

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE PROCESSO CONTÍNUO EM COLUNA DE
LEITO FIXO PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E
NITROGENADOS PRESENTES EM COMBUSTÍVEL DIESEL.**

MARIA JULIA ESSIA

UBERLÂNDIA

2023

MARIA JULIA ESSIA

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE PROCESSO CONTÍNUO EM COLUNA DE
LEITO FIXO PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS
PRESENTES EM COMBUSTÍVEL DIESEL.

**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

2023

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE PROCESSO CONTÍNUO EM COLUNA DE
LEITO FIXO PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS
PRESENTES EM COMBUSTÍVEL DIESEL.

MONOGRAFIA DA DISCIPLINA DE TRABALHO
DE CONCLUSÃO DE CURSO APRESENTADA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MEMBROS DA
BANCA EXAMINADORA:

UBERLÂNDIA, 30 DE JANEIRO DE 2023

Profa. Dra. Thamayne Valadares de Oliveira , FEQUI/UFU

Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior , FEQUI/UFU

M. Sc. Bruna Jeanne Soares Pacheco, FEQUI/UFU

RESUMO

Em um breve histórico sobre o consumo de petróleo e, mais especificamente, o consumo de óleo diesel, pode-se observar uma tendência de crescimento devido à urbanização e demanda de transportes. Ao passo que facilita a questão de logística, esse aumento de consumo está atrelado à poluição ambiental e prejuízos na saúde da população pela liberação de poluentes. Tendo em vista a solução deste problema, novas – e mais rigorosas – normas de legislação foram criadas e, para acompanhar as exigências, processos de remoção de contaminantes são empregados. Sendo os compostos de enxofre (S) e nitrogênio (N) os principais, a dessulfurização e a desnitração do combustível diesel são focos de melhorias. O principal processo é o hidrotratamento, que envolve a hidrogenação dos anéis aromáticos, pela intervenção deste nos contaminantes presentes nas frações de petróleo. Existem fatores que afetam a eficiência deste processo como temperatura, pressão, tecnologia e catalisador utilizado. Outros processos de acabamento (complementares ao hidrotratamento para alcançar o teor exigido) são utilizados, sendo a adsorção em colunas de leito fixo o foco principal deste trabalho. Neste processo físico de separação, são empregados adsorventes que se aderem a uma superfície ou interface, retendo outro material, chamado adsorvato, nas suas proximidades. A fim de prever o comportamento da adsorção, são utilizados os modelos de adsorção. Estudos mostram que este é um processo eficiente e que a escolha dos adsorventes é um fator importante quando analisado a viabilidade do processo, devido à necessidade de se atentar às características do hidrocarboneto a ser tratado, a temperatura e a pressão operacionais, eficiência do processo desejada, além do custo e a disponibilidade dos adsorventes seletivos. Nesta linha, existem oportunidades de emprego de novos materiais adsorventes para remoção de nitrogênio e enxofre em colunas de adsorção em leito fixo, como metais de transição de períodos específicos, como o período 4, estudado em um trabalho recente apresentado no artigo “Adsorptive desulfurization using period 4 transition metals oxide: A study of Lewis acid strength derived from the adsorbent ionic-covalent parameter”, que provou que a utilização destes é eficiente.

Palavras-Chave: Adsorção; Dessulfurização; Desnitração; Óleo Diesel.

ABSTRACT

In a brief history of oil consumption and, more specifically, the consumption of diesel oil, one can observe a growing trend due to urbanization and transport demand. While facilitating the logistical issue, this increase in consumption is linked to environmental fuel and damage to the population's health due to the release of pollutants. With a view to solving this problem, new – and more rigorous – legislation standards were created and, to follow the requirements, contaminant removal processes are employed. As sulfur (S) and nitrogen compounds are the main ones, desulphurization, and denitrogenation of diesel fuel are areas for improvement. The main process is hydrotreatment, which involves the hydrogenation of the aromatic rings, through their intervention in the contaminants present in the petroleum fractions. There are factors that resulted in the efficiency of this process such as temperature, pressure, technology, and catalyst used. Other finishing processes (complementary to hydrotreatment to reach the required content) are used, with adsorption in fixed bed columns being the main focus of this work. In this physical process of separation, adsorbents are employed that adhere to a surface or interface, retaining another material, called adsorbate, in its vicinity. In order to predict the adsorption behavior, adsorption models are used. Research shows that this is an efficient process and that the choice of adsorbents is an important factor when analyzing the viability of the process, due to the need to pay attention to the characteristics of the hydrocarbon to be treated, the operating temperature, and pressure, the desired process efficiency, in addition to the cost and availability of selective adsorbents. In this line, there are opportunities for the use of new adsorbent materials for nitrogen and sulfur removal in fixed bed adsorption columns, such as transition metals of specific periods, such as period 4, studied in a recent work presented in 2022, which proved that their use is efficient.

Keywords: Adsorption; Desulfurization; Denitrogenation; Diesel Oil.

Sumário

RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	5
1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	9
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 Quadro socioambiental	10
3.1.1 <i>Composição do óleo diesel</i>	11
3.1.2 <i>Consequências ambientais e motivos da despoluição</i>	11
3.1.3 <i>Legislação</i>	12
3.2 Petróleo, óleo diesel e contaminantes sulfurados e nitrogenados	15
3.2.1 <i>A indústria de petróleo</i>	15
3.2.1.1 <i>Composição do petróleo</i>	16
3.2.2 <i>Refino do petróleo: O óleo diesel</i>	16
3.2.2.1 <i>Contaminantes sulfurados</i>	18
3.2.2.2 <i>Contaminantes nitrogenados</i>	19
3.3 Processos de remoção de contaminantes	20
3.3.1 <i>Hidrotratamento</i>	20
3.3.1.1 <i>Hidrodessulfurização</i>	21
3.3.1.2 <i>Hidrodesnitrogenação</i>	22
3.3.2 <i>Processos de acabamento ou polimento</i>	24
3.3.2.1 <i>Teoria e modelos de adsorção em coluna de leito fixo</i>	24
3.3.2.1.1 <i>Modelo Bohart-Adams</i>	26
3.3.2.1.2 <i>Modelo de Thomas</i>	27
3.3.2.1.3 <i>Modelo Yoon-Nelson</i>	27
3.3.2.2 <i>Dessulfurização</i>	28
3.3.2.3 <i>Desnitrogenação</i>	28

3.3.2.4	Adsorventes seletivos para a dessulfurização e desnitração em coluna de leito fixo.....	29
3.3.2.4.1	<i>Estudo de caso recente</i>	30
4	CONCLUSÃO.....	33
5	BIBLIOGRAFIA.....	35

1 INTRODUÇÃO

O óleo diesel, produto derivado do petróleo, tem sido cada vez mais utilizado devido ao aumento da urbanização e necessidade de transporte de pessoas e materiais. A presença de compostos sulfurados e nitrogenados em combustíveis fósseis, como o óleo diesel, é um problema ambiental e de saúde pública que vem sendo objeto de atenção crescente devido às suas contribuições para a poluição do ar e para a saúde humana (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 1998).

A remoção do enxofre e do nitrogênio presentes no diesel é fundamental para atender às normas de qualidade que estão cada vez mais rígidas e para minimizar os impactos negativos desses compostos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 1998).

Uma das técnicas mais utilizadas para remover estes compostos é a adsorção em processo contínuo em coluna de leito fixo, processo de separação baseado na adesão de um adsorvente seletivo à superfície do enxofre ou do nitrogênio presente no diesel. A remoção do enxofre ou do nitrogênio é realizada por meio da regeneração do adsorvente, que é o processo pelo qual o enxofre ou o nitrogênio adsorvido é liberado do adsorvente (STANISLAUS et al., 2010).

A escolha do adsorvente seletivo adequado para a dessulfurização ou para a desnitração em coluna de leito fixo é um fator importante que deve ser considerado, uma vez que o desempenho do processo depende da capacidade de adsorção do enxofre ou do nitrogênio pelo adsorvente selecionado. Alguns dos adsorventes mais utilizados na dessulfurização e na desnitração em coluna de leito fixo são o carvão ativado, as zeólitas, alumina e argila ativada (SOUZA, 2014).

Em busca de alcançar as normas da legislação e uma melhoria na qualidade do óleo diesel, diversos estudos têm sido realizados buscando melhorar o processo adsorptivo com a utilização de novos adsorventes (REZAEI e WEBLEY, 2009). Dessa forma torna-se necessário revisar a literatura e buscar novos trabalhos, que estão sendo desenvolvidos observando questões econômicas e ambientais.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho de conclusão de curso (TCC) é apresentar uma revisão bibliográfica sobre a utilização de processos de adsorção para remoção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel.

2.1. Objetivos específicos

Além disso, serão abordados tópicos mais detalhados que envolvem:

- Contexto socioambiental atual;
- A utilização e origem do óleo diesel e seus principais contaminantes;
- Processos de remoção empregados, com foco na adsorção;
- A seletividade de adsorventes;
- Apresentar novos trabalhos ou tendências relacionadas a utilização de adsorventes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Quadro socioambiental

Em virtude das crescentes taxas de urbanização e crescimento econômico, vistos nos últimos anos, é notável o aumento da frota de veículos para atender a população quanto ao transporte de pessoas e cargas, o que, conseqüentemente, gera um aumento das emissões atmosféricas veiculares.

De acordo com a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), na pesquisa “O caminho da descarbonização do setor automotivo no Brasil”, mesmo limitado aos utilitários com aplicações nos setores rodoviário e industrial, o óleo diesel é o combustível mais consumido no país, correspondendo a 44% do total em 2019, e contribuindo para o funcionamento de carros, ônibus, caminhões, máquinas e geradores. Isso sem contar as embarcações que também fazem uso desse combustível.

Ainda segundo a ANFAVEA, o Brasil é o quarto país no ranking de vendas de veículos pesados, o que resultou, em 2020, em uma frota de, aproximadamente, 2 milhões de unidades que rodavam diariamente pelas estradas brasileiras e, principalmente, nas grandes cidades do país.

Entre os motivos para a escolha do óleo diesel como combustível para estes fins, podem ser citados a natural lubrificação de motores durante seu funcionamento, aumentando a vida útil dos equipamentos e reduzindo custos de manutenção.

Além disso, a comparação atual à gasolina ou ao etanol também traz vantagens em relação a eficiência e valores no consumo. Conforme dados relatados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), no Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 2022 (documento que consolida os dados referentes ao desempenho da indústria do petróleo, gás natural e biocombustíveis e do sistema de abastecimento nacionais no período 2012-2021), o volume de venda de óleo diesel em 2021, pelas distribuidoras, é considerado o mais alto dos últimos anos, totalizando mais de 62 mil metros cúbicos, em vista de que o preço médio do litro do óleo diesel ao consumidor foi de R\$4,56, enquanto o da gasolina foi R\$5,78 e etanol R\$4,33.

Entretanto, apesar das considerações apontadas acima, as conseqüências das emissões atmosféricas podem ser deduzidas até mesmo pela fumaça liberada pelo escapamento dos veículos na queima do óleo diesel: possíveis problemas ambientais e na saúde da população. Este fator tem encadeado a busca pela melhoria da qualidade dos combustíveis, tecnologia dos

veículos e soluções de mobilidade urbana, a fim de tornar a qualidade do ar compatível com a proteção da saúde da população exposta pelas emissões (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 1998).

3.1.1 Composição do óleo diesel

O óleo diesel é um derivado direto do petróleo (produto mais abundante), sendo obtido a partir do seu refino. A composição principal deste combustível fóssil são hidrocarbonetos, mas também são encontradas parcelas de compostos orgânicos com nitrogênio, oxigênio e enxofre. A queima de combustíveis fósseis emite gases contendo carbono na atmosfera, mas também pode emitir compostos nitrogenados e sulfurados (COLVILE, HUTCHINSON, *et al.*, 2002), já que acontece de forma incompleta quando utilizados em máquinas térmicas e veículos automotores.

As emissões são compostas de gases como óxidos de carbono (CO e CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC), óxidos de enxofre (SO_x – com concentração que varia entre 0,1 e 0,5% em massa, é considerado o principal contaminante do óleo diesel (CASTRO DANTAS *et al.*, 2014)), material particulado (MP), entre outras substâncias, que podem ser divididas em poluentes primários e secundários, sendo os primários emitidos diretamente pelas fontes emissoras e os secundários formados a partir dos gases liberados (LOUREIRO, 2005).

3.1.2 Consequências ambientais e motivos da despoluição

Alguns destes compostos emitidos tem emissão regulamentada, já que representam prejuízo ao meio ambiente (efeitos na atmosfera e nos corpos hídricos) e saúde da população, como é o caso dos hidrocarbonetos, os óxidos de carbono e os óxidos enxofre (BRAUN *et al.*, 2003). Como exemplo, podemos citar SO_x e NO_x como maiores causadores de chuva ácida (prejudicando o desenvolvimento de plantas e animais), além de que, quando em corpos hídricos, tem efeito negativo na disponibilidade de oxigênio para a respiração – já que reagem com ele – fator que pode causar doenças respiratórias e cardíacas.

Como se não bastasse, a qualidade do diesel tem efeito direto na vida útil dos equipamentos e, quanto menor a eficiência, maior a emissão dos compostos. Quanto mais enxofre, mais ácido sulfúrico e, conseqüentemente, maior corrosão de partes metálicas do motor diesel (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2012).

Estudos são realizados, há muito tempo, com o objetivo de diminuir os níveis de poluição, que vão desde o desenvolvimento de novas tecnologias ao aumento da rigidez na legislação, o que tem refletido em melhoria nos processos de remoção de contaminantes utilizadas pelas refinarias (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 1998).

3.1.3 Legislação

Instituído a partir da Resolução Conama nº 18, de 6 de maio de 1986, o PROCONVE (Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores) tem como objetivos incentivar a redução dos níveis de emissão de poluentes por veículos automotores para atender os Padrões de Qualidade do Ar, criar programas de inspeção e manutenção para veículos e promover a conscientização sobre a poluição do ar por veículos automotores e melhoria das características técnicas dos combustíveis.

Apoiado pela Lei 8.723, de 28 de outubro de 1993, o PROCONVE passou por fases diferentes de implementação, regulando os limites de emissões. A implementação acontece em relação as classes L e P, onde a classe L regulariza limites para veículos leves, e a classe P regulariza limites para veículos pesados. Como resultados, obtiveram, por exemplo, redução da emissão média de monóxido de carbono (CO) para veículos leves de 54g/km para 0,4 g/km. Ademais, em 2002 iniciou-se o Promot, programa de controle das emissões das motocicletas e veículos similares.

Em 2018, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), outorga da gestão do PROCONVE, publicou Resoluções 490 e 492, que trazem as novas fases do PROCONVE para serem implementadas a partir de 2022. Em resumo, a nova fase L7-L8 traz informações sobre vapores de combustíveis que se perdem na atmosfera, enquanto a fase P8 traz informações sobre a emissão dos óxidos de nitrogênio.

Sobre os avanços já obtidos pelo PROCONVE em relação aos limites de S e N, as Tabelas 1,2 e 3 representam as alterações em ordem cronológica. Nas Tabelas, nota-se uma redução significativa dos limites de teores, conforme a evolução das etapas de regulamentação.

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 10.000	B 5.000	D 10.000	
23.03.1996	Portaria DNC nº 9	A 10.000	B 5.000	C 3.000	D 10.000
04.08.1997	Portaria DNC nº 32	A 10.000	B 5.000	C 3.000	D 2.000
27.12.2001	Portaria ANP nº 310	Metropolitano 2.000	Interior 3.500		
22.03.2005	Portaria ANP nº 310 (Resolução ANP nº12)	S500 500	Metropolitano 2.000	Interior 3.500	
17.07.2006	Resolução ANP nº15	Metropolitano 500	Interior 2.000		
16.10.2007	Resolução ANP nº 32	50 (Fase P6 – S50)			
24.12.2008	Resolução ANP nº 15 (Resolução ANP nº 41)	Metropolitano 500	Interior 1800		
14.10.2009	Resolução ANP nº 31	10 (Fase P7-S10)			
16.12.2009	Resolução ANP nº 42	Óleo diesel A/B S50 50	Óleo diesel A/B S50 500	Óleo diesel A/B S1800 1800	
23.12.2013	Resolução ANP nº 50	A S10 10	B S10 10	A S500 500	B S500 500

Fonte: Adaptado de (CETESB, 2009).

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: SILVEIRA, Matheus Martins da. Avaliação teórica da adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes em combustível diesel utilizando zeólitas. 2020.

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)

Além disso, o diesel segue especificações regulamentadas pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), que fiscaliza a composição dos combustíveis (NOTA..., 2021) de acordo com Resolução ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013. Os dados sobre a qualidade do óleo diesel veicular comercializado em território nacional podem ser consultados no Painel Dinâmico da Qualidade da Produção de Óleo Diesel, publicado pela ANP em outubro de 2022.

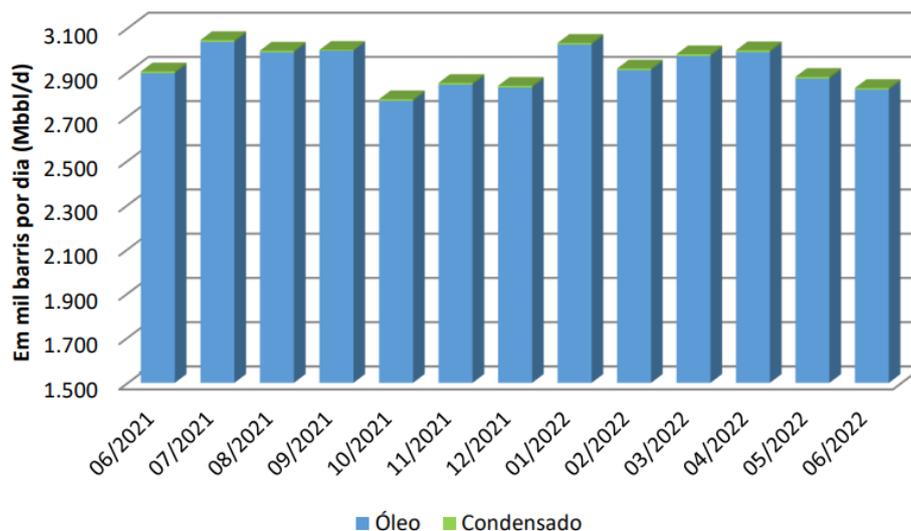
3.2 Petróleo, óleo diesel e contaminantes sulfurados e nitrogenados

3.2.1 A indústria de petróleo

Em um contexto histórico, apesar do petróleo ter sido utilizado, num primeiro momento, para a fabricação de querosene para iluminação, a indústria nacional do petróleo teve início, apenas em 1939, com a perfuração do poço DNPM-163, em Lobato-BA, sob a jurisdição do recém-criado Conselho Nacional de Petróleo – CNP, o que definiu a entrada definitiva do Estado nas questões ligadas ao petróleo; e a estrutura de exploração/distribuição, por sua vez, foi desenvolvida em 1953, com a criação da PETROBRAS (FIESC:..., 2014). Desde então, os números em produção de petróleo vêm subindo, sendo, ultimamente, a PETROBRAS a operadora responsável por aproximadamente 94% da produção de petróleo e gás natural brasileira, como demonstrado no Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural de julho de 2022.

Segundo o anuário Panorama Internacional, da ANP, que retrata o desempenho da indústria mundial de petróleo e gás natural, em 2021 o Brasil se situou na 9ª posição em volume de petróleo produzido no mundo. Neste ano, como pode ser observado na Figura 1, a produção média anual de petróleo ficou em 2,905 milhões de barris/dia, valor 1,18% abaixo do recorde que foi observado no ano de 2020, quando atingiu 2,940 milhões de barris/dia.

Figura 1 – Histórico de produção de petróleo (Mbbbl/d)



Fonte: ENCARTE DE CONSOLIDAÇÃO DA PRODUÇÃO 2021: Boletim da produção de petróleo e gás natural

3.2.1.1 *Composição do petróleo*

O petróleo é um combustível fóssil utilizado para produção de compostos energéticos e não energéticos, e tem em sua composição hidrocarbonetos e elementos como o nitrogênio, oxigênio, enxofre e compostos organometálicos, que serão tratados como contaminantes (FARAH, 2015).

Estes considerados contaminantes precisam ser removidos para não prejudicar o processamento e a formação eficaz dos derivados do petróleo. Entre os inconvenientes desenvolvidos pelos contaminantes estão: corrosão de materiais, contaminação de catalisadores e geração de poluentes.

Sabe-se que dentre os contaminantes mais representativos, os sulfurados e nitrogenados são os principais (OLIVEIRA, 2018). O crescente uso de gasolina e óleo diesel nas cidades contribuem para o aumento dos níveis de poluição a partir dos gases: monóxido e dióxido de carbono (CO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2) e derivados de hidrocarbonetos (HC) (WEN et al., 2010).

Os produtos e frações resultantes do refino do petróleo dependem da quantidade de carbonos que formam as moléculas, influenciando diretamente nas propriedades do produto obtido: quanto maior a cadeia de carbonos, mais pesado o derivado.

3.2.2 *Refino do petróleo: O óleo diesel*

A partir do refino do petróleo, são obtidos os seus derivados (produtos de interesse comercial), sendo os principais: gás de petróleo (e liquefeito), nafta, gasolina, querosene e o óleo diesel (FARAH, 2015).

Através de oleodutos e navios, o petróleo chega até as refinarias onde será processado. As operações iniciam com separação, mas o fluxo completo depende das propriedades da matéria prima e dos derivados desejados (MARIANO, 2001), tendo como objetivo principal a obtenção dos produtos de maior valor comercial com menor custo de operação possível.

Considerando as diferentes densidades do petróleo, medidas pelo grau API (determinado pela relação entre densidades do petróleo e da água a uma temperatura de 60 graus Fahrenheit), pode-se encontrar diferentes tipos de petróleo que são estrategicamente utilizados para atender as demandas de derivados específicos. São classificados como (MELLO, 2007):

- Leve: API > 31,1. Constituem compostos com ponto de ebulição mais baixo e de alto interesse, como combustíveis, GLP e naftas. No Brasil, como referência, temos o petróleo que está sob a Camada Pré-sal.
- Médio: API entre 22,3 e 31,1. Utilizados para óleo diesel e querosene.
- Pesado: API < 22,3. É necessário maior esforço para obtenção de derivados de maior valor agregado, portanto, representam menor interesse sendo utilizados para asfaltos, por exemplo.
- Extrapesado: API < 10,0. Petróleo mais denso que a água.

O óleo diesel é um combustível fóssil originado pela destilação do petróleo – processo industrial que separa os componentes do petróleo bruto em diferentes frações, com base em suas diferentes temperaturas de ebulição (SPEIGHT, 2014) – e é composto basicamente por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos (PETROBRAS: refino, 2021).

A partir do Manual de Diesel, divulgado pela PETROBRAS, sabe-se que o óleo diesel relacionado a adição de biodiesel classifica-se em A e B, sendo o A produzido sem adição de biodiesel a partir de processos de refino de petróleo e processamento de gás natural; e o B obtido quando se adiciona biodiesel ao óleo diesel A (adição realizada de acordo com a legislação vigente). Quando relacionado com o uso, o óleo diesel classifica-se em quatro tipos: S10 (uso rodoviário) produto com um máximo de 10 mg/kg de enxofre total; S500 - produto com um máximo de 500 mg/kg de enxofre total; S1800 (uso não rodoviário) - com teor máximo de 1800 mg/kg de enxofre, para uso em geração de energia (usinas termelétricas), transporte ferroviário e mineração a céu aberto; e óleo diesel marítimo para embarcações.

Disponibilizado pela Petrobras em 2013, o óleo Diesel S-10 foi desenvolvido para nova geração de motores diesel, projetados para emitirem uma quantidade mais baixa de teores de material particulado e NOx do que a geração anterior: “Além do baixo teor de enxofre, esse combustível tem alto número de cetano (medida para qualidade de combustão, 48 no mínimo), uma faixa estreita de variação da massa específica (820 a 850 kg/m³) e uma curva de destilação com a temperatura dos 95% evaporados de no máximo 370°C” (PETROBRAS: manual de óleo diesel: Informações técnicas, 2021).

Dentre os componentes do óleo diesel, pode-se destacar os hidrocarbonetos olefínicos, parafínicos e aromáticos, sendo este último a classe de compostos que apresenta pior ignição (FARAH, 2015) pela estabilidade em altas temperaturas – o que não é desejável. Há ainda os hidrocarbonetos naftênicos, mas estes não tem impacto significativo na qualidade do produto final (isso ocorre porque os hidrocarbonetos naftênicos tendem a ter pontos de ebulição

mais elevados e são menos voláteis em comparação com os hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo).

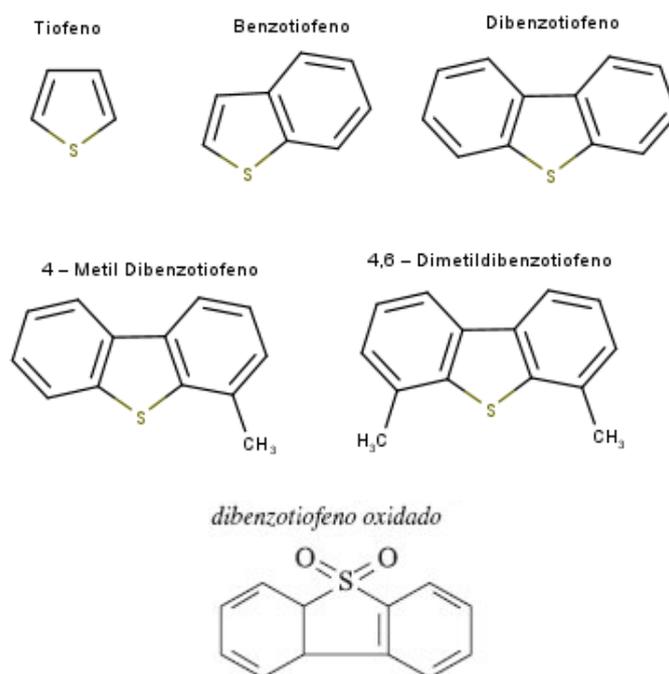
Como mencionado, ocorrem ainda no óleo diesel compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, sendo que alguns destes possuem um heteroátomo de N e S em cadeias cíclicas e aromáticas, e por isso, são de difícil remoção. Estes compostos que contém heteroátomos de nitrogênio e de enxofre, presente no óleo diesel, são prejudiciais à estabilidade dos combustíveis durante o tempo de estocagem.

3.2.2.1 Contaminantes sulfurados

O enxofre é um dos contaminantes mais abundantes do petróleo, por estar presente nos solos sedimentares de origem, e pode ser encontrado em diferentes formas, sejam em cadeias simples ou complexas: de enxofre elementar até sulfetos e anéis (FARAH, 2015). Alguns exemplos de compostos sulfurados podem ser observados na Figura 2.

Sabe-se que quanto menor a quantidade de enxofre no petróleo, melhor sua qualidade: segundo o informativo “PETRÓLEO: QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICAS, PREÇOS E MERCADOS”, da FGV Energia, óleos com baixo teor de enxofre são mais valorizados, já que os mais contaminados necessitam de maior esforço de refino.

Figura 2 – Compostos Sulfurados



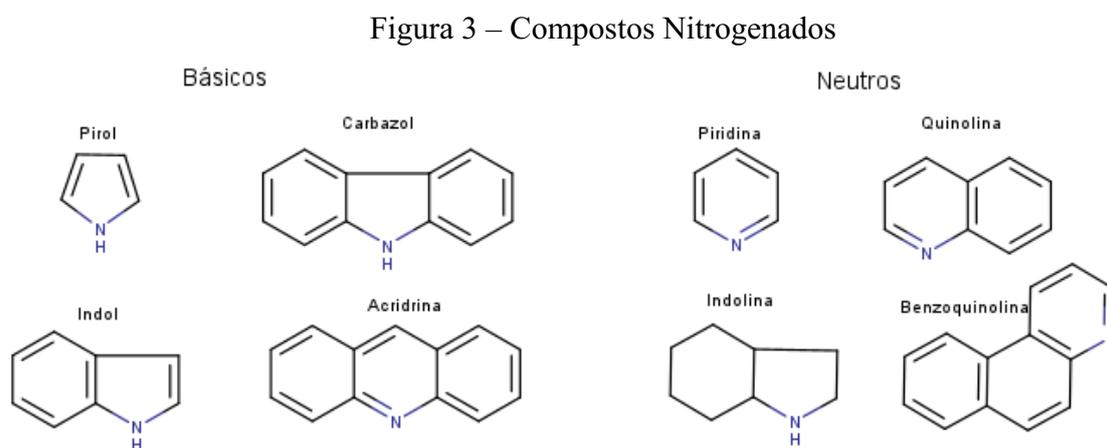
A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) tem como ação incentivar a redução do teor de enxofre do óleo diesel utilizado no Brasil – já que os compostos sulfurados podem causar corrosão e, conseqüentemente, contribuir para o aumento da emissão de gases particulados (dióxido de enxofre [SO₂], por exemplo).

É importante ressaltar que os compostos sulfurados, inicialmente, são apontados como sulfeto de hidrogênio (H₂S) que, assim com o enxofre elementar, quando acumulados, tem relação com corrosões de produtos, toxidade, mau cheiro e redução de oxigênio em corpos d'água: por combustão foram SO₂ e SO₃ e quando reagem com água formam H₂SO₃ e H₂SO₄ (FARAH, 2015).

Cada técnica de dessulfurização apresenta vantagens e desvantagens, e a escolha da técnica adequada depende do tipo de hidrocarboneto, da concentração de enxofre e de outros fatores, como a disponibilidade de hidrogênio e de oxigênio e a disponibilidade de energia elétrica.

3.2.2.2 Contaminantes nitrogenados

Quando analisada a presença do nitrogênio no petróleo, é clara a predominância de compostos em forma orgânica. Estes compostos podem se apresentar como básicos e neutros, como nos exemplos inseridos na Figura 3.



Em relação a influência na qualidade dos derivados do petróleo, segundo o informativo “PETRÓLEO: QUALIDADE FÍSICO-QUÍMICAS, PREÇOS E MERCADOS”, da FGV Energia, o nitrogênio reflete em alterações sob condições de estocagem, podendo alterar a estabilidade dos combustíveis e causando problemas aos motores devido a polimerização e oxidação.

Caso ocorra hidrocraqueamento, este nitrogênio presente reage com hidrogênio proveniente da hidrólise, formando a amônia (NH_3) (FARAH, 2015) e, em caso de combustão incompleta, formação de Nox – que contribui para chuva ácida.

3.3 Processos de remoção de contaminantes

3.3.1 Hidrotratamento

Para se obter os produtos de uma refinaria de petróleo e remover ou transformar contaminantes, podem ser empregados os processos de refino relacionados a: separação (ex.: destilação e desaromatização), conversão (craqueamento catalítico fluidizado e reforma catalítica) e tratamentos (hidrotratamento) (FARAH, 2015).

Ainda no âmbito dos processos de remoção de impurezas, hidrotratamento catalítico (HDT) é um dos processos mais importantes na indústria de refino de petróleo do ponto de vista técnico, econômico e ambiental. O processo HDT é utilizado há mais de 70 anos para reduzir o teor de compostos poluentes (enxofre, nitrogênio e a.) em combustíveis fósseis e cumprir as normas legais aplicáveis de emissão de gases (MEDEROS et.al., 2005).

Com origem na Europa no período anterior à Segunda Guerra Mundial, o HDT foi desenvolvido originalmente para tratamento dos produtos da gaseificação do carvão. Com a construção das primeiras unidades de reforma catalítica para produção de gasolina, no final de década de 1940, houve um aumento na oferta de hidrogênio, viabilizando o investimento em unidades de hidrorrefino e em pesquisa para desenvolvimento do processo (KRAUSE, 2011).

O HDT é frequentemente realizado após os outros dois processos mencionados, de separação e conversão (FARAH, 2015). É um processo realizado por meio da hidrogenação dos anéis aromáticos, se baseando nas reações entre ele e os contaminantes presentes nas frações de petróleo. O hidrotratamento, sendo uma reação química, é influenciado por fatores que afetam sua eficiência: temperatura e pressão (é necessário que sejam altas), tecnologia e catalisador utilizado (geralmente, metálicos e formados por elementos dos grupos 6 - Mo e W-, 9 e 10 - Ni e Co) (OLIVEIRA, 2018). Estão constantemente em desenvolvimento novos catalisadores e diferentes tecnologias de reatores, para garantir melhorias no processo (KIM et al., 2006).

Considera-se a denominação HDT quando realizado o processo para múltiplas remoções, mas pode-se especificar as aplicações de acordo com condições operacionais e o tipo de catalisador, como a seguir (FARAH, 2015).

1. hidrodessulfurização (HDS): realizado para remoção de compostos sulfurados

2. hidrodesnitrogenação (HDN): realizado para remoção de compostos nitrogenados
3. hidrodesoxigenação (HDO): realizado para remoção de compostos oxigenados
4. hidrodesaromatização (HDA): para saturação de compostos orgânicos olefinicos e aromáticos.

Neste trabalho, o foco será dado na abordagem das reações de HDS e HDN que convertem os heteroátomos para moléculas de H_2S e NH_3 em forma gasosa (dissolvidos).

3.3.1.1 Hidrodessulfurização

Com o objetivo de reduzir o teor de enxofre dos combustíveis aos níveis pré-estabelecidos, as refinarias realizam, principalmente, o processo de hidrodessulfurização (HDS) (KIM et al., 2006). Como mencionado no tópico anterior, o enxofre é encontrado no diesel sob a forma de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, polissulfetos e tiofenos.

O processo de HDS acontece em altas temperaturas, que podem variar entre 320 e 380°C, e alta pressão, variando entre 3 e 7 MPa (OBESO-ESTRELLA et al., 2018).

Este processo é catalítico e realizado a partir do aquecimento e alimentação do óleo à unidade de hidrodessulfurização, que é composta por uma série de reatores químicos, que são interligados por tubulações e equipamentos de controle (TANAKA, 2018). O combustível é aquecido e misturado com um catalisador, material químico que acelera a reação química. Em seguida, o combustível é pressurizado e misturado com uma corrente de hidrogênio gasoso (que também é aquecido e pressurizado antes de ser adicionado ao combustível), e a mistura é introduzida na unidade de hidrodessulfurização através de um compressor.

A reação química que ocorre durante a hidrodessulfurização é a seguinte: os compostos sulfurados presentes no combustível reagem com o hidrogênio e, conseqüentemente ocorre a conversão do enxofre em ácido sulfúrico (H_2S) e formação de água, removendo os heteroátomos sulfurados indesejados e, na parte aromática das moléculas, realizam a saturação. (JIANG et al., 2015)

Basicamente, para a formação do ácido sulfídrico, ao utilizar catalisadores a ligação entre C e S é quebrada e o S se liga ao H. Existem vários tipos de catalisadores utilizados na hidrodessulfurização, como os catalisadores do tipo Co-Mo/ Al_2O_3 ou Ni-Mo/ Al_2O_3 (BRAGGIO, 2015).

A hidrodessulfurização possui algumas desvantagens. Uma desvantagem da hidrodessulfurização é que o catalisador de hidrogênio é um material caro e pode ser danificado

pelo calor e pelas impurezas presentes no hidrocarboneto. Outra desvantagem da hidrodessulfurização é que o processo gera resíduos, como o dióxido de enxofre (SO_2) e o óxido de enxofre (SO_3), que precisam ser tratados adequadamente para evitar a poluição ambiental.

3.3.1.2 Hidrodesnitrogenação

Segundo o artigo "Hydrotreating of fuels: a review" (MOKHTARI et al., 2010), a hidrodesnitrogenação é uma técnica amplamente utilizada na indústria de petróleo e gás, pois permite remover a maior parte dos compostos nitrogenados presentes nos combustíveis fósseis, produzindo assim combustíveis mais limpos e que atendam às crescentes exigências de qualidade e às regulamentações ambientais cada vez mais rígidas.

De acordo com o livro "Petroleum Refining: Technology and Economics" (SPEIGHT, 2014), a hidrodesnitrogenação é um processo que envolve a adição de hidrogênio ao combustível, a fim de promover a reação química entre os compostos nitrogenados e o hidrogênio, produzindo assim hidrocarbonetos mais simples e menos poluentes. O processo é realizado em uma unidade de hidrodesnitrogenação, que é composta por reatores químicos e equipamentos de controle.

O combustível é aquecido a uma temperatura de cerca de 300 a 500 °C e pressurizado a cerca de 3 MPa, antes de ser introduzido na unidade de hidrodesnitrogenação. O hidrogênio gasoso também é aquecido e pressurizado antes de ser adicionado ao combustível. Dentre os catalisadores utilizados, os mais comuns são os catalisadores de Co-Mo/ Al_2O_3 ou Ni-Mo/ Al_2O_3 .

A reação química que ocorre durante a hidrodesnitrogenação é a seguinte, de acordo com o livro "Chemical Processes in the Petroleum Industry" (MEISL et al., 2015): os compostos nitrogenados presentes no combustível reagem com o hidrogênio, formando hidrocarbonetos mais simples e água. A reação química é exotérmica, ou seja, libera calor.

Apesar de ocorrer em temperaturas e pressões geralmente semelhantes às utilizadas na HDS, a HDN costuma ser realizada a pressões e temperaturas mais elevadas (a pressão é importante para aumentar a solubilidade do hidrogênio e promover uma interação adequada entre o hidrogênio e os compostos nitrogenados presentes no combustível. Uma pressão mais alta ajuda a melhorar a eficiência da reação e a obter uma remoção mais eficaz do nitrogênio) e demanda um maior consumo de hidrogênio. Isso se deve a ruptura das ligações N – C, que só acontece após o anel heteroaromático estar totalmente saturado. Para isso, é realizada uma etapa anterior de hidrodesaromatização, já que os compostos aromáticos podem interferir no

funcionamento do catalisador utilizado na HDN (SPEIGHT, 2014) e podem reagir com o nitrogênio, formando compostos de nitrogênio-aromáticos, que são mais difíceis de serem removidos pelo processo de hidrodessulfurização. Isso garante que o catalisador utilizado na hidrodessulfurização funcione de forma mais eficiente e que os compostos aromáticos contendo nitrogênio não sejam formados. Além disso, foi concluído no artigo "Hydrodesulfurization and hydrocracking of fuels: a review" (NYGAARD et al., 2012) que a hidrodessulfurização também é importante para remover compostos poluentes, como os benzenos, toluenos e xilenos, que são considerados cancerígenos e prejudiciais à saúde humana. Por outro lado, tais fatores tornam a hidrodessulfurização um processo lento, pela quantidade de etapas envolvidas e de custo alto, quando realizado (LAREDO et al., 2013).

É necessário considerar, também, que a presença de compostos nitrogenados no combustível pode afetar negativamente a eficiência do processo de hidrodessulfurização. Sendo assim, os processos de HDN e HDA, citados anteriormente, influenciam na eficiência da HDS (OLIVEIRA, 2018). Inclusive, o artigo "Hydrotreating of fuels: a review" (MOKHTARI et al., 2010) também destaca que os compostos nitrogenados podem reagir com o hidrogênio, formando compostos de nitrogênio-hidrogênio, que são menos eficientes na remoção de enxofre.

Em "Petroleum Refining: Technology and Economics" (SPEIGHT, 2014) tem-se a informação de que é realizada primeiro a hidrodessulfurização e depois a hidrodessulfurização, pois os compostos nitrogenados podem interferir no funcionamento do catalisador utilizado na hidrodessulfurização. Os compostos nitrogenados e os compostos sulfurados refratários tendem a se instalar nos mesmos sítios catalíticos ativos, então realizar a HDN antes da HDS é benéfica para a eficiência dos dois processos, resultando em uma baixa concentração de enxofre nos combustíveis (LAREDO et al., 2013). Estes compostos nitrogenados presentes no combustível podem se adsorver sobre o catalisador (diminuindo sua eficiência e aumentando o consumo de hidrogênio) e podem reagir com o enxofre, formando compostos de nitrogênio-enxofre, que são mais difíceis de serem removidos pelo processo de hidrodessulfurização.

Portanto, é importante realizar primeiro a hidrodessulfurização para remover a maior parte dos compostos nitrogenados presentes no combustível, antes de iniciar o processo de hidrodessulfurização. Isso garante que o catalisador utilizado na hidrodessulfurização funcione de forma mais eficiente e que os compostos de nitrogênio-enxofre não sejam formados.

3.3.2 *Processos de acabamento ou polimento*

Atualmente, os processos de purificação do óleo diesel vêm sendo melhorados, a fim de que o combustível esteja cada vez mais adequado as legislações ambientais, que tendem a ficar cada vez mais rígidas.

Para remoção dos contaminantes (compostos sulfurados e nitrogenados) é aplicado em derivados de petróleo o processo de HDT. Porém, este ainda é um processo que precisa ser complementado para que se atinja as especificações obrigatórias relacionadas aos combustíveis. A partir desta demanda, a adsorção é um processo que vem sendo empregado como acabamento ou polimento final, sendo realizado com o uso de adsorventes e, em alguns casos, metais de transição na estrutura do sólido para reforço (PEREIRA, 2015).

A adsorção física, por exemplo, leva vantagem para a dessulfurização, por acontecer sem a necessidade de hidrogênio e em condições ambientes. Considerando tudo o que se deve remover do diesel (nitrogênio, enxofre, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e derivados, etc), a adsorção física quando realizada como pré-tratamento ao HDS, contribui na eficiência e economia do processo (STANISLAUS et al., 2010), resultando em taxas de reação mais rápidas – pela remoção dos compostos que competem pelos sítios ativos na superfície de catalizadores (KIM et al., 2006).

Inclusive, este é um dos motivos da relevância de uma boa escolha de adsorvente: que adsorva seletivamente alguns compostos, tornando o processo mais eficiente e originando um óleo de qualidade. Os principais adsorventes estudados e aplicados são: carvão ativado, alumina ativada, estruturas metal-orgânicas, líquidos iônicos e zeólitas sintéticas.

3.3.2.1 *Teoria e modelos de adsorção em coluna de leito fixo*

A adsorção é um processo físico que ocorre quando um gás ou um líquido adere à superfície de um sólido ou outro líquido. Esse fenômeno é amplamente utilizado na indústria, na medicina e na tecnologia, sendo capaz de remover contaminantes, purificar gases e até mesmo armazenar energia.

É um processo eficiente e de custo relativamente baixo, mas é importante considerar alguns fatores, como a estabilidade do adsorvente, a capacidade de regeneração e a compatibilidade com os materiais circundantes, para garantir o ótimo funcionamento do processo. Apesar de já termos avanços significativos nessa área, ainda há muito o que explorar e muito o que pode ser feito para melhorar este processo. No Brasil, pesquisadores e

especialistas estão sempre buscando formas de aperfeiçoar e aumentar a eficiência dessa técnica.

As colunas de adsorção de leito fixo são equipamentos que consistem em uma coluna vertical preenchida com o adsorvente. O hidrocarboneto é introduzido na parte superior da coluna e é permitido passar lentamente pelo leito de adsorvente.

A teoria e os modelos de adsorção em coluna de leito fixo são amplamente utilizados na indústria para a purificação de óleo diesel, combustível fóssil largamente utilizado em veículos automotores. O óleo diesel é um combustível de alta qualidade, mas pode conter impurezas que podem prejudicar o seu desempenho e aumentar os níveis de poluição.

Adsorção é um processo físico de separação em que um material, chamado adsorvente, se adere a uma superfície ou interface, retendo outro material, chamado adsorvato, nas suas proximidades (MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, 1957). Esse processo ocorre devido às forças intermoleculares presentes entre o adsorvente e o adsorvato.

A capacidade de adsorção de um material pode ser medida através de parâmetros como a área superficial, a porosidade e a capacidade de adsorção máxima. O material mais comumente utilizado como adsorvente na indústria petrolífera é o carvão ativado, devido à sua alta área superficial e porosidade. No entanto, outros materiais também são utilizados, como as zeólitas, os polímeros e os metal-orgânicos.

A adsorção é um processo reversível, ou seja, o adsorvato pode ser liberado do adsorvente mediante a aplicação de uma força externa, como a variação da temperatura ou da pressão (VIGNOLA, 2011). Dessa forma, é possível utilizar o mesmo material como adsorvente várias vezes, ao longo de vários ciclos de adsorção e dessorção.

Existem diversas técnicas de adsorção, como a adsorção física, a adsorção química, a adsorção por troca iônica, a adsorção por ligação direta e a adsorção por ligação indireta. Cada técnica é adequada para remover determinados tipos de impurezas e para atender a diferentes condições operacionais.

- A adsorção física é um processo em que as forças intermoleculares presentes entre o adsorvente e o adsorvato são de natureza van der Waals. Nesse processo, o adsorvato é retido nas proximidades do adsorvente devido às forças de atração e repulsão entre as partículas. A adsorção física pode ser dividida em duas categorias: a adsorção por condensação, em que o adsorvato é retido no interior dos poros do adsorvente, e a adsorção por adsorção superficial, em que o adsorvato é retido na superfície do adsorvente.

- A adsorção química é um processo em que há ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato. Nesse processo, ocorre uma reação química entre os compostos, resultando em uma ligação mais forte. A adsorção química pode ser dividida em duas categorias: a adsorção por ligação direta, em que há formação de ligações covalentes entre o adsorvente e o adsorvato, e a adsorção por ligação indireta, em que há formação de ligações iônicas ou por pontes de hidrogênio.
- A adsorção por troca iônica é um processo em que os íons presentes no adsorvato são trocados por íons do adsorvente. Nesse processo, ocorre a substituição de um íon por outro, resultando na retenção do adsorvato pelo adsorvente. A adsorção por troca iônica é amplamente utilizada na purificação e separação de gases e líquidos, sendo um processo eficaz para remover íons metálicos, íons amônio e outros tipos de íons.

Os modelos de adsorção em coluna de leito fixo (soluções analíticas sobre a etapa limitante na transferência de massa, para facilitar a resolução do modelo e diminuir a complexidade na equação) são utilizados para prever e quantificar o comportamento da adsorção em função das condições operacionais, como a concentração da impureza no óleo diesel, a temperatura, a pressão e a concentração do adsorvato na fase gasosa ou líquida, a temperatura e a pressão (SEADER, J. D., & HENLEY, E. J., 2015). Além disso, existe a possibilidade de minimizar os desvios de operação ao aplicar os modelos matemáticos como preditivos.

Para adsorção em coluna de leito fixo, a curva de ruptura é um importante parâmetro para monitorar o desenvolvimento do processo, relacionando a concentração de adsorbato no efluente tratado com o tempo.

3.3.2.1.1 Modelo Bohart-Adams

O modelo de Bohart-Adams descreve a relação entre C/C_0 (concentração normalizada) e t (tempo) em um sistema contínuo foi estabelecida, em 1920, por Bohart-Adams (AKSU; GÖNEN, 2004).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp\left(kC_0\left(t - \frac{Z}{v}\right)\right)}{\exp\left(kC_0\left(t - \frac{Z}{v}\right)\right) + \exp\left(\frac{kq_s Z}{v}\left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}\right)\right)} \quad (1)$$

Sendo $u = \varepsilon v$ e $N_0 = q_s(1 - \varepsilon)$

Sendo: C_0 a concentração inicial; k a constante de Bohart-Adams; N_0 : concentração de saturação; Z : tamanho da coluna e U : velocidade superficial (BANERJEE; BASU; DAS, 2018).

Este modelo foi modificado posteriormente, considerando que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do adsorvente. O modelo de Bed Depth-Service Time (BDST), como ficou conhecido, relaciona a profundidade da coluna e o tempo de operação (RESKE, 2020):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K \cdot N_0 \cdot Z}{U_0} - \frac{K \cdot C_0 \cdot t}{1000}\right)} \quad (2)$$

3.3.2.1.2 Modelo de Thomas

O modelo de Thomas Analisa os dados de colunas e prevê a curva de ruptura (MENG et al., 2013), em um determinado intervalo de tempo.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\left(\frac{k_{TH}}{Q}\right)(q_0 m - C_0 V_{ef})\right)} \quad (3)$$

Sendo: C_0 e C_t são as concentrações de alimentação e do efluente; k_{TH} a constante de Thomas (coeficiente de transferência de massa); q_0 : capacidade de adsorção; m : massa do adsorvente e Q : vazão volumétrica de alimentação. (BANERJEE; BASU; DAS, 2018).

Este modelo foi modificado, posteriormente em 2001, para minimizar na metodologia o erro de ajuste para tempos de operação extremos (ALBADARIN et al., 2012). Esta modificação ficou conhecida como modelo de Yan:

$$\frac{C_f}{C_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 Q t}{q_y W}\right)^{a_Y}} \quad (4)$$

Sendo: a_Y a constante de Yan e q_y e capacidade máxima de adsorção.

3.3.2.1.3 Modelo Yoon-Nelson

O modelo de Yoon-Nelson descreve a curva de ruptura para adsorvatos líquidos e gasosos, relacionando a probabilidade de adsorção da molécula adsorvente com a concentração de adsorvente no momento da ruptura (AKSU; GÖNEN, 2004).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(\tau K_{yn} - K_{yn} t)} \quad (5)$$

Sendo: k_{YN} a constante de Yoon-Nelson e τ : o tempo para atingir metade da adsorção (BANERJEE; BASU; DAS, 2018).

3.3.2.2 Dessulfurização

A dessulfurização é um processo de remoção de enxofre de hidrocarbonetos, como o gás natural, o petróleo e os derivados do petróleo, como o óleo diesel e a gasolina. Existem diversas técnicas de dessulfurização, como a oxidação, a eletrólise, a hidrodessulfurização e utilização de adsorção.

A dessulfurização em colunas de adsorção de leito fixo é uma técnica de adsorção que utiliza um adsorvente para remover o enxofre dos hidrocarbonetos. O adsorvente é um material que adsorve, ou seja, que se adere à superfície do enxofre presente no hidrocarboneto. Durante o processo de adsorção, o enxofre é retirado do hidrocarboneto e é adsorvido pelo adsorvente.

Após o processo de adsorção, o hidrocarboneto é retirado da parte inferior da coluna e é considerado dessulfurizado. É uma técnica eficiente – a ADS tem capacidade de remover compostos sulfurados refratários que são dificilmente removidos por HDS –, mas apresenta desvantagem: o processo é lento e requer um grande volume de adsorvente, que pode ser caro e requer troca periodicamente (HAJI e ERKEY, 2003).

3.3.2.3 Desnitrogenação

A desnitrogenação em colunas de adsorção de leito fixo é uma técnica de adsorção que utiliza um adsorvente para remover o nitrogênio dos hidrocarbonetos.

O processo de desnitrogenação em colunas de adsorção de leito fixo é realizado em uma coluna de adsorção que contém o adsorvente. O hidrocarboneto é introduzido na parte superior da coluna e entra em contato com o adsorvente enquanto passa pelo leito da coluna. O

nitrogênio é adsorvido pelo adsorvente e é removido do hidrocarboneto, enquanto o hidrocarboneto é liberado na parte inferior da coluna.

A eficiência da desnitração em colunas de adsorção de leito fixo depende de diversos fatores, como a concentração de nitrogênio no hidrocarboneto, a temperatura, a pressão e a taxa de fluxo de hidrocarboneto através da coluna. Além disso, a escolha do adsorvente é um fator importante na eficiência da desnitração, pois diferentes adsorventes têm diferentes capacidades de adsorção do nitrogênio (TIAN et al., 2020).

3.3.2.4 Adsorventes seletivos para a dessulfurização e desnitração em coluna de leito fixo

Os adsorventes utilizados na dessulfurização e na desnitração em coluna de leito fixo devem possuir algumas características específicas para serem eficientes nesses processos. Um adsorvente seletivo é um adsorvente que possui alta capacidade de adsorção do enxofre ou do nitrogênio, mas baixa capacidade de adsorção de outros componentes do hidrocarboneto. Isso é importante para garantir a eficiência da dessulfurização ou da desnitração e para evitar a perda de hidrocarboneto durante o processo.

A escolha do adsorvente seletivo para a dessulfurização ou para a desnitração em coluna de leito fixo depende das características do hidrocarboneto a ser tratado, como a concentração de enxofre ou de nitrogênio, a temperatura e a pressão operacionais, e também da eficiência do processo desejada. Além disso, quando se trata do adsorvente, é importante levar em consideração a área superficial (para aplicações industriais selecionam-se adsorventes porosos com grande área superficial), o custo e a disponibilidade dos adsorventes seletivos.

Existem diversos tipos de adsorventes seletivos para estes casos, como o carvão ativado, as zeólitas, alumina e argila ativada (SOUZA, 2014).

Alguns detalhes adicionais sobre adsorventes seletivos para a dessulfurização e a desnitração em coluna de leito fixo (PEREIRA, 2015):

- O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados na dessulfurização e na desnitração em coluna de leito fixo devido à sua alta capacidade de adsorção do enxofre e do nitrogênio e à sua baixa toxicidade. O carvão ativado pode ser obtido a partir de uma variedade de fontes, como o carvão vegetal, o coco e os resíduos industriais, e é produzido por meio de um processo de ativação química ou térmica. A ativação química é realizada por meio da adição

de um agente ativante, como o cloro ou o ácido sulfúrico, enquanto a ativação térmica é realizada por meio da exposição do carvão a altas temperaturas.

- As zeólitas são adsorventes seletivos para a dessulfurização que possuem alta capacidade de adsorção do enxofre e são adequados para a remoção de enxofre em baixas concentrações. As zeólitas são minerais aluminosilicatos que possuem estruturas cristalinas porosas e são produzidos a partir de rochas vulcânicas. As zeólitas mais utilizados na dessulfurização em coluna de leito fixo são zeólita beta e o zeólita ZSM-5.
- A alumina é utilizada, principalmente, como adsorvente de compostos orgânicos, e é obtida pelo óxido de alumínio na água ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Sua aplicação está ligada a profunda remoção de sulfurados em combustíveis, sendo a alumina ácida o tipo com tendência a maior adsorção frente às aluminas básicas ou neutras (SCHERER et al., 2009).
- Argila ativada/adsorvente: argilas que naturalmente ou após ativação química ou térmica, apresentam a propriedade adsortiva. Dentre as vantagens da utilização, estão a questão econômica de disponibilidade frente ao potencial de adsorção. Diversos estudos vêm sendo realizados que comprovam a viabilidade da eficiência da argila na redução do ácido sulfídrico (H_2S) presente em efluentes industriais (de refinarias de petróleo) (ALBUQUERQUE et al. 2016).

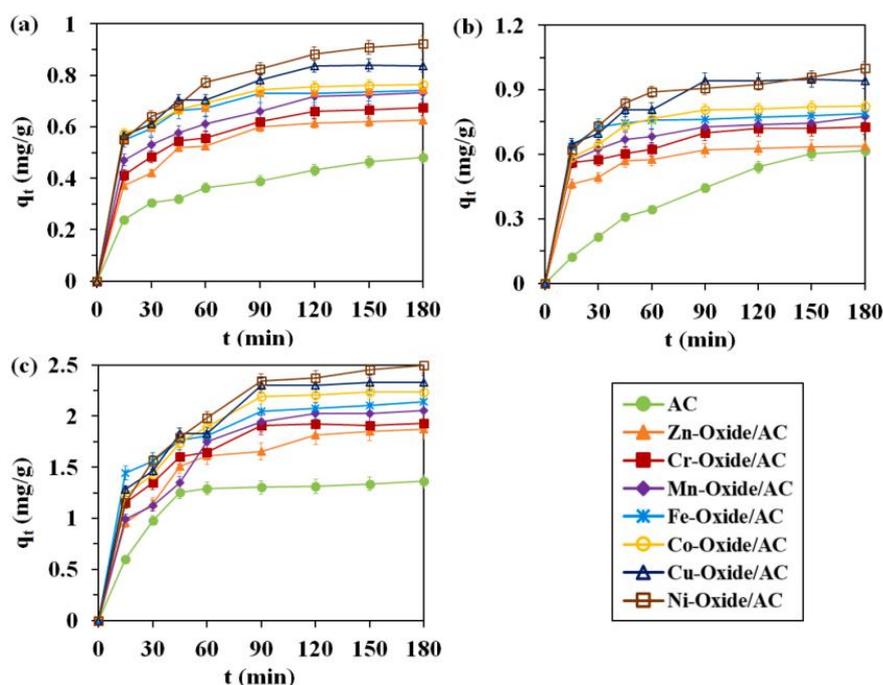
3.3.2.4.1 *Estudo de caso recente*

Como exemplo de estudos mais recentes, temos o caso sobre a utilização do óxido de metais de transição do período 4 (ácidos intermediários de Lewis) para a dessulfurização e desnitração em adsorção em coluna de leito fixo, realizado no ano de 2022, descrito no artigo “Adsorptive desulfurization using period 4 transition metals oxide: A study of Lewis acid strength derived from the adsorbent ionic-covalent parameter” - estudo que analisou a relação entre a força do ácido de Lewis dos adsorventes e sua eficiência na remoção de enxofre, com base no parâmetro iônico-covalente, do Chemical Engineering Journal.

Sobre as curvas de ruptura, foi realizado no estudo a utilização de 30g de adsorventes secos a 110°C (remover possível umidade atmosférica fisicamente adsorvida), que foram adicionados a um balão que fez o papel de reator batelada agitado a uma velocidade de 1200 rpm. Posteriormente, o óleo diesel comercial foi bombeado através do adsorvente. Os

resultados que relacionam óxidos/adsorventes e os compostos sulfurados podem ser observados na Figura 4.

Figura 4: Resultados experimentais do efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção de enxofre: (a) DBT; (b) 4-MDBT; (c) 4,6-DMDBT, usando vários óxidos metálicos/AC e adsorventes AC não modificados



Fonte: NKOMZWAYO, Thulisile et al. Adsorptive desulfurization using period 4 transition metals oxide: A study of Lewis acid strength derived from the adsorbent ionic-covalent parameter. Chemical Engineering Journal, v. 444, p. 136484, 2022.

Todos os experimentos em lote foram realizados por 3 h a uma temperatura de 30 °C ou 60 °C e os experimentos de adsorção em leito fixo foram conduzidos em temperatura ambiente e as amostras foram coletadas em intervalos de tempo e então injetadas no reator manualmente três vezes para confirmar a reprodutibilidade.

O modelo de Thomas, o modelo de Yoon-Nelson e o modelo de advecção-dispersão de filtração para adsorção em leito fixo foram usados para comparar a capacidade máxima de adsorção e cinética de AC não modificado para os do Ni-óxido/AC.

Além disso, estudou-se a adsorção em relação aos efeitos do tempo de adsorção na atividade global de dessulfurização, influência da temperatura na dessulfurização adsortiva, efeitos do tempo de contato na dessulfurização adsortiva para diesel comercial e cinética de adsorção. Os resultados indicaram que a força do ácido de Lewis desempenha um papel crucial

na adsorção de compostos sulfurados, e a análise dos parâmetros iônico-covalentes permitiu uma melhor compreensão da capacidade adsorvente dos materiais.

Concluiu-se, também, que os modelos Thomas e Yoon-Nelson são os melhores para descrever a dessulfurização em leito fixo de diesel usando AC, enquanto a dessulfurização em leito fixo usando o Ni-óxido/AC é mais bem descrito pela equação de filtração advecção-dispersão.

A revisão e estudo realizados demonstraram que existem oportunidades para desenvolver novas pesquisas que explorem a influência de outros metais de transição em outros períodos no desempenho de dessulfurização, até mesmo com diferentes ligantes e geometrias.

4 CONCLUSÃO

A utilização de adsorção em processo contínuo em coluna de leito fixo é uma opção complementar viável para a remoção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes em óleo diesel. A qualidade do óleo diesel é regulamentada por normas e especificações técnicas estabelecidas pelas autoridades competentes em cada país, para garantir a segurança, eficiência e impacto ambiental adequado do combustível, sendo a remoção de contaminantes importante devido às restrições cada vez mais rígidas impostas pelas normas de qualidade do ar e da saúde pública. O enxofre e o nitrogênio presentes no diesel são responsáveis por elevados índices de poluição do ar e por danos à saúde humana, e a remoção desses compostos é fundamental para minimizar esses impactos negativos, além de aumentar a eficiência dos transportes em que é utilizado.

O processo é realizado por meio da passagem do diesel a ser tratado por um leito de adsorvente seletivo, que se adere à superfície do enxofre ou do nitrogênio presente no diesel. A remoção do enxofre ou do nitrogênio é realizada por meio da regeneração do adsorvente, que é o processo pelo qual o enxofre ou o nitrogênio adsorvido é liberado do adsorvente.

A utilização de adsorção para este fim apresenta várias vantagens, como alta eficiência, baixo custo, facilidade de operação e adaptabilidade a diferentes condições operacionais.

Outro fator importante a ser considerado é a influência das condições operacionais e características do diesel a ser tratado, como a concentração de enxofre ou de nitrogênio no diesel, a temperatura e a pressão, e da eficiência do processo desejada. Além disso, é necessário levar em consideração o custo e a disponibilidade dos adsorventes seletivos e os possíveis impactos ambientais da utilização de cada um deles.

Os adsorventes utilizados na dessulfurização e na desnitrogenação em coluna de leito fixo devem possuir algumas características específicas para serem eficientes nesses processos, como alta capacidade de adsorção do enxofre ou do nitrogênio, baixa capacidade de adsorção de outros componentes do diesel e baixa toxicidade. Alguns dos adsorventes mais utilizados na dessulfurização e na desnitrogenação em coluna de leito fixo são o carvão ativado, as zeólitas, alumina e argila ativada.

Pode-se observar que, estando o processo de adsorção bem consolidado como prática de remoção de contaminantes de combustíveis, a inovação buscada recentemente está relacionada ao emprego de novos adsorventes como oportunidades de melhoria dentro deste processo, o tornando mais eficiente e sustentável.

5 BIBLIOGRAFIA

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 5, p. 599–613, 2004.

ALBADARIN, A.B.; MANGWANDI, C.; AL-MUHTASEB, A.H.; et al. Modelling and fixed bed column adsorption of Cr(VI) onto orthophosphoric acid-activated lignin. *Chin. J. Chem. Eng.*, v. 20(3), p. 469-477, 2012

ALBUQUERQUE, Natália Porfírio; GUIMARÃES, Adriana Valéria Arruda; FIQUENE, André Luiz. Tratamento de Efluentes Industriais com Argila Esmectítica. *Anais I CONAPESC...* Campina Grande: Realize Editora, 2016.

ANUÁRIO Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2022. [S. l.], 5 out. 2022. Disponível em: [https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico-2022#Se%C3%A7%C3%A3o%20](https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2022#Se%C3%A7%C3%A3o%20). Acesso em: 28 nov. 2022.

BANERJEE, M.; BASU, R. K.; DAS, S. K. Cu (II) removal using green adsorbents: kinetic modeling and plant scale-up design. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 15, 2018

BOLETIM da Produção de Petróleo e Gás Natural. [S. l.], 31 jul. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2022/boletim-junho.pdf>. Acesso em: 8 dez. 2022.

BRAGGIO, Flávia de Almeida. Avaliação do método de preparo de catalisadores NiMo/Al₂O₃ para a hidrodessulfurização de dibenzotiofeno, 2015

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M.; A Poluição Gerada por Maquinas de Combustão Interna Movidas a diesel – A Questão dos Particulados, Estratégias Atuais para a Redução e Controle das Emissões e Tendências Futuras. *Química Nova*, n° 3, vol. 27, p. 472-482, 2003

CASTRO DANTAS, T.N.; DANTAS NETO, A.A.; MOURA, M. C. P. A.; BARROS NETO, E.L.; FORTE DUARTE, K. R. Study of new alternatives of removal of sulfur from diesel. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 8, p.015-032. 2014.

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.

CONAMA aprova novas fases do Proconve. [S. l.], 21 dez. 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/blog/2018/12/21/conama-aprova-novas-fases-do-proconve/>. Acesso em: 18 nov. 2022.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE (CNT). Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. Brasília. 2012.

DELGADO, Fernanda; GAUTO, Marcelo Antunes. *Petróleo: qualidade físico-químicas, preços e mercados: o caso das correntes nacionais*. 2021.

ENCARTE DA CONSOLIDAÇÃO DA PRODUÇÃO 2021: Boletim da produção de petróleo e gás natural. [S. l.], 31 jan. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2021/12-2021-boletim.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2022.

FARAH, M. A. *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade*. Rio de Janeiro, 2015.

FIESC: História do Petróleo no Brasil. [S. l.], 10 nov. 2014. Disponível em: https://www2.fiescnet.com.br/web/pt/site_topo/energia/info/historia-do-petroleo-no-brasil-1#:~:text=A%20hist%C3%B3ria%20do%20petr%C3%B3leo%20no%20Brasil%20come%C3%A7ou%20na%20Bahia%2C%20onde,Marau%2C%20na%20Prov%C3%ADncia%20da%20Bahia. Acesso em: 10 nov. 2022.

HAJI, S.; ERKEY, C. Removal of Dibenzothiophene from Model Diesel by Adsorption on Carbon Aerogels for Fuel Cell Applications. *Industrial & Engineering Chemistry*

Research, v. 42, p. 6933–6937, 2003.

JIANG, J.; NG, F. T. T. Production of low sulfur diesel fuel via adsorption: An equilibrium and kinetic study on the adsorption of dibenzothiophene onto NaY zeolite. *Adsorption*, v. 16, n. 6, p. 549–558, 2015

KIM, J. H. et al. 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, n. 1–2, p. 74–83, 2006.

KRAUSE, Bruno Barufi. Simulação da desativação de catalisadores NiMo/Al₂O₃ em uma unidade industrial de hidrotreatamento. PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

LAREDO, G. C. et al. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 21–32, 2013.

LOUREIRO, Luciana Neves. Panorâmica sobre emissões atmosféricas estudo de caso: avaliação do inventário emissões atmosféricas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro para fontes móveis. COPPE/UFRJ, 2005.

MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino de petróleo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. *Chemical Engineering Science*, 1957.

MEDEROS, Fabián S. et al. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors. *Energy & fuels*, v. 20, n. 3, p. 936-945, 2005.

MEISL, G., & SVOBODA, J. (2015). *Chemical processes in the petroleum industry*. John Wiley & Sons.

MELLO, J. M. M. Biodegradação dos compostos BTEX em um reator com biofilme. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MENG, M.; FENG, Y.; ZHANG, M.; LIU Y.; JI, Y.; WANG, J; WU, Y.; YAN, Y. Highly efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution by wollastonite-based imprinted adsorbent: A fixed-bed column study. *Chem. En. J.*, v. 225, p. 331-339, 2013.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. PROCONVE - Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores, 1998.

MOKHTARI, A., AROUA, M. K., & YOUSIF, B. (2010). Hydrotreating of fuels: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(8), 2245-2268.

NOTA TÉCNICA Nº 10/2021/SBQ-CPT-CQC/SBQ/ANP-DF. [S. l.], 13 set. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/analise-de-impacto-regulatorio-air/arquivos/1607120-especificacoes-nacionais-do-biodiesel-b100.pdf>. Acesso em: 16 dez. 2022.

NKOMZWAYO, Thulisile et al. Adsorptive desulfurization using period 4 transition metals oxide: A study of Lewis acid strength derived from the adsorbent ionic-covalent parameter. *Chemical Engineering Journal*, v. 444, p. 136484, 2022.

NYGAARD, K., RAUFF, H., & KIIL, S. (2012). Hydrodesulfurization and hydrocracking of fuels: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2966-2978.

O CAMINHO da descarbonização do setor automotivo no Brasil: Boletim da produção de petróleo e gás natural. [S. l.], 10 ago. 2021. Disponível em: https://anfavea.com.br/docs/APRESENTA%C3%87%C3%83O_ANFAVEA_E_BCG.pdf. Acesso em: 28 out. 2022.

OBESO-ESTRELLA, R. et al. Effect of partial Mo substitution by W on HDS activity using sulfide CoMoW/Al₂O₃-TiO₂ catalysts. *Fuel*, v. 233, n. February, p. 644-657, 2018.

OLIVEIRA, T. V. et al. Y Zeolite Equilibrium Catalyst Waste from Fluidized Catalytic Cracking Regenerated by Electrokinetic Treatment: An Adsorbent for Sulphur and Nitrogen

Compounds. THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING, v. 9999, p. 1–9, 2018.

OLIVEIRA, Thamayne Valadares de et al. Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes em combustível diesel utilizando processos adsorptivos. 2018.

PAINEL Dinâmico da Qualidade de Produção de Óleo Diesel. [S. l.], 13 out. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/painel-dinamico-da-qualidade-de-producao-de-oleo-diesel>. Acesso em: 20 dez. 2022.

PANORAMA Internacional da indústria mundial de petróleo e gás natural. [S. l.], 31 jul. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2022/secao-1/texto/secao1.pdf>. Acesso em: 8 nov. 2022.

PEREIRA, Fulvy Antonella Venturi et al. Desenvolvimento e aplicação de adsorventes para a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio de derivados do petróleo. 2015.

PETROBRÁS: manual de óleo diesel: Informações técnicas. [S. l.], 2021. Disponível em: https://petrobras.com.br/data/files/04/93/72/4C/5A39C710E2EF93B7B8E99EA8/Manual-de-Diesel_2021.pdf. Acesso em: 30 nov. 2022.

PETROBRÁS: refino. [S. l.], 2021. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/>. Acesso em: 30 nov. 2022.

RESKE, Gabriel Diogo et al. Adsorção de níquel (II) usando leito fixo de carvão ativado em condições subcríticas. 2020.

REZAEI, F.; WEBLEY, P. Optimum structured adsorbents for gas separation processes. *Chemical Engineering Science*, 64, 5182 – 5191, 2009.

SCHERER, Robison P. et al. Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno. *Química Nova*, v. 32, p. 34-37, 2009.

SEADER, J. D., & Henley, E. J. (2015). Separation process principles (4th ed.). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.

SILVEIRA, Matheus Martins da. Avaliação teórica da adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes em combustível diesel utilizando zeólitas. 2020.

SOUZA, Wallace Carvalho de et al. Investigação da adsorção de compostos nitrogenados e sulfurados em amostras de diesel. 2014.

SPEIGHT, J. G. (2014). Petroleum refining: technology and economics (5th ed.). Boca Raton, FL: CRC Press.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. Catal Today, v. 153, p. 1–58. 2010.

TANAKA, Fabiana Lie. Revisão dos métodos alternativos à hidrodessulfurização do diesel: desafios e perspectivas. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

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.

VIGNOLA, F. Aplicação de processos adsorptivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos, 2011.

WEN, J. et al. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Chemical Engineering Journal, v. 164, n. 1, p. 29–36, 2010.