8(NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad \text{(eq 8)}$$

Equação 8 – Isoterma de Freundlich.

Essa equação pode ser linearizada resultando na Equação 9, que é utilizada para facilitar a solução e determinar os valores de k_F e $1/n_F$.

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (\text{eq 9})$$

Equação 9 – Isoterma de Freundlich linearizada.

Sendo:

q_e : é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g);

C_e : a concentração de equilíbrio em solução (mg/L);

$1/n_F$: a constante relacionada à heterogeneidade da superfície; e

k_F : a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).

Para analisar a isoterma de Freundlich avalia-se o fator exponencial $1/n_F$, que se mostra favorável entre 0 e 1, $1/n_F$ igual a 1 mostra um valor linear para a adsorção.

Tanto as isotermas quanto a cinética se mostram fatores importantes para fazer a avaliação da viabilidade do processo bem como sobre a projeção e scale-up para uma unidade de adsorção.

3.5 Zeólitas

O processo de adsorção vem evoluindo e com o aumento dos estudos novos materiais são pensados como possíveis materiais adsorventes, esses materiais devem ter propriedades como porosidade, área superficial específica, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros. Além dessas propriedades grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e a natureza do material são propriedades interferentes no processo de adsorção. Materiais como carvão ativado, estrutura metal-orgânicas, resíduos orgânicos fibrosos, argilas organofílicas e outras são estudadas e dentre esses as zeólitas são um grupo de adsorventes amplamente estudados (DOMINGUES, 2005, RUTHVEN, 1985, SCHWANKE, LOPES, *et al.*, 2011, SILVA, 2015). A Figura 7 traz o exemplo de 2 tipos de zeólitas comuns.

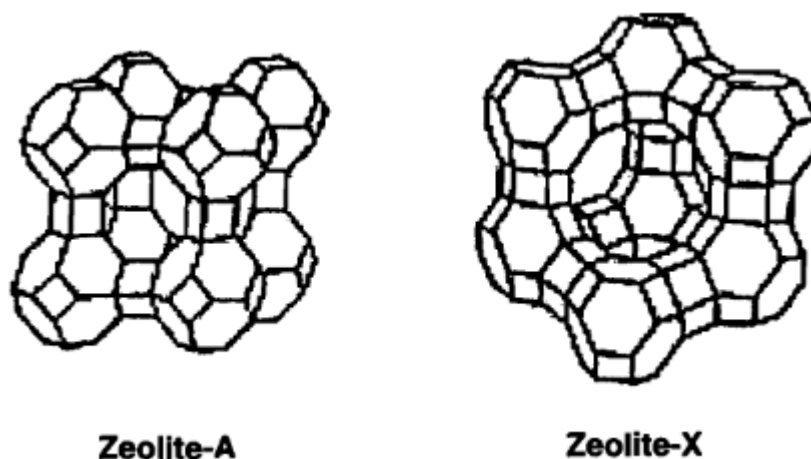


Figura 7 - Exemplos de Zeólitas. Fonte (SEKHON, SANGHA, 2004)

Zeólitas são um grupo de minerais aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos, com características porosas, forma molecular complexa formando redes cristalinas tridimensionais (CATARINA, CORIOLANO, *et al.*, 2015, SEKHON, SANGHA, 2004). Essa forma estrutura concede as Zeólitas aplicabilidade em processo de separação como a adsorção. Elas podem ser naturais ou artificiais e são catalogadas de acordo com sua estrutura como Zeólitas A, X, Y, P e também pode haver combinações dos tipos de zeólitas como a por exemplo a Zeólita AP (RUTHVEN, 1985, SEKHON, SANGHA, 2004, ZEN, 2016).

3.6 Adsorventes seletivos para a dessulfurização e desnitração

Um dos fatores que afetam a adsorção é a seletividade de um adsorvente ao adsorbato, é um fator de grande interesse uma vez que existem diferentes compostos no diesel que precisam ser removidos, pois havendo interação conseqüentemente existe a redução da capacidade de adsorver o componente de interesse. A seletividade mostra a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato e uma maior seletividade pode suprir a necessidade da redução para conformidade com a legislação. No caso do diesel existem três grupos de compostos a serem removidos os nitrogenados, os sulfurados e os aromáticos com difícil seletividade entre esses grupos (NASCIMENTO, LIMA, *et al.*, 2014).

Uma forma de medir essa seletividade através das análises da isotermas, observando pode-se analisar quais favorecem a adsorção de composto específicos, para Langmuir é necessário estudar o fator de separação R, para Freundlich avaliando o valor de $1/n_F$. A taxa de adsorção de moléculas grandes com o DBT e 4,6DMDBT está relacionada com o tamanho dos mesoporos. Materiais adsorvente de complexação Pi mostram-se promissores para remoção de

compostos sulfurados por adsorção, como por exemplo, as zeólitas Y. (HERNÁNDEZ-MALDONADO, YANG, 2004d, a, b, c). MIAO; JU; XUE, (2012) em seus estudos observaram maior seletividade do tiofeno em zeólitas Cu^+ -13X e $\text{La}^{3+}\text{-Cu}^+$ -13X. HAN; LIN; ZHENG, (2015) desenvolveram um trabalho percebendo que grupos funcionais de oxigênio favorecem a seletividade de compostos nitrogenados. WANG, ZU, *et al.*, (2020) estudou as propriedades de seletivas de benzotiofenos e dibenzotiofenos apresentadas Zeólitas CeY a partir de zeólitas NaY.

A adsorção pode vir complementar o processo de HDT para atender a legislação de um ou ambas os elementos a depender do material utilizado como adsorvente. Os trabalhos recentes mostram quais são as técnicas e materiais estudados recentemente que visam complementar os processos já existentes.

4 TRABALHOS RECENTES

4.1 Trabalhos recentes para Desnitrogenação

XIN; KE, (2018) desenvolveram um trabalho para o processo de desnitrogenação utilizando de uma zeólita Y com Cr (Crômio) oriunda da troca iônica com uma zeólita Y com Na (sódio) a partir de uma solução de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (trinitrato de crômio). Observaram como o íon afeta a adsorção de compostos nitrogenados especialmente a quinolina em um combustível modelo. A CrY apresentou bons resultados para a adsorção de quinolina apresentando um melhor ajuste para Langmuir.

SUGANUMA *et al.*, (2020) usaram em seu trabalho um conjunto de sílicas-alumina amorfas a fim de verificar a viabilidade da remoção de quinolina, acridina e fenantridina de óleo pesado obtido por destilação a vácuo de petróleo. A partir do estudo se fez uma caracterização da cinética de pseudossegunda ordem para os compostos analisados, em 3 tamanhos distintos mostrando maior viabilidade para o tamanho de 0,5~0,8mm, no qual foi determinado as cinéticas específicas. Os dados se ajustaram melhor para uma equação cinética de pseudossegunda ordem apresentando maiores valores para a adsorção de quinolina numa granulagem entre 0,5 e 0,8.

TIAN *et al.*, (2020) realizaram a avaliação de desnitrogenação em combustível modelo (octano e tolueno) a partir de uma zeólita Y com Na, também estudou a zeólita Y com íons de Y (ítrio) que foi obtida pela conversão das NaY. No estudo ele observa o comportamento de quinolina e indolina e as interações com o tolueno. Os resultados de Tina apontam que a zeólita YY é um adsorvente viável para a remoção de quinolina e Indolina.

A Tabela 4 sintetiza os resultados desses estudos mostrando o tipo de adsorvente utilizado, as condições operacionais informadas e os resultados obtidos nos trabalhos.

Tabela 4 – Trabalhos para Desnitrogenação

Adsorvente	Condição	Parâmetro Avaliado	Autores				
CrY	20 mg de quinolina/ L de combustível;	Isotermas de Langmuir	XIN; KE, (2018)				
		$k_L = 0,9937$					
	40 min;	Isotermas de Freundlich					
		$k_F = 0,9853$					
	T. ambiente;						
		k_L (L/mg)					
	k_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})						
Silica-alumina amorfa	20 μ mol/g T. ambiente; q_e em μ mol/g; k_2 em g /mmol	Equação de pseudossegunda ordem	SUGANUMA <i>et al.</i> , (2020)				
		Quinolina				Fenantridina	Acridina
		$q_e = 701$				$q_e = 670$	$q_e = 621$
		$k_2 = 0,73$				$k_2 = 0,29$	$k_2 = 0,32$
NaY	100–900 mg/L de combustível modelo;	Isotermas de Langmuir	TIAN <i>et al.</i> , (2020)				
		Indolina				Quinolina	
		$q_{max} = 0,905$				$q_{max} = 1,103$	
		$k_L = 0,501$				$k_L = 1,099$	
YY	adsorvente; 5,00 ml combustível modelo;	Isotermas de Langmuir					
		Indolina				Quinolina	
		$q_{max} = 1,660$				$q_{max} = 0,748$	
		$k_L = 0,996$				$k_L = 9,702$	
	25 °C; 4 h.						
		q_{max} em mmol/g;					
	k_L em L/mmol.	$R^2 = 0,989$	$R^2 = 0,994$				

Fonte: Autor.

4.2 Trabalhos recentes para Dessulfurização

MORADI; KARIMZADEH; MOOSAVI, (2018) estudaram a clinoptilolita (CZ) uma zeólita natural de origem iraniana realizando a adição de Ni e Cu em duas versões a HCZ e MesoCZ. A HCZ foi preparada a partir da reação de NH_4 com a CZ e posteriormente calcinando com ar a NH_4CZ por 4 horas com uma taxa de aquecimento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ de até 450°C para a obtenção de HCZ e então adicionado os íons para a formação de CuHCZ e NiHCZ. A para obter a CZ mesoporosa (MesoCZ) foi necessário um tratamento com HCl repetidas vezes em solução a 90°C depois foi lavada e seca em estufa, e dispersa em NaOH entre $50\sim 55^\circ\text{C}$ agitada e novamente trata em HCL. A zeólita mesoporosa resultante foi utilizada por meio do processo de adição de troca iônica para a formação de CuMesoCZ e NiMesoCZ. Os testes com a clinoptilolita mostraram que CuHCZ e a NiMesoCZ apresentam maior valores para k_F e k_L , os valores de n_F foram todos positivos indicado que o fator exponencial estar entre 0 e 1 para todos os compostos estudados apresentado o menor valor de n_F que implica em maior fator exponencial para NiHCZ.

2020) em seu trabalho utilizou 4 zeólitas para a adsorção de Benzotiofeno e Dibenzotiofeno em combustível modelo, a versões a partir de uma zeólita Y - faujasita, zeólita Y com troca iônica de Cu (CuY), zeólita Y com mesoporos preparados por métodos assistido de surfactante (SA) com troca iônica de Cu (CuSAY) e zeólita ultra-estável Y (USY), os experimentos foram realizados em duas temperaturas a 20 e 50°C e foi determinado a isoterma de Langmuir para as adsorções feitas. Os resultados mostraram que as zeólitas com mesoporos apresentaram melhores para adsorção de compostos benzotiofênicos, e o aumento da temperatura reduziu as constantes da isotermas de Langmuir.

A tabela 5 mostra os resultados obtidos nos dois estudos.

Tabela 5 – Trabalhos para Desulfurização

Adsorvente	Condição	Parâmetro Avaliado		Autores
		Langmuir	Freundlich	
NiHCZ	0.2 g adsorvente; 10 mL do combustível	$k_L = 0,01959$	$k_F = 3,643$	MORADI; KARIMZADEH; MOOSAVI, (2018)
		$q_{max} = 17,21$	$n = 4,213$	
		$R^2 = 0,9899$	$R^2 = 0,9902$	
CuHCZ	modelo com diferentes concentrações;	$k_L = 0,2367$	$k_F = 10,43$	
		$q_{max} = 17,27$	$n = 11,09$	
		$R^2 = 0,9816$	$R^2 = 0,9940$	
NiMesoCZ	iniciais de DBT; 3 h; T ambiente; k_L em L/mg;	$k_L = 0,1844$	$k_F = 11,65$	
		$q_{max} = 16,35$	$n = 18,00$	
		$R^2 = 0,9941$	$R^2 = 0,9960$	
CuMesoCZ	q_{max} em mg/g; k_F em mg/g (L/mg) ^{1/n}	$k_L = 0,0317$	$k_F = 6,822$	
		$q_{max} = 27,71$	$n = 4,43$	
		$R^2 = 0,9947$	$R^2 = 0,9609$	
Isotermas de Langmuir				
		k_L	q_{max}	T
		(g/mmol)	(mmol/g)	(°C)
Zeólita Y	100 a 600 ppm de BT;	0,03980	6,740	20
		0,01380	5,440	50
CuY	5ml de solução; 50mg de Adsorvente; 5h.	0,01302	0,758	20
		0,00611	0,375	50
Zeólita Y	100 a 600 ppm de DBT;	0,04234	4,524	20
		0,01812	3,212	50
CuY	5ml de solução; 50mg de	0,03677	2,909	20
		0,00742	1,911	50
CuSAY	adsorvente; 5h.	0,02994	3,613	20
		0,01190	3,632	50
USY		0,00411	2,469	20
		0,00248	2,395	50

Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

Diante da revisão bibliográfica realizada foi possível concluir:

- As legislações regulamentadoras têm se tornado mais restritas com relação à presença de compostos sulfurados e nitrogenados no óleo diesel visando uma redução da emissão dos óxidos de enxofre e nitrogênio na atmosfera.
- No Brasil, a regulamentação é feita pelo Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – Proconve.
- Para o enxofre o PROCONVE vem regulamentando a quantidade de enxofre presente no diesel, reduzindo seu nível gradativamente com o avançar de suas fases do programa.
- Para o nitrogênio o PROCONVE controla as emissões de compostos NO_x ao invés da presença no combustível e o teor da emissão de gases NO_x vem sendo reduzido durante as suas fases, e com a entrada da fase L7 e P7 a emissão de amônia será regulamentada e já sofrerá redução a partir da fase L8 e P8.
- A literatura aponta como principais compostos contaminantes do diesel sulfurado os compostos: Tiofeno, Benzotiofeno, Dibenzotiofeno, 4 – Metildibenzotiofeno e 4,6 – Dimetildibenzotiofeno. E os contaminantes nitrogenados são os: Pirrol, Indol, Carbazol, e nos neutros como Piridina, Quinolina, Indolina, Benzoquinolinas, Anilina e Acridina.
- Atualmente existe um processo muito bem estabelecido de tratamento desses compostos: o Hidrotratamento (HDT). Entretanto o aumento na rigurosidade da legislação estabeleça a necessidade de se utilizar métodos que complementem a remoção promovida pelo HDT.
- O processo de adsorção têm se mostrado eficaz para remover concentrações residuais de compostos sulfurosos e nitrogenados, além de possuir uma temperatura mais branda de operação.
- Existem inúmeros tipos de adsorventes que podem ser aplicados para remoção de compostos sulfurosos e nitrogenados, entre os materiais utilizados podem ser citadas as zeólitas.
- Existe uma literatura bem estabelecida com relação ao processo de adsorção de compostos sulfurosos e nitrogenados.
- Os trabalhos recentes mostram, que existe espaço para o desenvolvimento de novos materiais para serem usados como adsorventes visando um processo que possa suprir a necessidade de um processo complementar ao HDT.

BIBLIOGRAFIA

- BABICH, I., MOULIJN, J. A. "Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: A Review", **Fuel**, v. 82, p. 607–631, 1 abr. 2003. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00324-1. .
- BRASIL, A. N. do P. G. N. e B. (ANP). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019**. . [S.l: s.n.], 2019.
- BRASIL, A. N. do P. G. N. e B. (ANP). **Óleo Diesel**. 2016. Site da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>.
- BRASIL, A. N. do P. G. N. e B. (ANP). **Resolução ANP nº 42/ 2009**. . [S.l: s.n.]. , 2009
- BRASIL, C. N. do M. A. (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 08/1993**. . [S.l: s.n.]. , 1993
- BRASIL, C. N. do M. A. (CONAMA). **Resolução CONAMA Nº 18/1986. Documento**. [S.l: s.n.]. , 1986
- BRASIL, C. N. do M. A. (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 315/2002**. . [S.l: s.n.]. , 2002
- BRASIL, C. N. do M. A. (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 403/2008**. . [S.l: s.n.]. , 2008
- BRASIL, C. N. do M. A. (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 415/2009. Diário Oficial da União (DOU)**. [S.l: s.n.]. , 2009
- BRASIL, C. N. do M. A. (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 490/2018**. . [S.l: s.n.]. , 2018a
- BRASIL, C. N. do M. A. (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 492/2018**. . [S.l: s.n.]. , 2018b
- BRASIL, M. do M. A. (MMA). **PROCONVE: PROGRAMA DE CONTROLE DE POLUIÇÃO DO AR POR VEÍCULOS AUTOMOTORES**. . [S.l: s.n.], 2010. Disponível em: http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/56643907.
- BU, J., LOH, G., GWIE, C. G., *et al.* "Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons", **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 207–217, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2010.10.063. .
- CATARINA, A., CORIOLANO, F., DOUTORA, P., *et al.* "Aplicações Ambientais De Zeólitas Na Indústria Do Petróleo", p. 9–17, 2015. .
- COLVILLE, R. N., HUTCHINSON, E. J., WARREN, R. F. "Chapter 6 The transport sector as a source of air pollution", **Developments in Environmental Science**, v. 1, n. C, p. 187–239, 2002. DOI: 10.1016/S1474-8177(02)80009-2. .
- DIAS, D. R. "Modelagem cinética de reações de hidrotratamento de compostos sulfurados e nitrogenados", 2017. .
- DIETZ, A. C. "Hidrotratamento (Hdt) De Correntes De Diesel", p. 95, 2014. .
- DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224 f. 2005.
- FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. [S.l: s.n.], 2015.
- FORNARO, A. "Águas de chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil?", **Revista USP**, v. 0, n. 70, p. 78, 2006. DOI: 10.11606/issn.2316-9036.v0i70p78-87. .
- HAN, X., LIN, H., ZHENG, Y. "The role of oxygen functional groups in the adsorption of heteroaromatic nitrogen compounds.", **Journal of hazardous materials**, v. 297, p. 217–223, out. 2015. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.056. .
- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J., YANG, R. T. "Denitrogenation of transportation fuels by zeolites at ambient temperature and pressure", **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 8, p. 1004–1006, 2004a. DOI: 10.1002/anie.200353162. .
- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J., YANG, R. T. "Desulfurization of Diesel Fuels by Adsorption via π -Complexation with Vapor-Phase Exchanged Cu(I)-Y Zeolites", **Journal of**

the American Chemical Society, v. 126, n. 4, p. 992–993, 2004b. DOI: 10.1021/ja039304m.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J., YANG, R. T. "Desulfurization of Diesel Fuels via π -Complexation with Nickel(II)-Exchanged X- and Y-Zeolites", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 4, p. 1081–1089, 2004c. DOI: 10.1021/ie034206v. .

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J., YANG, R. T. "New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuels via π -Complexation", **AIChE Journal**, v. 50, n. 4, p. 791–801, 2004d. DOI: 10.1002/aic.10074. .

HOFF, S. **DESENVOLVIMENTO DE MODIFICAÇÕES EM REATORES DE LEITO CATALÍTICO DE PLANTA INDUSTRIAL DE HIDROTRATAMENTO DE DIESEL**. 2015. 2015.

LEE, K. "OpenCommons @ UConn Liquid Phase Adsorptive Desulfurization using Modified Zeolites for Transportation and Fuel Cell Applications", 2020. .

LOPES, A. R. **ADSORÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO DO DIESEL COMERCIAL POR CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM PALÁDIO**. 2014. 151 f. 2014. DOI: 10.4324/9781315853178.

MELO, N. C. V. de, TEIXEIRA, K. M. D., FERREIRA, M. A. M., *et al.* "Consumo por idosos nos arranjos familiares “unipessoal” e “residindo com o cônjuge”: uma análise por regiões do país, a partir de dados da POF (2008/2009)", **Revista Brasileira de Geriatria e Gerontologia**, v. 17, n. 4, p. 841–852, 2014. DOI: 10.1590/1809-9823.2014.13213. .

MIAO, T., JU, S., XUE, F. "Selectivity adsorption of thiophene alkylated derivatives over modified Cu⁺-13X zeolite", **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 8, p. 807–813, 2012. DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60135-5. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60135-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60135-5).

MORADI, M., KARIMZADEH, R., MOOSAVI, E. S. "Modified and ion exchanged clinoptilolite for the adsorptive removal of sulfur compounds in a model fuel: New adsorbents for desulfurization", **Fuel**, v. 217, n. November 2016, p. 467–477, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.12.095. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.095>.

NASCIMENTO, R. F., LIMA, A. C. A., BARROS, A. L., *et al.* **Equilíbrio de adsorção**. [S.l: s.n.], 2014.

OLIVEIRA, T. V. de. "Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes em combustível diesel utilizando processos adsorptivos", p. 168, 2018. .

PEREIRA, F. A. V. **DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO DE DERIVADOS DO PETRÓLEO**. 2015. 242 f. 2015. DOI: 10.3923/ijss.2017.32.38. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3923/ijss.2016.1.8%0Ahttp://dx.doi.org/10.3923/ijss.2015.142.152>.

PETROBRÁS. **Óleo Diesel**. 2014. Disponível em: <https://br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-industrias/oleo-diesel-industria>.

PORTILHO, F. "Consumo verde, consumo sustentável e a ambientalização dos consumidores", **ANPPAS Indaiatuba**, p. 1–21, 2004. Disponível em: http://www.anppas.org.br/encontro_anual/encontro2/GT/GT05/f?tima_portilho.pdf.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. [S.l: s.n.], 1985. v. 4. SÃO PAULO, C. A. do E. de S. P. (CETESB). "Evolução do Teor de Enxofre no Óleo Diesel e na Gasolina – Legislação Brasileira Tabela", 2009. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content/uploads/sites/6/2013/12/evolucao_OD_GAS_OC.pdf.

SCHWANKE, A. J., LOPES, C. W. L., BERTELLA, F., *et al.* "Avaliação de diferentes materiais adsorventes aplicados à remoção de fenol acompanhado por cromatografia líquida de alta eficiência", p. 17–26, 2011. .

SEKHON, B. S., SANGHA, M. K. "Detergents — Zeolites and enzymes excel cleaning

- power", **Resonance**, v. 9, n. 8, p. 35–45, 2004. DOI: 10.1007/bf02837576. .
- SILVA, N. P. da. **Utilização de diferentes materiais como adsorventes na remoção de nitrogênio amoniacal**. 2015. 148 f. 2015.
- SILVA JUNIOR, P. F. da. **Remoção de Contaminantes Nitrogenados e Sulfurados de Cargas Modelo de Óleo Diesel : Estudo do Adsorvente**. 2007. 152 f. 2007.
- SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Analysis**. [S.l: s.n.], 2001.
- SUGANUMA, S., ARITA, K., NAKANO, F., *et al.* "Adsorption kinetics in removal of basic nitrogen-containing compounds from practical heavy oils by amorphous silica-alumina", **Fuel**, v. 266, n. December 2019, p. 117055, 2020. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117055. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117055>.
- TIAN, F., SUN, X., LIU, X., *et al.* "Effective adsorptive denitrogenation from model fuels over yttrium ion-exchanged Y zeolite", **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 2, p. 414–419, 2020. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.05.014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.05.014>.
- TRANSPORT POLICY. **BRAZIL: HEAVY-DUTY: EMISSIONS**. 2018a. Disponível em: <https://www.transportpolicy.net/standard/brazil-heavy-duty-emissions/>.
- TRANSPORT POLICY. **BRAZIL: LIGHT-DUTY: EMISSIONS**. 2018b. Disponível em: <https://www.transportpolicy.net/standard/brazil-light-duty-emissions/>.
- VIGNOLA, F. **APLICAÇÃO DE PROCESSOS ADSORTIVOS PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE EFLUENTES PETROQUÍMICOS SINTÉTICOS**. 2011. 136 f. 2011. DOI: 10.16194/j.cnki.31-1059/g4.2011.07.016.
- WANG, S. H., ZU, Y., QIN, Y. C., *et al.* "Fabrication of effective desulfurization species active sites in the CeY zeolites and the adsorption desulfurization mechanisms", **Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 48, n. 1, p. 52–62, 2020. DOI: 10.1016/s1872-5813(20)30003-7. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813\(20\)30003-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813(20)30003-7).
- XIN, H., KE, T. "Modification and characterization of NaY molecular sieve by Cr³⁺ and its adsorptive denitrogenation from model fuel", **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 24, p. 2143–2150, 2018. DOI: 10.1080/10916466.2016.1278450. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1278450>.
- YU, J., ZHU, Z., DING, Q., *et al.* "Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using cobalt and copper salen complexes encapsulated in NaY zeolite", **Catalysis Today**, v. 339, n. April 2019, p. 105–112, 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.05.053. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.053>.
- ZEN, B. P. "Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes", p. 111, 2016. .