

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TEGNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JUAN FELIPE GONZALEZ ALBA

AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE BAGAÇO
DE CANA DE AÇÚCAR NA REMOÇÃO DE DIBENZOTIOFENO EM
ISOOCTANO

RECIFE
2017

JUAN FELIPE GONZÁLEZ ALBA

**AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE BAGAÇO
DE CANA DE AÇÚCAR NA REMOÇÃO DE DIBENZOTIOFENO EM
ISOOCTANO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração:
Engenharia de Processos Químicos
Linha de Pesquisa:
Processos Químicos Industriais

Orientadores:

Prof. Dra. Celmy Maria Bezerra de
Menezes Barbosa.
Prof. Dra. Valdinete Lins da Silva.

RECIFE
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicêa Alves, CRB-4 / 1260

A326a Alba, Juan Felipe González.
Avaliação de adsorventes obtidos a partir de bagaço de cana de açúcar na remoção de dibenzotiofeno em isooctano / Juan Felipe González Alba. - 2017.
135folhas, Il., Tabs., Abr., Sigl., e Simb.

Orientadoras: Prof. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
e Prof. Dra. Valdinete Lins da Silva.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação Engenharia Química, 2017.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Bagaço de cana de açúcar.
4. Porosidade. 5. Química superficial. 6. Materiais carbonáceos.
7. Dibenzotiofeno. I. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes e Silva,
Valdinete Lins da(Orientadoras). II. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2017- 397

JUAN FELIPE GONZÁLEZ ALBA

AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES OBTIDOS A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR NA REMOÇÃO DE DIBENZOTIOFENO EM ISOCTANO

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos.

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais.

Aprovado em: 12/07/2017.

Prof. Dra. Valdinete Lins da Silva (Orientador acadêmico)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Orientador acadêmico)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador científico interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador científico externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador científico externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador científico interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Sebastião José de Melo (Examinador científico externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Ao **meu pai, Pedro Jaime (*in memoriam*)**, quem sempre foi um exemplo de inteligência, curiosidade científica, de honestidade, ética, integridade e disciplina.

A **minha mãe, Ana Lucia**, quem sempre foi um exemplo de perseverança diante as situações adversas, de amor pela família, de esforço sem medida pelos filhos, e quem nunca deixou de acreditar em mim.

A **minha irmã, Ana Maria e a minha sobrinha Gabriela**, por estarem sempre me apoiando, com seu amor e carinho, sempre me dando forças para continuar neste difícil caminho que é fazer vida longe de casa.

A **minha esposa, Luciana**, por estar sempre do meu lado, por me incentivar sempre e por me mostrar que os limites para os nossos sonhos não existem.

A **minha família**, por sempre demonstrar o orgulho que sentem pelo que eu sou, pelo que faço e por onde estou. Foi vital esse apoio para dar o melhor de mim.

Aos **professores Dr. Juan Carlos, Dra. Liliana, Dra. Valdinete e Dra. Celmy**, por acreditar em mim, por me mostrarem o lugar onde nos aguardam os nossos triunfos, e por me ensinarem que, com dedicação e esforço, esses lugares serão descobertos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre comigo, mesmo nos momentos de dúvida e fraqueza.

As mulheres da minha vida, Ana Lucia (mãe), Ana Maria (irmã) e Gabriela (sobrinha) por me incentivarem a realizar meus sonhos, mesmo com o doloroso que pode ser o estar longe de casa.

A minha esposa, Luciana, pela enorme paciência, dedicação, companhia e suporte que tem sido durante meu tempo no Brasil e ainda mais durante esses anos de doutorado.

As minhas orientadoras, Prof. Dra. Celmy e Prof. Dra. Valdinete, pela orientação, pelos conhecimentos compartilhados, pelo carinho e pelos puxões de orelha que foram determinantes para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas de laboratório e aos que em algum momento conheci nele: Léa, Sibéria, Renata, Júlia, Letícia, Brígida, Ana Maria, Chesque, Zeca, Daniele, Joan Manuel. Todos foram de grande contribuição para o desenvolvimento deste trabalho e também para melhorar como pesquisador.

À coordenadora do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), Prof. Dra. Marta Duarte, por permitir o uso das instalações para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao coordenador do Grupo de Pesquisa em sólidos Porosos e Calorimetria aplicada do Departamento de Química da Universidad de Los Andes (Bogotá, Colômbia) Prof. Dr. Juan Carlos Moreno Piraján, por permitir realizar a síntese e funcionalização de grande parte dos materiais utilizados em este trabalho, assim como a caracterização textural e calorimétrica de todos os materiais utilizados neste trabalho. Também agradecer a todos os seus membros pela permanente ajuda e disposição para tirar as minhas dúvidas em relação aos procedimentos efetuados.

Ao professor Dr. Alberto Wisniewski Jr., do grupo de pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB) da Universidade Federal de Sergipe (Aracajú, SE, Brasil), pela realização da análise elementar das amostras.

O autor agradece ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE – Recife, PE, Brasil) por fornecer o equipamento e suporte técnico necessário na realização das análises com difração de raios X. Um agradecimento especial a Gian Carlos Silva Duarte pela assistência técnica.

À **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP**, à **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** e à PETROBRAS, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

À UFPE, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e ao Departamento de Engenharia Química: a todos os professores, técnicos e funcionários.

Finalmente, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

“Onde amamos é o nosso lar, lar que nossos pés podem deixar, mas não nossos corações”.

(Olivier Wendell Holmes)

“Você ganha força, coragem e confiança em toda experiência em que você encara seu medo. Você deve fazer aquilo que pensa que não pode fazer”.

(Eleanor Roosevelt)

“Agradeço a todas as dificuldades que enfrentei, não fosse por elas, eu não teria saído do lugar”.

(Chico Xavier)

RESUMO

O principal processo para a remoção de enxofre no refino é o hidrotratamento, caracterizado por ser um processo de alto custo, uma vez que requer elevado consumo de hidrogênio e de catalisadores, além de altas temperaturas, podendo apresentar reações paralelas indesejadas. Devido a esses fatores, novos processos de remoção têm sido propostos. Um deles, a adsorção, que visa a retirar o enxofre em condições brandas de operação, fazendo o processo mais econômico. Para tal fim, neste trabalho, foi utilizado o dibenzotiofeno como molécula organo-sulfurada modelo, podendo ser encontrada em frações comerciais do petróleo tais como gasolina e diesel. Assim, esta pesquisa teve como objetivo utilizar adsorventes carbonáceos obtidos do bagaço de cana de açúcar na remoção de dibenzotiofeno. Os adsorventes investigados foram os seguintes: Cinza de bagaço de cana de açúcar “*in natura*” (CB), cinza de bagaço de cana de açúcar funcionalizada com HNO₃ (CBFA), cinza de bagaço de cana de açúcar funcionalizada com NH₄OH (CBFB), cinzas ativadas com CO₂ em duas taxas de aquecimento (5K.min⁻¹ e 10K.min⁻¹) e três temperaturas alvo: 873K (600°C), 973K (700°C) e 1073K (800°C) (CBA05600, CBA05700, CBA05800, CBA10600, CBA10700 e CBA10800) e finalmente carvões ativados (CA) obtidos por ativação química de bagaço de cana de açúcar, com duas diferentes concentrações de agente químico: H₃PO₄ ao 32% e 48% p/p (CA32 e CA48). Estes adsorventes foram caracterizados físico-quimicamente com as seguintes técnicas: isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e CO₂, calorimetria de imersão, difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com módulo de reflectância difusa (DRIFT), determinação do ponto de carga zero (PCZ) e análise elementar. A caracterização permitiu conhecer as mudanças na química superficial e na estrutura física dos materiais, atribuídas aos processos de funcionalização e ativação. A remoção de dibenzotiofeno foi avaliada por espectroscopia no ultravioleta visível e por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, sendo realizada previamente a validação estatística para cada um dos métodos analíticos. A concentração do adsorvente foi um parâmetro investigado, determinando 5 g.L⁻¹ como a concentração de adsorvente de trabalho. Foi empregada uma concentração inicial de enxofre de 50 mg.L⁻¹ para os estudos de concentração de adsorvente e cinéticos. Foi possível determinar características físicas e químicas dos materiais, compreendendo assim possíveis mecanismos de interação adsorvato-adsorvente: a estrutura porosa – especialmente a microporosa - e a acidez superficial dos materiais foram determinantes na capacidade de remoção dos materiais. Foi observado em todos os materiais capacidade de remoção de enxofre, sendo em maior medida para as amostras CA32, CA48 e CBFB, com remoção de até 70% para testes de 24 horas. Encontraram-se tempos de equilíbrio de 6 horas, e os dados experimentais foram ajustados aos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Langmuir - Freundlich, apresentando um ajuste aceitável. Este trabalho mostra uma perspectiva bastante promissória ao demonstrar que as cinzas de bagaço de cana de açúcar, considerados rejeito na indústria sucro-alcooleira, apresentam capacidade de remoção de dibenzotiofeno.

Palavras-chave: Adsorção. Bagaço de cana de açúcar. Porosidade. Química superficial. Materiais carbonáceos. Dibenzotiofeno.

ABSTRACT

The main process for the removal of sulfur in oil refining is hydrotreatment, characterized by being a high cost process, since it requires high consumption of hydrogen, besides high temperatures and consumption of catalysts, and may present undesired parallel reactions. Due to those factors, new removal processes have been proposed. One of them, adsorption, aims to remove the sulfur in soft conditions of operation, making the process more economical. For this purpose, in this research, dibenzothiophene was used as a model organosulfur molecule, and it can be found in commercial fractions of petroleum such as gasoline and diesel. Thus, this research has as objective to use carbonaceous adsorbents obtained from sugarcane bagasse in the removal of dibenzothiophene. The adsorbents investigated were as follows: *In natura* sugarcane bagasse ash (CB), sugarcane bagasse ash functionalized with HNO₃ (CBFA), sugarcane bagasse ash functionalized with NH₄OH (CBFB), fly ashes activated by CO₂ with two temperature rates (5K.min⁻¹ and 10K.min⁻¹) and three target temperatures: 873K (600°C), 973K (700°C) and 1073K (800°C) (named as CBA05600, CBA05700, CBA05800, CBA10600, CBA10700 and CBA10800) and finally activated carbons obtained by chemical activation of sugarcane bagasse with two different concentrations of chemical agent (H₃PO₄), 32% and 48% w / w (CA32 and CA48). These adsorbents were characterized physically and chemically with the following techniques: adsorption and desorption isotherms of N₂ and CO₂, immersion calorimetry, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy with diffuse reflectance module (DRIFT), determination of point of zero charge (PZC) and elementary analysis. The characterization allowed to know the changes in the superficial chemistry and the physical structure of the materials, attributed to the functionalization and activation processes. The removal of dibenzothiophene was evaluated by visible ultraviolet spectroscopy and gas chromatography coupled to mass spectrometry, with previous statistical validation performed for each of the analytical methods. The adsorbent concentration was an investigated parameter, determining 5 g.L⁻¹ as the working adsorbent concentration. An initial sulfur concentration of 50 mg.L⁻¹ was employed for adsorbent concentration and kinetic studies. It was possible to determine the physical and chemical characteristics of the materials, thus understanding possible mechanisms of adsorbate-adsorbent interaction: the porous structure - especially the microporous one - and the surface acidity of the materials were determinant on the material removal capacity. Sulfur removal capacity was observed in all materials, being the CA32, CA48 and CBFB samples, with removal up to 70% for 24 hours testing. We found equilibrium times of 6 hours, and the experimental data were fitted to the Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich equilibrium models, presenting an acceptable fit. This work shows a very promising prospect in demonstrating that the sugarcane bagasse ash, considered as waste in the sugar-alcohol industry, has the ability to remove dibenzothiophene.

Keywords: Adsorption. Sugarcane bagasse. Porosity. Surface chemistry. Carbonaceous Materials. Dibenzothiophene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Nomenclatura e tipo de compostos orgânicos com enxofre.	27
Figura 2.	Evolução do limite máximo do teor de enxofre especificado pela ANP desde o ano de 1998.	29
Figura 3.	Classificação dos processos de dessulfurização baseada na transformação dos compostos organo-sulfurados.	32
Figura 4.	Virtual processo de dessulfurização por adsorção (ADS).	34
Figura 5.	Estrutura do grafite hexagonal.	40
Figura 6.	Diferença entre carvões grafitizáveis e não grafitizáveis.	41
Figura 7.	Grupos superficiais em um carvão ativado.	42
Figura 8.	Classificação das isotermas de adsorção.	44
Figura 9.	Difratograma para adsorventes obtidos de bagaço de cana de açúcar.	48
Figura 10.	Espectro obtido por <i>DRIFTS</i> para vários carvões ativados.	49
Figura 11.	Potenciograma obtido na calorimetria de imersão.	50
Figura 12.	Isoterma de Langmuir e o efeito da temperatura.	53
Figura 13.	Modelo de Isoterma de Freundlich a diferentes valores de n .	54
Figura 14.	Modelo de Isoterma de Langmuir-Freundlich a diferentes valores de n .	56
Figura 15.	Exemplo de gráfico para determinação experimental do PZC dos adsorventes.	67
Figura 16.	Calorímetro de condução de calor Tipo Calvet.	68
Figura 17.	Isotermas de adsorção de N_2 a 77K para os adsorventes CB, CBFA, CBFb.	73
Figura 18.	Distribuição de tamanho de poro para os adsorventes CB, CBFb E CBFA.	73
Figura 19.	Isotermas de adsorção de N_2 a 77K para CB, CBA05600, CBA10600, CBA05700, CBA10700, CBA05800 e CBA10800.	76
Figura 20.	Distribuição de tamanho de poro para CB, BA10600, BA05700, BA10700, BA05800, BA10800	77
Figura 21.	Isotermas de adsorção de N_2 a 77K para CB, CA32 e CA48.	79
Figura 22.	Distribuição de tamanho de poro calculado pelo modelo DFT para os adsorventes CB, CA32 e CA48	80

Figura 23.	Difratogramas de CB, CBFA e CBFB.	81
Figura 24.	Difratogramas das amostras ativadas com CO ₂ .	82
Figura 25.	Difratogramas dos adsorventes CBA05600 e CBA10600.	83
Figura 26.	Difratogramas dos adsorventes CBA05700 e CBA10700.	83
Figura 27.	Difratogramas dos adsorventes CBA05800 e CBA10800	84
Figura 28.	Difratogramas dos adsorventes CA32 e CA48.	84
Figura 29.	Espetro infravermelho para os adsorventes CB, CBFA e CBFB.	87
Figura 30.	Espetro infravermelho para os adsorventes obtidos por ativação de CB com CO ₂ .	89
Figura 31.	Espetro infravermelho para os adsorventes obtidos por ativação química: CA32 e CA48.	90
Figura 32.	Evolução do PCZ dos adsorventes em função da temperatura.	92
Figura 33.	Efeito da funcionalização na interação com dibenzotiofeno em solução de isooctano.	95
Figura 34.	Efeito da temperatura de ativação na interação com moléculas apolares.	96
Figura 35.	Efeito da temperatura de ativação na acidez dos adsorventes e a interação com o DBT.	97
Figura 36.	Correlação entre os PCZ dos adsorventes e o fator hidrofílico.	98
Figura 37.	Curva analítica obtida para a validação GC-MS.	100
Figura 38.	Curva analítica obtida para a validação UV-VIS.	103
Figura 39.	Capacidade de adsorção de dibenzotiofeno em função da concentração de adsorvente: Adsorventes CB, CBFA, CBFB.	105
Figura 40.	Capacidade de adsorção de dibenzotiofeno em função da concentração de adsorvente: Adsorventes CBA05600, CBA10600, CBA05700, CBA10700, CBA05800, CBA10800.	106
Figura 41.	Capacidade de adsorção de dibenzotiofeno em função da concentração de adsorvente: Adsorventes CA32 e CA48.	107
Figura 42.	Curva de evolução da concentração de enxofre nos adsorventes CB, CBFA e CBFB.	108
Figura 43.	Curva de evolução da concentração de enxofre nos adsorventes obtidos pela ativação de CB com CO ₂ .	109

Figura 44.	Curva de evolução da concentração de enxofre nos adsorventes CA32 e CA48.	110
Figura 45.	Isotermas desde solução de dibenzotiofeno para os adsorventes CB e CFBF.	113
Figura 46.	Isotermas desde solução de dibenzotiofeno para os adsorventes CBA05600 e CBA10600.	113
Figura 47.	Isotermas desde solução de dibenzotiofeno para os adsorventes CBA05700 e CBA10700.	114
Figura 48.	Isotermas desde solução de dibenzotiofeno para os adsorventes CBA05800 e CBA10800.	114
Figura 49.	Isotermas desde solução de dibenzotiofeno para os adsorventes CBA05600 e CBA10600.	115
Figura 50.	Comportamento de correlação entre a capacidade máxima ($q_{\text{máx-LANGMUIR}}$) e o volume de microporos (V_{mic}) para todos os adsorventes.	115
Figura 51.	Correlação entre a capacidade máxima ($q_{\text{máx-LANGMUIR}}$) e o volume de microporos (V_{mic}) para todos os adsorventes.	116
Figura 52	. Correlação entre a capacidade máxima ($q_{\text{máx-LANGMUIR}}$) e o ponto de carga zero dos adsorventes (PCZ).	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição química de um petróleo médio.	26
Tabela 2.	Adsorventes estudados nesta pesquisa.	65
Tabela 3.	Parâmetros texturais dos adsorventes CB, CBFA e CBFB.	74
Tabela 4.	Parâmetros texturais dos adsorventes CB, CBA05600, CBA10600, CBA05700, CBA10700, CBA05800 e CBA10800.	77
Tabela 5.	Parâmetros texturais dos adsorventes CB, CA32 E CA48.	79
Tabela 6.	Composição elementar (CHON) dos materiais adsorventes preparados.	86
Tabela 7.	Valores dos pontos de carga zero (PCZ) para os adsorventes.	91
Tabela 8.	Entalpias de imersão dos adsorventes em vários líquidos de imersão.	94
Tabela 9.	Valores das áreas obtidas para os sete pontos de concentração de S das sete curvas analíticas.	99
Tabela 10.	Valores dos parâmetros estatísticos obtidos para a validação GC-MS.	100
Tabela 11.	Valores das recuperações obtidas pela adição de padrão analítico para a validação GC-MS.	101
Tabela 12.	Valores das absorbâncias obtidas para os oito pontos de concentração de S das sete curvas analíticas.	102
Tabela 13.	Valores dos parâmetros estatísticos obtidos para a validação UV-VIS.	103
Tabela 14.	Valores das recuperações obtidas pela adição de padrão analítico para a validação UV-VIS.	104
Tabela 15.	Valores dos parâmetros de equilíbrio para o modelo de Langmuir.	111
Tabela 16.	Valores dos parâmetros de equilíbrio para o modelo de Freundlich.	111
Tabela 17.	Valores dos parâmetros de equilíbrio para o modelo de Langmuir – Freundlich.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADS	Dessulfurização por adsorção
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Braunauer, Emmet e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
CA32	Carvão ativado de bagaço de cana obtido por ativação química com solução de H ₃ PO ₄ em concentração 32%
CA48	Carvão ativado de bagaço de cana obtido por ativação química com solução de H ₃ PO ₄ em concentração 48%
CB	Cinza de bagaço de cana <i>in natura</i>
CBA05600	Cinza de bagaço de cana ativada com CO ₂ , com taxa de aquecimento de 5°C.min ⁻¹ e <i>set point</i> de 600°C.
CBA05700	Cinza de bagaço de cana ativada com CO ₂ , com taxa de aquecimento de 5°C.min ⁻¹ e <i>set point</i> de 700°C.
CBA05800	Cinza de bagaço de cana ativada com CO ₂ , com taxa de aquecimento de 5°C.min ⁻¹ e <i>set point</i> de 800°C.
CBA10600	Cinza de bagaço de cana ativada com CO ₂ , com taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ e <i>set point</i> de 600°C.
CBA10700	Cinza de bagaço de cana ativada com CO ₂ , com taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ e <i>set point</i> de 700°C.
CBA10800	Cinza de bagaço de cana ativada com CO ₂ , com taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ e <i>set point</i> de 800°C.
CBFA	Cinza de bagaço de cana funcionalizada com HNO ₃
CBFB	Cinza de bagaço de cana funcionalizada com NH ₄ OH
CONAMA	Conselho nacional do Meio Ambiente
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DBT	Dibenzotiofeno
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do funcional de densidade)
DR	Dubinin-Radushkevich
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i> (Espectroscopia infravermelha de reflectância difusa por transformada de Fourier)
DRX	Difração de raios X
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de proteção ao Meio ambiente)
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

GLP	Gás Liquefeito de petróleo
HDS	Hidrodessulfurização
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional da Química Pura e Aplicada).
L	Veículos Leves
MOF	<i>Metal organic framework</i> (Redes metal-orgânicas)
NLDFT	<i>Non linear Density Functional Theory</i> (Teoria não linear do funcional de densidade)
P	Veículos Pesados
PCZ	Ponto de carga zero
PROCONVE	Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores
S	Enxofre
S-10	Diesel com concentração de enxofre de 10 mg.kg ⁻¹
S-1800	Diesel com concentração de enxofre de 1800 mg.kg ⁻¹
S-500	Diesel com concentração de enxofre de 500 mg.kg ⁻¹
SIM	<i>Specified ion mass</i> (Íon-massa específico)
UV-Vis	Radiação da luz no espectro visível e Ultravioleta próximo.

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG	Energia Livre de Gibbs molar	J.mol ⁻¹
ΔS	Entropia molar	J.mol.K ⁻¹
ΔH	Entalpia molar	J.mol ⁻¹
d_{poro}	Diâmetro de poro	nm
n	Quantidade adsorvida na pressão relativa P_i/P°	mg.g ⁻¹
n_m	Quantidade adsorvida na capacidade específica da monocamada	mg.g ⁻¹
C	Constante de iteração da formação de monocada	
L	Constante de Avogadro	Moléculas.mol ⁻¹
σ_m	Área transversal da molécula do adsorvato	nm ²
m	Quantidade (massa) do adsorvente	g
V	Volume adsorvido do adsorvato como líquido, à pressão parcial P_i/P°	cm ³
V_0 ou V_{mic}	Volume de microporos	cm ³
B	Constante dependente da distribuição de tamanho de poros no modelo DR.	
β	Coeficiente de afinidade característico do adsorvato, modelo DR.	
$N_{\text{FSDF}}(P_i/P^\circ, D)$	Kernel do modelo DFT	
D	Tamanho do poro no modelo DFT.	nm
$D_{\text{máx}}$	Tamanho de poro máximo para o Kernel escolhido no modelo DFT	nm
D_{min}	Tamanho de poro mínimo para o Kernel escolhido no modelo DFT	nm
θ	Ângulo de difração	radianos
d	Distância interplanar	nm
λ	Comprimento de onda da radiação incidente	nm
y	Resposta/sinal analítico obtido (absorbância, área ou altura do pico, etc) no estudo da linearidade.	
x	Concentração do analito no estudo da linearidade	mg.L ⁻¹

b	Interseção com o eixo y no estudo da linearidade	
a	Coeficiente angular/inclinação da curva analítica no estudo da linearidade	
CV	Coeficiente de variação	
DPR	Desvio padrão relativo	
s	Estimativa do desvio padrão relativo (DPR)	
\bar{x}	Valor médio da série de medidas realizadas.	
R%	Recuperação, relacionada à exatidão do método analítico	
C ₁	Concentração da amostra com adição de padrão	mg.L ⁻¹
C ₂	Concentração da amostra sem adição de padrão	mg.L ⁻¹
C ₃	Concentração da quantidade de analito utilizada como adição de padrão.	mg.L ⁻¹
G _{<}	Estatístico mínimo de Grubbs baseado na série de dados obtidos	
G _{>}	Estatístico máximo de Grubbs baseado na série de dados obtidos	
x _{i<}	Menor valor obtido nas respostas analíticas no nível de concentração estudado.	
x _{i>}	Maior valor obtido nas respostas analíticas no nível de concentração estudado.	
V _{0(CO2)} ou V _{mic0}	Volume de microporo estreito, determinado pela isoterma de CO ₂ ao ajustar o modelo DR	cm ³ .g ⁻¹
V _t ou V _T	Volume total de poros	cm ³ .g ⁻¹
ΔH _{im}	Entalpia de imersão	J.g ⁻¹
q ^{net}	Calor líquido de adsorção	J.g ⁻¹
θ _{Alleg}	Recobrimento de uma superfície plana ideal, formação de monocamada no equilíbrio.	
K _A	Constante cinética característica do processo em equilíbrio	L.mg ⁻¹
C _A	Concentração do componente estudado na fase fluida	mg.L ⁻¹

C_{eq}	Concentração do adsorvato presente na fase líquida ao ser atingido o equilíbrio	$mg.L^{-1}$
q_e	Quantidade adsorvida em equilíbrio com C_{eq}	$mg.g^{-1}$
$q_{máx}$	Quantidade máxima adsorvida por unidade de massa	$mg.g^{-1}$
K_L	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir	$L.mg^{-1}$
K_F	Constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich	$L.mg^{-1}$
n	Fator de heterogeneidade para os modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich.	
K_{LF}	Constante de afinidade de adsorção	$L.mg^{-1}$
LD	Limite de detecção	$mg.L^{-1}$
LQ	Limite de quantificação	$mg.L^{-1}$
S_{BET}	Área superficial aparente calculada a partir do modelo BET	$m^2.g^{-1}$
V_{meso}	Volume de mesoporos	$cm^3.g^{-1}$
R^2	Fator de correlação no ajuste aos modelos	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	A QUESTÃO AMBIENTAL.....	23
2.2	PETROLEO.....	25
2.2.1	Constituição do petróleo.....	26
2.2.2	Refino do petróleo.....	27
2.3	DERIVADOS DO PETRÓLEO.....	28
2.3.1	Gasolina.....	28
2.3.2	Diesel.....	29
2.4	TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO.....	31
2.4.1	Hidrodessulfurização (HDS)	32
2.4.2	Dessulfurização por adsorção (ADS)	33
2.5	FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO.....	34
2.5.1	Adsorvente.....	37
2.5.2	Carvão ativado.....	39
2.5.3	Cinzas de bagaço de cana de açúcar.....	43
2.6	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ADSORVENTES.....	43
2.6.1	Parâmetros texturais: isoterma de adsorção de N ₂	43
2.6.2	Difração de raios -X (DRX).....	47
2.6.3	Análise elementar.....	48
2.6.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (<i>DRIFTS</i>).....	49
2.6.5	Ponto de carga zero (PCZ).....	50
2.6.6	Calorimetria de imersão.....	50
2.7	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	51
2.7.1	Modelo de isoterma de Langmuir.....	51
2.7.2	Modelo de isoterma de Freundlich.....	53
2.7.3	Modelo de isoterma Langmuir-Freundlich.....	55
2.8	VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS.....	56
2.8.1	Linearidade.....	57
2.8.2	Precisão (repetitividade).....	58
2.8.3	Exatidão (recuperação).....	59

2.8.4	Limite de detecção (LD)	59
2.8.5	Limite de quantificação (LQ)	60
2.8.6	Teste de Grubbs.....	60
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	62
3.1	PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	62
3.1.1	Cinzas funcionalizadas.....	62
3.1.1.1	<i>Cinzas funcionalizadas com HNO₃</i>	62
3.1.1.2	<i>Cinzas funcionalizadas com NH₄OH</i>	63
3.1.2	Cinzas ativadas com CO ₂	63
3.1.3	Carvões ativados.....	64
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	65
3.2.1	Análise textural por adsorção/dessorção de N ₂ e CO ₂	65
3.2.2	Difração de raios X.....	66
3.2.3	Análise elementar.....	66
3.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho por reflectância difusa (<i>DRIFTS</i>)	66
3.2.5	Ponto de carga zero (PCZ)	67
3.2.6	Calorimetria de imersão.....	67
3.3	ESTUDO ADSORTIVO.....	68
3.3.1	Preparo da solução modelo.....	69
3.3.2	Quantificação de dibenzotiofeno.....	69
3.3.2.1	<i>Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS)</i>	69
3.3.2.2	<i>Espectrofotometria na região do UV-Visível</i>	70
3.3.2.3	<i>Validação dos métodos analíticos de quantificação</i>	70
3.3.3	Estudo da concentração do adsorvente.....	70
3.3.4	Cinética de adsorção em banho finito de líquidos.....	71
3.3.5	Equilíbrio de adsorção.....	71
3.3.6	Ajuste dos dados experimentais.....	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	72
4.1.1	Parâmetros texturais dos adsorventes.....	72

4.1.1.1	<i>Cinza de bagaço de cana de açúcar (CB), CB funcionalizada com HNO₃ e NH₄OH: CBFA e CBFB.....</i>	72
4.1.1.2	<i>Ativação de CB com co₂: desenvolvimento de microporosidade estreita.....</i>	76
4.1.1.3	<i>Carvões ativados de bagaço de cana de açúcar: efeito da concentração do agente químico.....</i>	78
4.1.2	Difração de raios X (DRX).....	81
4.1.2.1	<i>Cinza de bagaço de cana de açúcar (CB), CB funcionalizada com HNO₃ e NH₄OH: CBFA e CBFB.....</i>	81
4.1.2.2	<i>Adsorventes ativados com CO₂.....</i>	82
4.1.2.3	<i>Carvões ativados de bagaço de cana de açúcar.....</i>	84
4.1.3	Química superficial.....	85
4.1.3.1	<i>Análise elementar.....</i>	85
4.1.3.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa (DRIFTS).</i>	87
4.1.3.3	<i>Ponto de Carga Zero (PCZ).....</i>	91
4.1.3.4	<i>Calorimetria de imersão.....</i>	93
4.2	QUANTIFICAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO EM SOLUÇÃO: VALIDAÇÃO DAS METODOLOGIAS EMPREGADAS.	98
4.2.1	Validação em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS).....	99
4.2.2	Validação em espectrofotometria UV-VIS.....	102
4.3	TESTE DE CONCENTRAÇÃO DO ADSORVENTE.....	104
4.4	TESTE CINÉTICO EM BANHO INFINITO.....	107
4.5	TESTE DO EQUILÍBRIO.....	110
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	118
5.1	CONCLUSÕES.....	118
5.2	SUGESTÕES.....	120
	REFERÊNCIAS	121
	APÊNDICES	131

1 INTRODUÇÃO

O constante crescimento econômico, ligado diretamente ao desenvolvimento industrial, tem promovido o aumento do consumo de produtos derivados de petróleo, tais como a gasolina e o diesel. No entanto, o uso desses combustíveis acarreta problemas ambientais sérios, uma vez que o enxofre – um dos principais componentes dos óleos crus-gera ácido sulfúrico responsável pela chuva ácida, acarretando problemas de poluição que impactam o ambiente (NADADUR e HOLLINGSWORTH, 2015).

A presença de enxofre e seus derivados considera-se indesejada no petróleo, promovendo ações lideradas para a diminuição do teor de enxofre em combustíveis, com legislação rigorosa sobre as emissões atmosféricas. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no ano de 1986, estabeleceu mediante a resolução N° 18, a instituição do Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE), órgão responsável por estabelecer os limites máximos de emissão de poluentes do ar para os motores de veículos. Atualmente, os limites de enxofre em combustíveis é de 10 mg.L⁻¹ para o Diesel (CONAMA, 2008) e 50 mg.L⁻¹ para a gasolina (ANP, 2009a), fazendo com que as refinarias modifiquem seus processos de produção para atingir as mencionadas metas.

Existem diversas tecnologias de dessulfurização de combustíveis tais como hidrodessulfurização (HDS), dessulfurização por líquidos iônicos, adsorção, dessulfurização oxidativa e biodessulfurização, sendo considerada a hidrodessulfurização como a mais importante, porém, os outros métodos mencionados têm mostrado potencial para ser possível substituto ou complemento da HDS em futuros sistemas de refinaria (SPEIGHT, 2011).

HDS é o processo mais amplamente utilizado para tratar o óleo cru e diferentes frações vindas como produtos da destilação. Sendo uma tecnologia que converte os compostos organo-sulfurados em sulfeto de hidrogênio e outros sulfetos inorgânicos, sob condições de alta temperatura (550K-630K) e pressão (10 atm – 200 atm), e usa hidrogênio na presença de catalisadores metálicos (SPEIGHT, 2014).

No entanto, compostos organosulfurados de alta massa molar com comportamento refratário tais como benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados alquilados, apresentam resistência à HDS, sendo necessário aumentar as condições

de operação, aumentando o custo da mesma. Portanto, tem-se voltado atenção aos processos que possam gerar bons rendimentos em condições brandas de operação, como é o caso da dessulfurização por adsorção (ADS).

O principal desafio na ADS é o desenvolvimento de adsorventes econômicos com elevada capacidade de adsorção e seletividade pela molécula de interesse.

Durante a investigação do estado da arte em relação a adsorventes econômicos que apresentem capacidade de remoção de dibenzotiofeno, não foram encontrados trabalhos e/ou pesquisas que utilizem as cinzas de bagaço de cana de açúcar para tal fim. Portanto, esta pesquisa oferece como fato inédito o uso de adsorventes obtidos da pirólise de bagaço de cana de açúcar na remoção de dibenzotiofeno em combustível modelo.

Diante disto, o presente trabalho tem por objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar adsorventes obtidos a partir do bagaço de cana de açúcar visando sua aplicação em processos de remoção de dibenzotiofeno em mistura, tendo isooctano como solvente.

Visando atender esse objetivo, foram delineados como objetivos específicos:

1. Desenvolver adsorventes a partir do bagaço de cana de açúcar mediante ativação química com ácido fosfórico e ativação física com dióxido de carbono da cinza (*in natura*) de bagaço de cana de açúcar.
2. Caracterizar física e quimicamente os adsorventes preparados e também as cinzas *in natura*.
3. Realizar estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção.
4. Correlacionar as características físico-químicas dos adsorventes com a sua capacidade de adsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados estudos relacionados à presença de enxofre em combustíveis automotivos: aspectos relacionados com o meio ambiente e a saúde, as tecnologias existentes para remoção de compostos sulfurados com ênfase nos processos adsorptivos e o uso de bagaço de cana de açúcar como precursor de adsorventes para tal fim.

2.1 A QUESTÃO AMBIENTAL

O constante crescimento econômico, ligado diretamente ao desenvolvimento industrial, tem promovido o aumento do consumo de produtos derivados de petróleo, tais como a gasolina e o diesel. No entanto, o uso desses combustíveis acarreta problemas ambientais sérios, uma vez que compostos de enxofre estão presentes e na combustão, o enxofre (S) transforma-se em SO_2 , que pode ser oxidado para formar SO_3 que por sua vez, pode reagir com água para formar ácido sulfúrico responsável pela chuva ácida. Esta gera problemas de poluição sendo uma das principais preocupações relacionadas com o impacto ambiental, pois as emissões geradas por motores de combustão afetam diretamente o equilíbrio da atmosfera, das águas e do solo (NADADUR e HOLLINGSWORTH, 2015).

Em relação à saúde humana influencia na qualidade de vida das pessoas, afetando principalmente por via inalatória, irritando nariz, garganta e pulmões (CETESB, 2012). Uma exposição a altos níveis de SO_2 , por exemplo, pode levar a dificuldade respiratória, com agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares. O SO_2 torna-se nocivo para os humanos quando em concentrações superiores a 100 mg.L^{-1} sendo letal quando se encontra em concentrações na ordem de 400 a 500 mg.L^{-1} (VALLERO, 2014).

Os compostos de enxofre causam também aumento na taxa de corrosão de equipamentos, tubulações e o envenenamento de catalisadores automotivos, utilizados no tratamento de gases de exaustão, fazendo com que exista um aumento nas emissões de outros gases poluentes tóxicos, além de contribuir nas emissões de material particulado devido à presença de sulfatos (FARAH, 2012).

Diante do exposto, a presença de enxofre e seus derivados no petróleo, considera-se indesejada, promovendo ações lideradas para a diminuição do teor de

enxofre em combustíveis, com legislação rigorosa sobre as emissões atmosféricas. Por exemplo: a Agência de Proteção ao Meio ambiente dos (EPA) desde Janeiro de 2001, anunciou regras que exigiam a redução de 97% no teor de enxofre no diesel de rodovias (SONG e MA, 2003).

No Brasil tem sido observada uma evolução tanto nas políticas como nos regulamentos para reduzir a poluição atmosférica: o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no ano de 1986, estabeleceu mediante a resolução N° 18, a instituição do Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE) tendo este, vários objetivos destacáveis tais como (CONAMA, 1986):

1. Reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores visando o atendimento aos padrões de qualidade do ar, especialmente nos centros urbanos;
2. Promover o desenvolvimento tecnológico nacional, tanto na engenharia automobilística, como também em métodos e equipamentos para ensaios e medições da emissão de poluentes;
3. Promover a melhoria das características técnicas dos combustíveis líquidos, postos à disposição da frota nacional de veículos automotores, visando a redução de emissões poluidoras à atmosfera;
4. Estabelecer os limites máximos de emissão de poluentes do ar para os motores de veículos.

O PROCONVE estabeleceu um plano de ações tanto para veículos leves (L) como para pesados (P). No caso dos veículos leves, a primeira fase, conhecida como L1, foi implementada em 1988 chegando até a fase atual L6, que foi introduzida pelo CONAMA em 2009, mediante a resolução N° 415 (CONAMA, 2009), sendo estabelecidos novos limites máximos para a emissão de escapamento de veículos automotores.

No caso dos veículos pesados, as primeiras fases, P1 e P2, implementadas em 1990, visavam a diminuição de emissão gasosa e de material particulado. No ano de 2005 se deu início ao processo de estabelecer novas especificações para o teor de enxofre no óleo diesel, começando pelo óleo diesel comercializado no interior com 2000 mg.L⁻¹ de enxofre (conhecido como S 2000) e o diesel comercializado nas regiões metropolitanas com concentração de 500 mg.L⁻¹ (conhecido como S 500). Na fase P6, projetada pelo marco normativo para dar início em 2009 segundo a resolução

Nº 315 de 2002 do CONAMA, houve problemas na implementação da mesma, devido aos atrasos por parte da Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP) na especificação do combustível (diesel) a ser comercializado (PROCONVE, 2010).

Em 2008, o CONAMA mediante a sua resolução Nº 403, aprovou a fase P7, implicando a disponibilização de um óleo diesel cujo teor de enxofre deveria ser de 10 mg.L⁻¹ (CONAMA, 2008).

Paralelamente a estas resoluções do CONAMA, a ANP estabeleceu novos teores de enxofre em combustíveis, para veículos leves e pesados. Na resolução Nº 39 de 2009, a ANP fixou o valor de 50 mg.L⁻¹ como valor limite no teor de enxofre na gasolina comum e premium, para comercialização a partir do dia 1 de janeiro de 2014 (ANP, 2009a). Para veículos pesados, a ANP emitiu a resolução Nº 31 de 2009, estabelecendo 10 mg.L⁻¹ como valor limite no teor de enxofre do óleo diesel para comercialização a partir do dia 1 de janeiro de 2013 (ANP, 2009b), sendo respaldada pela resolução 65 de 2011 da ANP, onde foi estabelecida a especificação do óleo diesel de uso rodoviário dentro dos critérios estipulados pela fase P-7 da PROCONVE (ANP, 2011).

Para obedecer a legislação vigente, há a necessidade de que as refinarias sejam adaptadas desenvolvendo ou aprimorando processos de tratamento na remoção de enxofre.

2.2 PETRÓLEO

O petróleo é um material fóssil, oleoso e inflamável, menos denso que a água e com coloração variada, cuja composição é uma complexa mistura de hidrocarbonetos, usualmente com menores quantidades de compostos orgânicos que contêm nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) também como traços de compostos que contêm metais, tais como vanádio (V), níquel (Ni), ferro (Fe) e cobre (Cu) (SPEIGHT, 2014).

Na Tabela 1, pode-se observar a faixa de composição do petróleo, sendo importante salientar que a presença dos heteroátomos – elementos diferentes de carbono (C) e hidrogênio (H) – mesmo em baixas concentrações, causa problemas no processo de refino do petróleo, principalmente pelo envenenamento dos

catalisadores utilizados, a corrosão dos equipamentos e pela afetação na qualidade dos produtos finais derivados do petróleo.

Tabela 1. Composição química de um petróleo médio.

Elemento	Proporção
Carbono	83,0% - 87,0%
Hidrogênio	10,0% - 14,0%
Nitrogênio	0,1% - 2,0%
Oxigênio	0,05% - 1,5%
Enxofre	0,05% - 6,0%
Metais (Ni e V)	< 1000 mg.kg ⁻¹

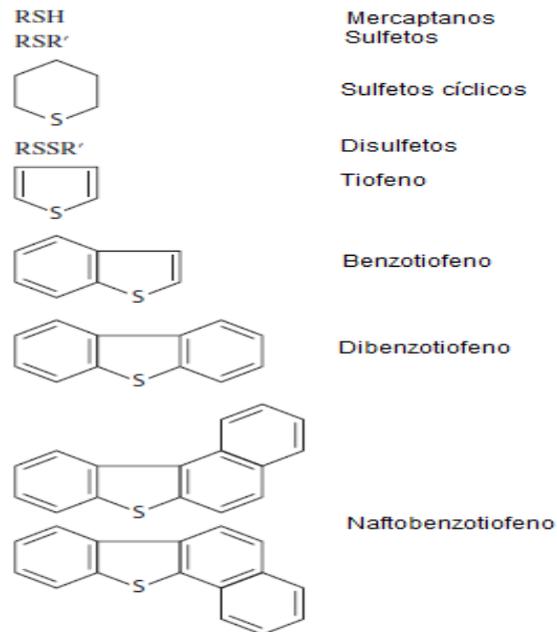
Fonte: Adaptado de SPEIGHT, (2014).

2.2.1 Constituição do Petróleo

O petróleo está constituído por compostos que podem ser agrupados em duas classes: hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos, ressaltando que o enxofre (S) pode estar presente nas formas orgânicas, inorgânicas – como gás sulfídrico (H₂S) – e enxofre elementar (S⁰). O teor de contaminantes aumenta nas frações mais pesadas do petróleo do que nas mais leves (FARAH, 2012).

O enxofre é o terceiro átomo/elemento mais abundante no petróleo, como foi mencionado na Tabela 1, é encontrado no petróleo nas seguintes formas (Figura 1): mercaptanos, sulfetos, polissulfetos, enxofre em anéis (benzotiofenos e derivados), moléculas policíclicas contendo ainda N e O, gás sulfídrico e enxofre elementar (FARAH, 2012).

Figura 1. Nomenclatura e tipo de compostos orgânicos com enxofre.



Fonte: Adaptado de SPEIGHT, (2017).

Os compostos sulfurados são encontrados em todo tipo de petróleo, seja na sua forma inorgânica ou orgânica, sendo observado que, quanto maior a densidade do petróleo, maior o seu teor de enxofre. Alto conteúdo de enxofre é considerado prejudicial na maioria dos derivados do petróleo, quanto maiores as quantidades de enxofre encontradas nas frações mais pesadas, mais severas serão as condições nas quais acontecem as reações de hidrotreatamento. Portanto, sua remoção ou conversão em compostos menos indesejados é um dos principais objetivos na pesquisa e desenvolvimento dentro do refino de petróleo.

2.2.2 Refino do petróleo

O refino de petróleo é constituído por um conjunto de processos de tipo físico e químico, os quais podem ser divididos em três (3) grandes classes: processos de separação, processos de conversão e processos de tratamento (FARAH, 2012).

Os processos de separação consistem em separar a carga do processo a partir de alguma propriedade particular, como ponto de ebulição (destilação), solubilidade (desaromatização, desasfaltação), ponto de fusão (desparafinação), entre outros. Nesses processos não acontece transformação química das substâncias que compõem a carga. A destilação é o processo chave para a obtenção de

derivados/produtos do petróleo, separando as moléculas do óleo cru em moléculas de menor tamanho as quais terão propriedades e usos diferenciados.

Os processos de conversão consistem na transformação química dos constituintes da carga, sendo transformados em outros hidrocarbonetos. Estes processos podem ter a presença de catalisadores. Estes processos são complementados pelos processos de separação, caso seja necessária a separação da carga em frações específicas.

Os processos de tratamento ou também conhecidos como processos de acabamento têm como objetivo remover contaminantes indesejados buscando não alterar a identidade física e/ou química dos hidrocarbonetos (embora existam processos que mudem em pequena medida as propriedades da carga, como é o caso do hidrotreatamento).

A seguir, serão abordados dois dos principais derivados do petróleo: a gasolina e o diesel, que são de maior interesse nesta pesquisa, devido ao seu uso comum e estrita regulamentação referente à qualidade e o impacto ambiental.

2.3 DERIVADOS DO PETRÓLEO

Existem mais de 2000 produtos provenientes de uma refinaria de petróleo, os quais podem apresentar diferentes tamanhos de molécula e composição. Os derivados do petróleo mais destacados são: GLP (Gás liquefeito de petróleo), Nafta, Gasolina automotiva, Gasolina de aviação, Querosene, Combustível para avião (*Jet Fuel*), Óleo diesel, Parafinas, Óleos lubrificantes, Óleo combustível pesado, Ceras e Coque asfáltico de petróleo (FARAH, 2012).

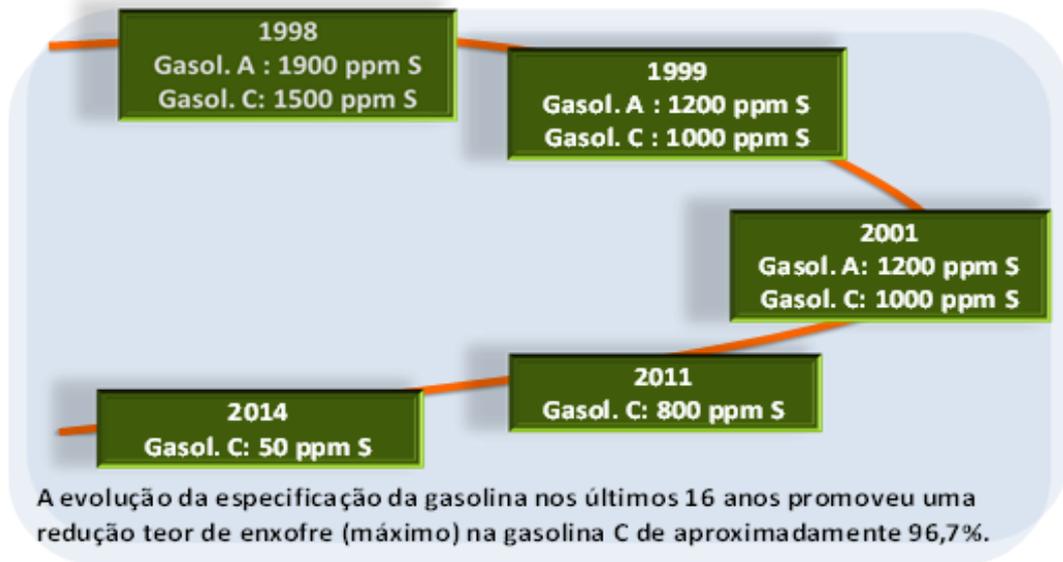
2.3.1 Gasolina

A gasolina é um derivado combustível do petróleo destinado aos veículos a combustão interna de ignição por centelha que operam segundo o ciclo Otto. Formada por hidrocarbonetos parafínicos – normais e ramificados-, olefínicos –normais e ramificados-, aromáticos e naftênicos, com cadeias compostas entre 4 a 12 carbonos e intervalo de temperatura de ebulição entre 300K e 600K (FARAH, 2012).

Além de ser cumprida a condição do número mínimo de octano na produção de uma gasolina, pode-se perceber a regulação existente referente à composição da

gasolina para reduzir as emissões poluentes devido ao seu uso (ANP, 2015). Dentre os vários elementos que podem causar poluição atmosférica, o enxofre vem se destacando pela constante preocupação e acompanhamento, observando-se mudanças drásticas no regulamento, como pode ser observado na Figura 2:

Figura 2 Evolução do limite máximo do teor de enxofre especificado pela ANP desde o ano de 1998.



Fonte: ANP (2013b).

Observa-se uma marcada diminuição na regulação da concentração do enxofre na gasolina comercializada. A partir do ano de 1998 até 2014, houve diminuição de 1850 mg.kg^{-1} de enxofre. Este fato é acompanhado pela constante melhoria da tecnologia existente e do surgimento de novas tecnologias que permitam remover o enxofre até os valores estabelecidos pelos órgãos responsáveis, fazendo com que o processo dentro de uma refinaria seja modificado ao implementar tais melhorias (ANP 2013b).

2.3.2 Diesel

O diesel é o derivado de petróleo constituído por hidrocarbonetos com cadeias de 10 a 25 átomos de carbono e cujo intervalo de temperatura de destilação situa-se entre 420K e 680K. Desenvolvido para veículos movidos por motores que funcionam segundo o ciclo Diesel, de combustão interna e ignição por compressão (FARAH, 2012).

No Brasil, o diesel é o derivado de petróleo mais consumido, devido à estrutura do transporte brasileiro, destacando que, atualmente, o diesel comercializado deve receber adição de biodiesel de 8% em volume, segundo a resolução N° 11 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) de 2016, baseados na Lei 13.033 de 2014 da Presidência da República (CNPE, 2016).

TIPOS DE ÓLEO DIESEL

No Brasil, dependendo do teor de enxofre, do número de cetanas e da presença de alguns aditivos específicos para cumprir as diferentes exigências estabelecidas por diferentes órgãos, existem os seguintes tipos de óleo diesel (PETROBRAS, 2015b):

- Óleo diesel *podium*: Produto exclusivo da Petrobras, apresenta teor máximo de enxofre de 10 mg.kg^{-1} , formado por correntes de petróleo especiais, junto com aditivos exclusivos, mantendo limpo o sistema e injeção além de reduzir a formação de espuma. Não é ofertado para a totalidade do território brasileiro.
- Óleo diesel aditivado: É um diesel com concentração de enxofre de 10 mg.kg^{-1} (S-10) ou 500 mg.kg^{-1} (S-500, dependendo da localidade de consumo, se interior ou metropolitano e da tecnologia do motor), provido de um pacote de aditivos que garantem maior eficiência. Os principais aditivos são: detergente/dispersante, anti-corrosivo, anti-espumante, deselmusificante. Dependendo da concentração de enxofre, pode ser amarelo (10 mg.kg^{-1}) ou vermelho (500 mg.kg^{-1}), sendo realizada esta diferenciação para evitar equívocos na comercialização do combustível. Cabe salientar que o diesel S-10 é obrigatório para veículos produzidos desde janeiro de 2012.
- Óleo diesel comum: atende as mesmas concentrações de enxofre do Óleo diesel aditivado, além da concentração para combustível de uso no rodoviário, o S-1800 porém sem a adição dos aditivos.

Como foi mencionado anteriormente, o teor de enxofre influi no desgaste do motor, na formação de depósitos e nas emissões de poluentes. Também, quanto menor for o teor de enxofre no óleo diesel, haverá redução no desgaste dos anéis dos cilindros, e nos depósitos em pistões também haverá redução da lubricidade, ao remover determinados compostos polares benéficos na lubricidade do óleo diesel,

sobre tudo no óleo diesel proveniente do hidrotratamento. As principais formas nesta fração que contém enxofre são os benzotiofenos e dibenzotiofenos (FARAH, 2012).

Assim, processos de remoção de enxofre – processos de dessulfurização - durante o refino de petróleo são necessários para poder cumprir com o exigido pelos distintos e rigorosos órgãos de controle. Tudo isto tem fomentado maior curiosidade e atenção no desenvolvimento de processos que sejam mais baratos, quer dizer, processos com uma boa eficiência e de baixo custo.

2.4 TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO

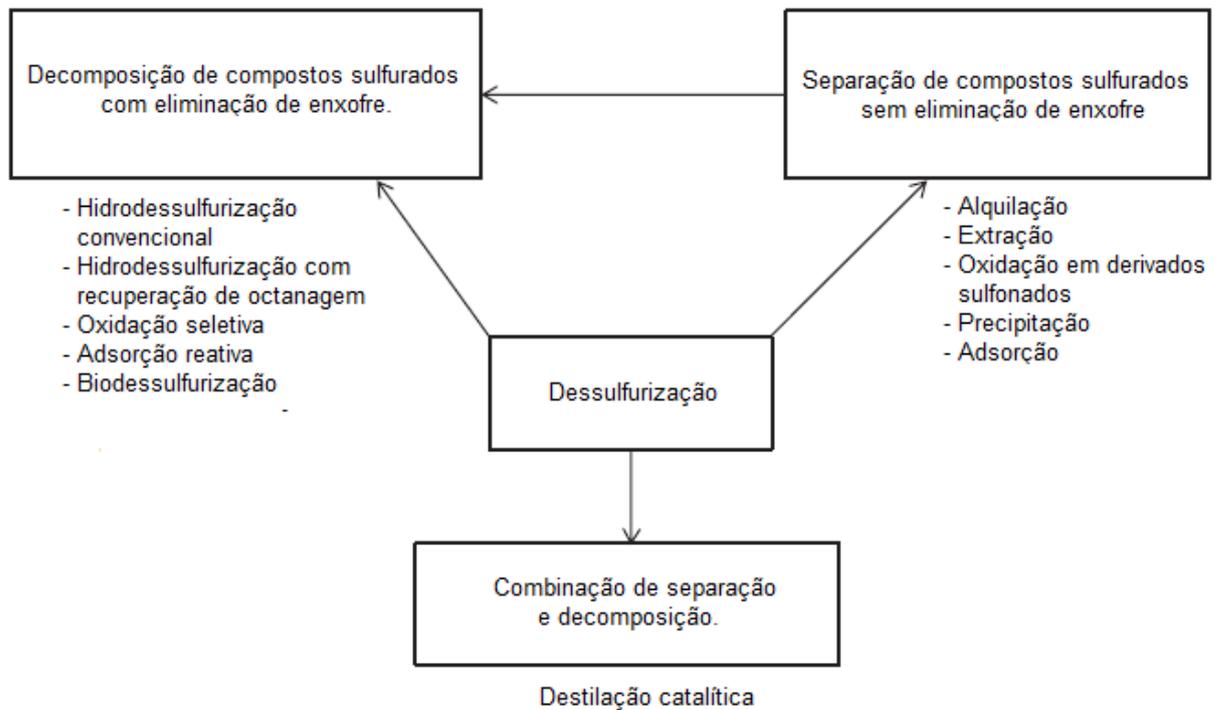
Existem diversas tecnologias de dessulfurização tais como hidrotratamento (hidrodessulfurização), dessulfurização por líquidos iônicos, adsorção, dessulfurização oxidativa e biodessulfurização, sendo considerada a hidrodessulfurização como a mais importante, porém, os outros métodos mencionados têm mostrado potencial para ser possível substituto ou complemento da hidrodessulfurização em futuros sistemas de refinaria (SPEIGHT, 2011).

De acordo com El-Gendy (2015) os processos de dessulfurização podem ser classificados como:

1. O destino dado aos compostos organosulfurados durante o processo de dessulfurização;
2. O papel do hidrogênio;
3. A natureza do processo empregado (físico ou químico).

Uma classificação geral dos processos de dessulfurização baseada na transformação dos compostos organo-sulfurados pode ser vista na Figura 3.

Figura 3. Classificação dos processos de dessulfurização baseada na transformação dos compostos organo-sulfurados.



Fonte: Adaptado de EL-GENDY, 2015.

2.4.1 Hidrodessulfurização (HDS)

HDS é o processo mais amplamente utilizado para tratar o óleo cru e diferentes frações vindas como produtos da destilação. Sendo uma tecnologia que converte os compostos organo-sulfurados em sulfeto de hidrogênio e outros sulfetos inorgânicos, sob condições de alta temperatura (550K-630K) e pressão (10 atm – 200 atm), e usa hidrogênio na presença de catalisadores metálicos, tais como: Co-Mo suportado em Al_2O_3 ou Ni-Mo suportado em Al_2O_3 . O sulfeto de hidrogênio resultante pode ser oxidado para obter enxofre elementar (SPEIGHT, 2014).

No entanto, compostos organosulfurados de alta massa molar com comportamento refratário tais como benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados alquilados, apresentam resistência à remoção. Portanto, o HDS é eficaz para remover tióis, sulfetos e dissulfetos mas não para compostos tiofênicos.

Com as políticas e demandas crescentes em busca de combustíveis com menor teor de enxofre, o processo de HDS requer de condições mais severas de temperatura e pressão, tendo como resultado menores rendimentos da operação. Estudos cinéticos realizados por Ma, Sun e Song (2002), mostraram que menores

teores de enxofre exigiam maiores volumes do reator de HDS, maiores quantidades de catalisador, fazendo o custo da operação ainda maior. Também foi observado por Monticello (1998) que, quando é desejado um combustível com ultrabaixo teor de enxofre, além do maior volume do reator mencionado, maiores tempos de processamento e maiores consumos de hidrogênio e energia (em função da temperatura e pressão) são necessários.

Além de menores rendimentos, outro inconveniente encontrado em HDS quando as condições de pressão e temperatura são mais severas, é a ocorrência de reações indesejadas. Por exemplo, a maiores pressões de trabalho aumenta-se a saturação de olefinas e aromáticos, fazendo com que, no caso da gasolina, o número de octanas seja reduzido. Com temperaturas maiores, aumenta-se a formação de coque e, portanto, a vida útil dos catalisadores será diminuída (SHOREY (1999) *apud* AMORIM (2009)).

Um fato que deve ser ressaltado é a tendência de serem encontrados óleos crus com uma maior concentração de impurezas, dificultando ainda mais a obtenção de combustíveis com menor teor de enxofre.

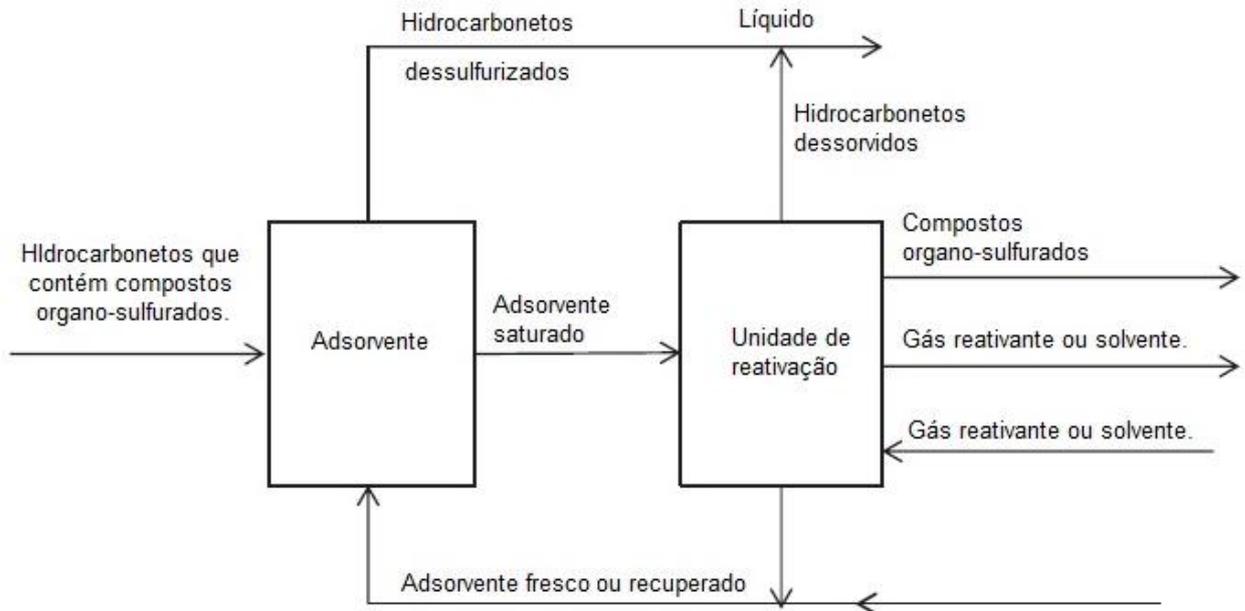
Portanto, tem-se voltado atenção aos processos que possam gerar bons rendimentos em condições brandas de operação, como é o caso da adsorção, tema central desta pesquisa.

2.4.2 Dessulfurização por adsorção (ADS)

Adsorção é um fenômeno entre fases que ocorre com a transferência de moléculas presentes em uma fase fluida (gás e/ou líquida) para uma superfície de um sólido, acontecendo o acúmulo de moléculas. Quanto maior for a área interfacial, mais favorável será a adsorção, por isto que, geralmente, os adsorventes são sólidos porosos. O mecanismo do fenômeno de adsorção irá depender da natureza da interação: se for de tipo física (fraca) ou tipo química (forte).

Como pode ser observado na Figura 4, na ADS não existe destruição das moléculas organosulfuradas e sua eficiência reside principalmente nas propriedades do adsorvente: capacidade de adsorção, seletividade, durabilidade e capacidade de regeneração (BABICH e MOUJLIN, 2003).

Figura 4. Virtual processo de dessulfurização por adsorção (ADS).



Fonte: Adaptado de EL-GENDY, 2015.

Os adsorventes usados industrialmente são, geralmente, sólidos microporosos sintéticos: carvões ativados, peneiras moleculares de carvão, alumina ativada, sílica gel, zeólitas e argilas. Os adsorventes encontram-se na forma de aglomerados, pellets ou monólitos com um tamanho de partícula consistente à sua aplicação (GAWANDE e KAWARE, 2014).

Os compostos organosulfurados podem ser retirados de combustíveis via adsorção mediante 3 mecanismos: 1. Complexação π , 2. Forças de van der Waals (dispersivas) e 3. Interações eletrostáticas (AL ZUBAIDY *et. al.* 2013). O principal desafio na ADS é o desenvolvimento de adsorventes com elevada capacidade de adsorção e seletividade pela molécula de interesse, aproveitando da melhor maneira as interações mencionadas.

Seguindo este desafio, diversas pesquisas têm sido realizadas recentemente na remoção de compostos – via adsorção - da família dos benzotiofenos e dibenzotiofenos, empregando diferentes tipos de adsorventes, tais como: carvões ativados, zeólitas, sílicas modificadas e redes metal-orgânicas (MOF).

2.5 FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO

Adsorção é um processo físico-químico empregado amplamente para a separação de misturas onde é utilizado um agente de transferência de massa

conhecido como adsorvente, sendo relacionada a sua capacidade de separação com as propriedades e a sua qualidade. No entanto, faz-se necessário também conhecer e caracterizar a mistura a ser separada, para otimizar ou aumentar o aproveitamento das interações específicas entre a substância de interesse, sendo isto refletido numa maior capacidade de separação do processo. Adsorção pode ser entendido como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, no caso da adsorção, pode ser considerada essa camada sólido-gás ou sólido-líquido. O sólido é chamado de adsorvente, e o composto que apresenta capacidade de ser adsorvido, é chamado de adsorvato. O fluido no estado adsorvido é chamado de adsorvato (LOWELL *et.al.*, 2004). No entanto, sendo que os termos adsorvato e adsorvato são usados sem distinção na literatura, costuma-se utilizar o termo adsorvato para ambos (MARTIN, 1990).

Adsorção é um processo que acontece espontaneamente, devido a diminuição da energia livre na superfície ($\Delta G < 0$). Como o adsorvato passa a ter movimentos mais restritos, perdendo graus de liberdade nos seus movimentos, a variação da entropia também será negativa ($\Delta S < 0$), portanto, analisando a Equação 01, pode-se concluir que um processo adsorvativo é de caráter exotérmico ($\Delta H < 0$), sendo favorecido pela diminuição de temperatura, embora existam alguns casos onde esta tendência não é observada.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (01)$$

Uma separação por adsorção pode ser alcançada por meio de três mecanismos: 1) um mecanismo estérico, 2) um mecanismo cinético e 3) um mecanismo devido ao efeito do equilíbrio químico (DO, 1998).

O mecanismo estérico está relacionado com a forma das moléculas onde, unicamente, aquelas que têm forma e tamanho apropriados, poderão se difundir dentro do adsorvente, as restantes, serão excluídas do processo adsorvativo.

O mecanismo cinético correlaciona a diferença das velocidades de difusão das espécies químicas no seio do fluido, um exemplo conhecido é a obtenção de oxigênio do Ar a partir da adsorção em peneiras moleculares de carbono, porque o oxigênio tem uma velocidade de difusão bem maior em relação ao nitrogênio, facilitando a separação e a qualidade do produto final.

No mecanismo devido ao efeito do equilíbrio químico, as interações e a estabilidade termodinâmica do sistema adsorvato – adsorvente são relacionadas. Devido a isto, faz-se necessária a escolha adequada do adsorvente após análise das propriedades fundamentais da molécula objetivo. Que são: polarização, susceptibilidade magnética, momento de dipolo permanente, momento de quadrupolo e sua especiação devida ao pH, tudo isto sem esquecer a interação entre o sitio ativo de adsorção com outras espécies químicas, portanto, a seletividade também será importante na hora de determinar o melhor adsorvente para uma aplicação (YANG, 2003).

Como mencionado anteriormente, existem dois tipos de interação entre o sólido adsorvente e a molécula a ser adsorvida, dependendo da natureza das forças envolvidas na adsorção. Estes tipos de adsorção são a física (fisissorção) e a química (quimissorção).

Fisissorção: Ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas no fluído (gás ou líquido) e da superfície do sólido são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluído. As moléculas do fluído aderem-se à superfície do adsorvente e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluído adsorvido – seja gasoso ou líquido - e a fase fluída restante. As principais forças intra e intermoleculares envolvidas são as forças de van der Waals, que são relativamente fracas. Na adsorção física não é feita ou quebrada ligação alguma e, portanto, a natureza do adsorvato é inalterada (FOUST, *et. al.* 1982).

Quimissorção: Ocorre quando as interações do adsorvato e o adsorvente formam ligações químicas e envolve o rearranjo dos elétrons do fluído que interage com o sólido e a conseqüente formação da ligação química. O adsorvato sofre uma mudança química, geralmente dissociação, formando radicais ligados à superfície do sólido; geralmente a adsorção química é irreversível e é bastante difícil separar o adsorvato do adsorvente. As mudanças na entalpia aparecidas na quimissorção geralmente são bem maiores do que as da fisissorção. Normalmente, ΔH para a quimissorção encontra-se na faixa de -40 a -800 KJ/mol, enquanto que ΔH para a fisissorção está na faixa de -4 a -40 KJ/mol, similar às entalpias de condensação de um gás (LEVINE, 2002).

2.5.1 Adsorvente

A escolha do adsorvente é a parte mais importante no processo de adsorção. Tecnicamente, o adsorvente deve apresentar bom rendimento tanto no equilíbrio como na cinética de adsorção, sendo isto refletido em boas capacidades de adsorção/remoção e em tempos de residência/operação menores, fazendo com que sejam utilizadas quantidades menores de adsorvente.

Para poder cumprir com estes requerimentos, um adsorvente deve apresentar uma área superficial considerável e uma variada família de poros que compõem a porosidade do material, para facilitar o transporte do adsorvato ao interior do sólido.

Em 1985, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) recomendou, a partir da análise de adsorção física de Nitrogênio feita por Sing e colaboradores (1985), a classificação –segundo o tamanho- dos diferentes poros que compõem a estrutura porosa de um sólido:

- Macroporos: Poros com larguras que ultrapassam os 50 nm.
- Mesoporos: Poros com larguras que estão na faixa de 2 nm a 50 nm.
- Microporos: Poros com larguras inferiores a 2 nm.

Thommes *et al.* (2015), publicaram um artigo atualizado sobre a fissorção de gases e seu uso na caracterização de propriedades texturais do adsorvente, tais como área superficial e distribuição de tamanho de poro. Nesse trabalho, além das 3 classificações de poro citadas, são mencionados os ultramicroporos e nanoporos. Os primeiros são poros de largura inferior a 0,7 nm e, os segundos são poros com tamanho que não excede os 100 nm.

A porosidade dos adsorventes é usualmente caracterizada por um grupo de parâmetros: a) área superficial específica, b) volume específico de poros e a sua distribuição em relação ao diâmetro e c) Porosidade, como a fração do volume correspondente aos poros (ROBIN, 2015).

No processo de dessulfurização adsortiva, os adsorventes comercialmente disponíveis e mais utilizados são: carvão ativado, zeólita, alumina ativada e sílica gel. No entanto, novos materiais são pesquisados dia a dia, procurando aumentar a seletividade pelas moléculas organosulfuradas, já que existe competição pelos sítios ativos entre os compostos organosulfurados e aromáticos.

Resultados de pesquisas mais atuais sobre novos adsorventes que apresentaram capacidades de adsorção por moléculas organosulfuradas de alta massa molar são descritas a seguir:

Shi e colaboradores (2015) estudaram carvões ativados obtidos a partir da carbonização de um sal orgânico, dopando com diferentes átomos a superfície do sólido poroso obtido. O material mostrou boas capacidades de remoção e uma boa capacidade de regeneração.

Saleh e Danmaliki (2016) estudaram a influência dos tratamentos ácidos e básicos na capacidade de remoção de um carvão ativado obtido de resíduos de pneus de borracha. O tratamento ácido melhorou a capacidade de adsorção do material, apresentado ótimas percentagens de remoção de dibenzotiofeno com concentração inicial a 50 mg.L^{-1} , chegando a ser quase de 100%.

Wang e Wei (2017) estudaram um polímero de camada dupla que foi impresso na superfície de uma sílica magnética mesoporosa na adsorção de dibenzotiofeno e 4-metil-dibenzotiofeno utilizando como solvente n-hexano. O equilíbrio de adsorção foi atingido em 60 min e o material apresentou capacidades máximas de adsorção de $104,2 \text{ mg.g}^{-1}$ e $113,6 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente.

Danmaliki, Saleh e Shamsuddeen (2017) depositaram nanopartículas de níquel na superfície de um carvão ativado. Foi observado 96% de remoção de dibenzotiofeno, tendo como concentração inicial 59 mg.L^{-1} , porém, foi utilizada uma quantidade de adsorvente considerada pelos autores como alta: 0,5 g.

Guo *et al.* (2017) sintetizaram nanocompósitos a partir de uma mistura de carvão ativado, sílica e alumina, variando a acidez da superfície e seu efeito na deposição de cobre, visando a adsorção de dibenzotiofeno na mistura com n-octano, para efeitos de comparação, também foi estudada a mistura benzeno em n-octano. Foi observado que quanto maior for a deposição de cobre, maior a seletividade do adsorvente pelo dibenzotiofeno do que pelo benzeno, com tempos de teste de 48 horas a 300K de temperatura.

Mashkuri *et al.* (2017) empregaram como adsorvente nano-partículas de níquel suportadas em uma argila modificada para a remoção de dibenzotiofeno. A capacidade do adsorvente encontrada foi de 32 mg.g^{-1} .

Al-Ghouti *et al.*(2017) depositaram óxidos de manganês em carvões ativados comerciais, os quais receberam um tratamento básico com hidróxido de sódio previamente. A capacidade máxima de adsorção reportada para dibenzotiofeno foi de 26,2 mg.g⁻¹. Foi também observado que depositar óxido de manganês na superfície também aumenta a capacidade de adsorção para qualquer composto organosulfurado.

Lee e Valla (2017) estudaram zeólitas de tipo Y para a dessulfurização de uma mistura de dibenzotiofeno em n-octano. Foi realizado um tratamento nas zeólitas visando aumentar sua mesoporosidade. Foi realizada troca iônica para inserir íons metálicos de cério e cobre. Os autores verificaram que a mesoporosidade facilitou a adsorção de compostos organosulfurados, ao diminuir a resistência à difusão, aumentando a acessibilidade aos sítios ativos enquanto que os cátions melhoraram a seletividade e capacidade de adsorção. O cério também aparece na pesquisa realizada por Danmaliki e Saleh (2017), onde o sistema adsorvente, composto por nano-partículas de cério e ferro suportadas em carvão ativado é empregado na adsorção/remoção de tiofenos, mostrando uma capacidade de adsorção para o compósito carvão ativado/Cério/Ferro de 16 mg.g⁻¹.

Bagheri *et al.* (2017), sintetizaram uma estrutura metal orgânica (MOF) baseada em cobalto (Co) para a remoção de dibenzotiofeno, encontrando a máxima quantidade adsorvida de 825 mg.g⁻¹ de adsorvente. Concluíram também que o ligante orgânico (dicarboxilato não linear) não interagia via complexação π com o anel aromático do dibenzotiofeno e sim com os sítios ativos nas vizinhanças dos átomos de Cobalto. A solução modelo era composta por dibenzotiofeno e n-hexano.

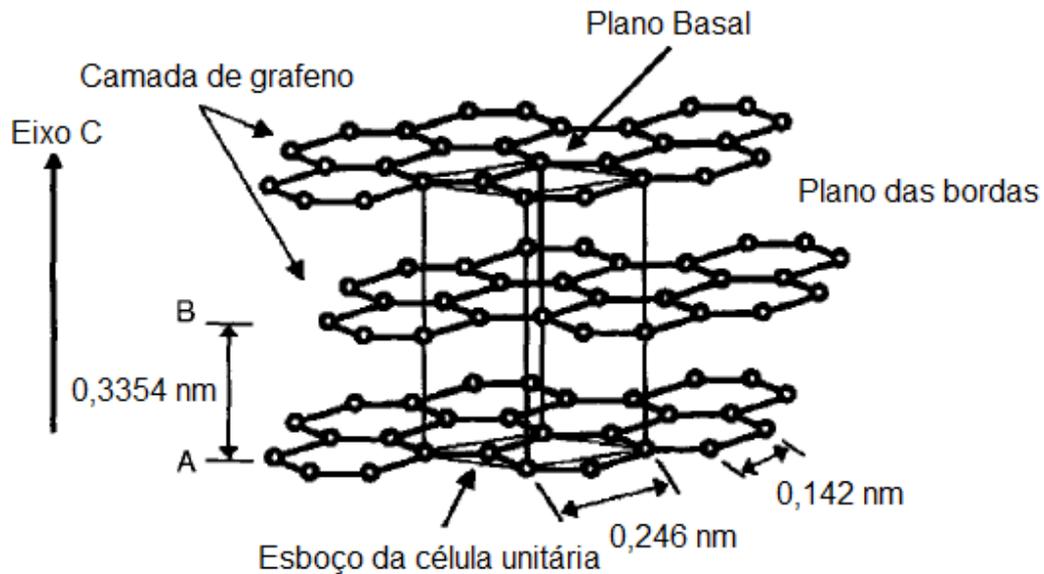
Olajire, Abidemi e Benson (2017) investigaram o papel que teriam nano-partículas de prata suportadas em um carvão ativado obtido por ativação química com ácido fosfórico (H₃PO₄) de grãos gastos provenientes de indústrias produtoras de cerveja. Os materiais apresentaram máxima capacidade de adsorção de 29,8 mg de dibenzotiofeno por grama de adsorvente.

2.5.2 Carvão ativado

Os carvões são considerados como arranjos desorganizados de cristais simples de grafite (uma das formas alotrópicas do carbono) hexagonal que, dependendo do grau de organização, apresentam maior ou menor porosidade.

Camadas de arranjos de seis átomos de carbono são conhecidos como camadas de grafeno, formando uma sequência ABABAB (Figura 5). As ligações dentro das camadas são do tipo sigma (σ) com arranjo trigonal sp^2 apresentando ligações pi (π) deslocalizadas entre camadas. Este tipo de materiais pode apresentar áreas superficiais de $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a $3000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006).

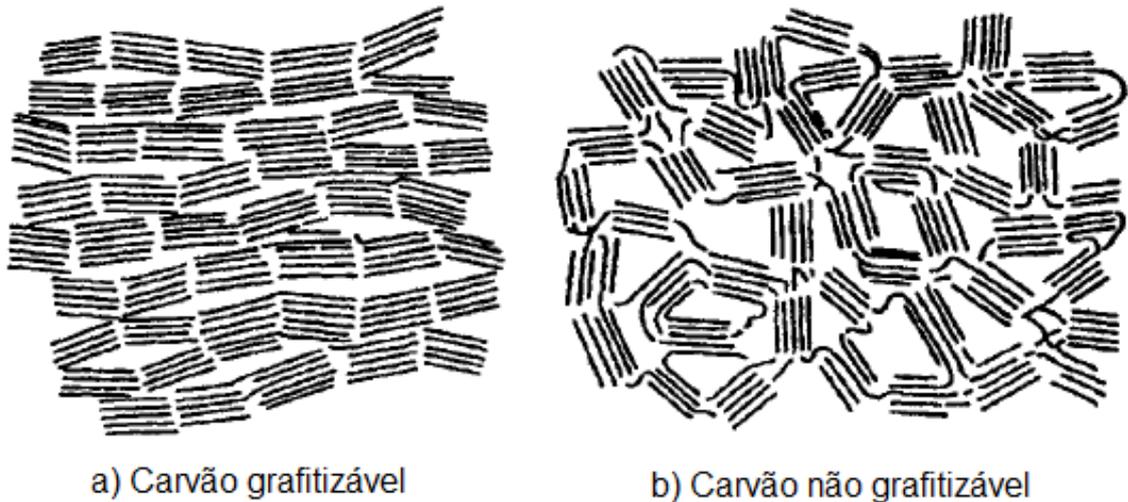
Figura 5. Estrutura do grafite hexagonal.



Fonte: Adaptado de MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006

Carvões ativados são materiais não gráfiticos que fazem parte do grupo dos não grafítizáveis, isto é, mesmo submetido a tratamentos térmicos com temperaturas altas ($T > 2000\text{K}$), as camadas grafênicas não apresentam um ordenamento em direções preferenciais. Portanto, carvões ativados apresentam estruturas desorganizadas gerando interstícios entre as camadas grafênicas os quais dão origem à porosidade no carvão (Figura 6) (BANDOSZ, 2006):

Figura 6. Diferença entre carvões grafitizáveis e não grafitizáveis.



Fonte: Adaptado de (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006)

Os carvões ativados são sólidos porosos amorfos que exibem grandes áreas superficiais e ampla variedade de poros, esta última propriedade permite que o carvão ativado seja um material versátil para ser usado em inúmeras aplicações. Estes materiais podem ser preparados mediante dois tipos de ativação: ativação física e ativação química.

A ativação física envolve um processo de carbonização em atmosfera inerte no intervalo de temperaturas de 673K – 773K a fim de eliminar a maior parte de material volátil seguido de um processo de gaseificação (ativação) parcial com gases oxidantes (dióxido de carbono, ar, vapor de água) com temperaturas variando de 1073K a 1273K para desenvolver porosidade, aumentar o volume de poros e a área superficial (BANSAL e GOYAL, 2005).

A ativação química, geralmente utilizada para precursores lignocelulósicos, consiste em misturar o precursor com agentes químicos tais como ácido fosfórico, cloreto de zinco, hidróxidos alcalinos, etc.; sendo carbonizada esta mistura em atmosfera inerte com temperaturas variando de 700K a 1100K, dependendo do agente químico e do precursor utilizado (YANG, 2003).

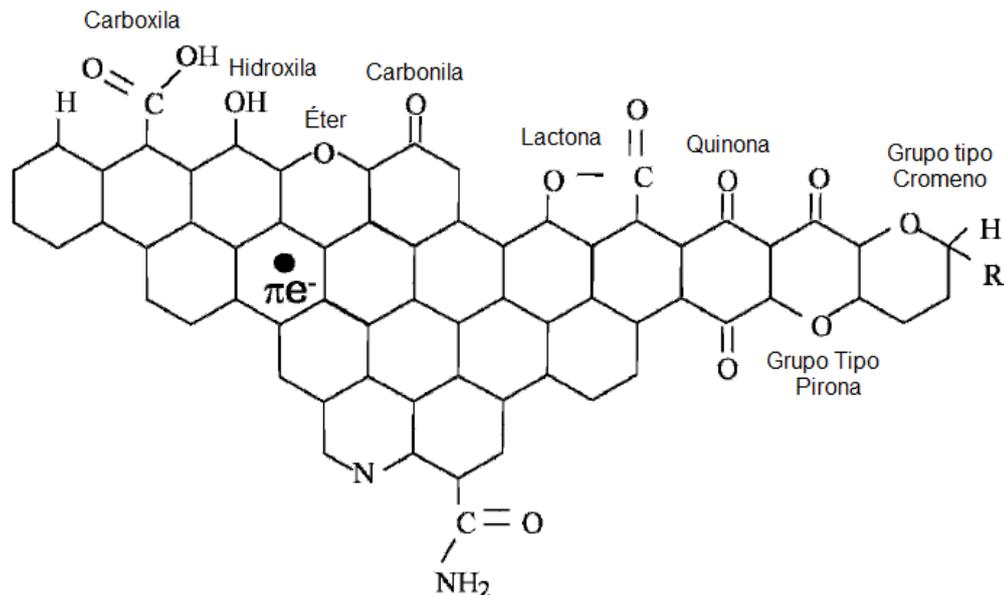
A capacidade de adsorção de um carvão ativado não está determinada unicamente pela sua estrutura física: a química superficial tem um papel importante na interação do adsorvato com o adsorvente, podendo apresentar – ou não - um

caráter sinérgico que permita aumentar a capacidade de adsorção do adsorvente por um determinado composto.

Carvões ativados são associados a uma quantidade importante de heteroátomos tais como oxigênio, hidrogênio e outros elementos que constituem o material inorgânico, conhecido comumente como cinzas. Oxigênio é o elemento mais importante na química superficial do adsorvente e conseqüentemente na sua capacidade de adsorção. Este oxigênio liga-se a átomos de carbono insaturados que se encontram nos extremos dos planos basais e que apresentam alta concentração de pares eletrônicos não emparelhados. Estes grupos oxigenados dão um caráter anfótero à superfície do carvão ativado (RODRIGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Os principais grupos funcionais superficiais relacionados à presença de oxigênio encontram-se na Figura 7:

Figura 7. Grupos superficiais em um carvão ativado.



Fonte: Adaptado de BANDOSZ, 2006.

É importante salientar que na química superficial do adsorvente - como nas suas propriedades texturais - o resultado final dependerá tanto do precursor escolhido como do método de ativação/funcionalização utilizado.

2.5.3 Cinzas de bagaço de cana de açúcar

Cinza do bagaço de cana de açúcar é obtida a partir da pirólise do bagaço de cana de açúcar nas caldeiras das indústrias sucroalcooleiras, sendo um rejeito natural do processo de geração de energia e vapor. As quantidades geradas de cinzas de bagaço de cana de açúcar estão aumentando consideravelmente nos últimos anos, devido ao crescente interesse da indústria por vender excedentes de energia elétrica para o sistema elétrico nacional (NOVACANA, 2017).

O processo de pirólise do bagaço de cana de açúcar ocorre em duas etapas: na primeira etapa, existe uma rápida perda de massa devido à volatilização da celulose; na segunda etapa, mais lenta, acontece a decomposição da lignina (STREZOV *et al.* 2003).

Essas condições na pirólise produzem mudanças na estrutura porosa do bagaço de cana de açúcar para obter a cinza do mesmo, gerando assim um sólido com porosidade rudimentar e química superficial não apurada, devido à alta quantidade de material inorgânico na sua superfície, tendo um possível efeito deletério na capacidade adsorvente do material (SRIVASTAVA *et al.* 2006).

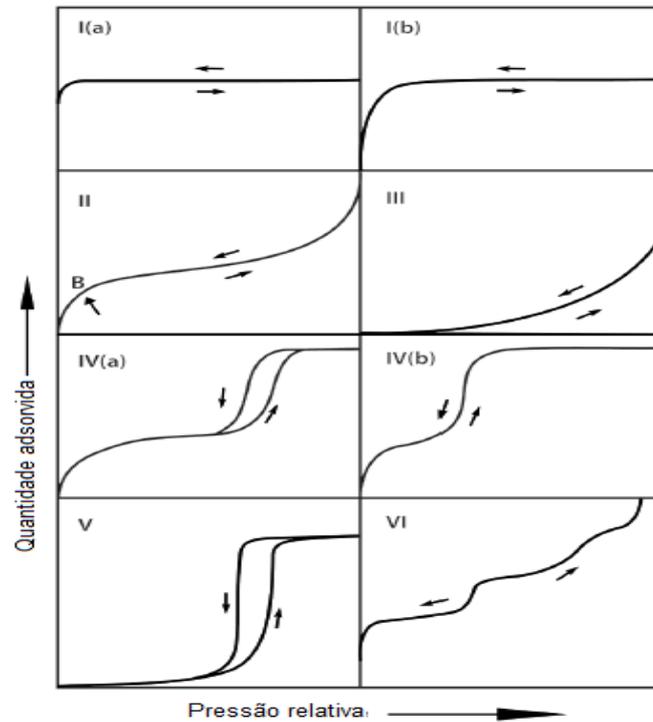
2.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ADSORVENTES

2.6.1 Parâmetros texturais: isoterma de adsorção de N₂

A adsorção física de gases é uma das tantas técnicas empregadas para a determinação e caracterização da superfície e dos tamanhos de poro em materiais porosos. É uma técnica bastante popular devido ao baixo custo e à ampla faixa de tamanho de poro que pode ser avaliada, dependendo do gás utilizado: nitrogênio, dióxido de carbono, entre outros ($0,35\text{nm} < d_{\text{poro}} < 400\text{nm}$) (LOWELL *et.al.*, 2004).

A relação, à temperatura constante, entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio do gás é conhecida como isoterma de adsorção. Experimentalmente, volumes sucessivos conhecidos de adsorvato (gasoso) são medidos na superfície do material em função da pressão das moléculas adsorvidas, até atingir a saturação da superfície. Uma classificação atualizada das isotermas de adsorção física de gases pode ser observada na Figura 8 (THOMMES *et al.* 2015):

Figura 8. Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de THOMMES *et al.* (2015).

- Isoterma tipo I(a): Característica para sólidos microporosos que – relativamente – apresentam áreas superficiais pequenas;
- Isoterma tipo I(b): Característica para sólidos que apresentam uma faixa de poros um pouco maior que a isoterma I(a), isto é, microporos um pouco maiores e mesoporos estreitos;
- Isoterma tipo II: Característica para sólidos não porosos ou macroporosos. O ponto B indicado na Figura 05 indica a formação da monocamada. Quando a inclinação da isoterma for maior e o ponto B for menos perceptível, costuma-se dizer que o processo de adsorção acontece pela formação de múltiplas camadas;
- Isoterma tipo III: Não é possível determinar o ponto B de formação de monocamada já que as interações entre o adsorvato e o adsorvente são relativamente fracas;
- Isoterma tipo IV(a): Este tipo de isoterma é característica de sólidos mesoporosos. O comportamento da adsorção em mesoporos depende tanto das interações adsorvato-adsorvente como também das moléculas que se encontram no estado condensado, isto é, acumuladas na superfície do adsorvente. Após a formação da primeira camada nos mesoporos – de onde

é possível determinar o ponto B - acontece condensação no poro, isto é, o gás condensa a uma pressão menor que a pressão de saturação do seio líquido. Isto é refletido com o aparecimento de um ciclo de histerese característico que, no caso do nitrogênio, acontece em poros maiores a 4 nm. A histerese aparece quando a largura do poro é maior que uma largura crítica, relacionada com a temperatura e o adsorvato;

- Isoterma tipo IV(b): A formação da primeira camada é idêntica a isoterma tipo IV(a), a principal característica deste tipo de isoterma está em que os mesoporos do adsorvente são de diâmetro estreito ou também quando os mesoporos são de geometria cilíndrica ou cônica que apresentam extremidade afunilada;
- Isoterma tipo V: Apresenta interações fracas entre o adsorvato e o adsorvente a baixa pressão, porém, apresenta agrupamento molecular e preenchimento de poros a maior pressão, isto é, aparecimento de um ciclo de histerese;
- Isoterma tipo VI: Característica de superfícies não porosas, a adsorção se dá em multicamada, sendo observada a formação de cada camada como um degrau. A altura de cada degrau representa a capacidade de cada camada e a sua inclinação é dependente da temperatura e do adsorvato.

Após obtenção da isoterma de adsorção, é necessário quantificar o volume de poros e a sua área superficial aplicando algum método desenvolvido para tal fim. O método mais comum para o cálculo da área superficial é o BET, desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller a partir da teoria de Langmuir de equilíbrio de adsorção. Este modelo BET é um modelo de multicamada, isto é, as moléculas adsorvidas em uma camada, atuam como sítios de adsorção para a camada seguinte (GREGG, 1982).

A Equação 02 descreve este fenômeno multicamada:

$$\frac{p/p^\circ}{n(1-p/p^\circ)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} p/p^\circ \quad (02)$$

sendo:

- n é a quantidade adsorvida na pressão relativa p/p° ;

- n_m é a capacidade específica da monocamada;
- C é uma constante que está relacionada com a entalpia de adsorção na formação da monocamada.

A linearidade da isoterma está restrita, frequentemente, ao intervalo de pressão (p/p°) de 0,05 a 0,30. Assim, nessa faixa de pressão, é possível determinar a capacidade da primeira camada (n_m) e com isto, calcular a área superficial (Equação 03) (THOMMES *et al.* 2015):

$$S_{\text{BET}} = \frac{n_m \cdot L \cdot \sigma_m}{m} \quad (03)$$

em que:

- L é a constante de Avogadro: $6,02 \times 10^{23}$ moléculas por mol;
- σ_m é a área transversal da molécula do adsorvato (nm^2);
- m é a quantidade de adsorvente (g).

Para o cálculo do volume de microporos, foi utilizado o modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) definido pela Equação (04) (MARTIN, 1990):

$$V = V_0 * \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 * \log^2 \left(\frac{P^\circ}{P} \right) \right] \quad (04)$$

com:

- V , o volume adsorvido (cm^3), como líquido, a pressão P .
- V_0 , o volume de microporos (cm^3).
- B é uma constante dependente da distribuição de tamanho de poros.
- β é um coeficiente de afinidade característico do adsorvato.

Para determinar a distribuição de tamanho de poros, foi utilizado o modelo DFT (*density functional theory*), já que o modelo BJH não é o mais apropriado quando o material apresenta distintas morfologias ou tipos de poro. O modelo DFT providencia uma abordagem mais razoável e versátil para calcular parâmetros relacionados com a estrutura do poro do que com os modelos baseados na equação de Kelvin (THOMMES e CYCHOSZ, 2014). O método DFT e seus derivados (dependendo do par adsorvato-adsorvente e a geometria dos poros do adsorvente) leva em consideração a metaestabilidade do fluido confinado, bloqueio de poros, efeito da rede de poros assim como a instabilidade dos filmes de adsorção e a cavitação no fluido condensado (LANDERS, YU e NEIMARK, 2014).

A distribuição de tamanho de poro é calculada a partir da isoterma de adsorção ($N_{\text{exp}}(P/P^\circ)$) ao resolver a Equação 05:

$$N_{\text{EXP}} \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = \int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} N_{\text{PSDFT}} \left(\frac{P}{P^\circ}, D \right) f(D) dD; \quad (05)$$

Na equação 05, representam-se os valores da isoterma experimental como a convolução de um grupo de isotermas teóricas ($N_{\text{PSDFT}} \left(\frac{P}{P^\circ}, D \right)$), conhecidas como *kernel*, em uma série de poros dentro de um intervalo de tamanho de poro (D) e a função desconhecida para a distribuição de tamanho de poro $f(D)$. D_{max} e D_{min} representam o tamanho mínimo e máximo de poros específicos para o *kernel* escolhido (LANDERS, YU e NEIMARK, 2014).

Neste trabalho, para a determinação da distribuição de tamanho de poros dos adsorventes, foi utilizada a ferramenta NLDFT (*non linear density functional theory*) do software da Quantachrome Instruments: o AsiQwin versão 3.01, utilizando um *kernel* padrão para carvões ativados (poros em forma de fenda) com gás nitrogênio como adsorvato.

2.6.2 Difração de raios -X (DRX)

A técnica de difração de raios X é utilizada para identificar e determinar estruturas cristalinas de materiais ao medir os ângulos e as intensidades nos quais é difratado o feixe de raios-X incidente. O ângulo de difração θ pode ser relacionado com o espaçamento interplanar d – que é característico de cada estrutura cristalina -, empregando a lei de Bragg (LEE,2016) (Equação 06):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (06)$$

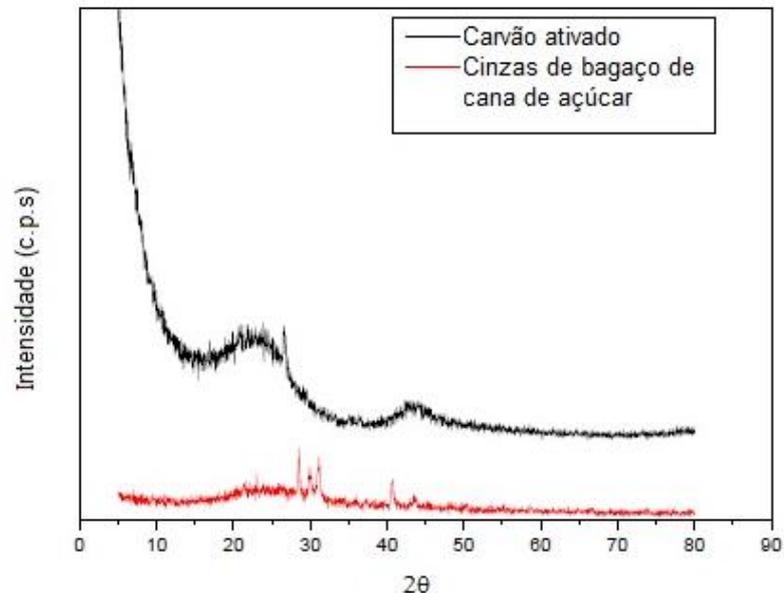
sendo:

- λ , o comprimento de onda da radiação incidente (nm);
- d , a distância interplanar (nm);
- θ , o ângulo de incidência da radiação (radianos).

Neste estudo será feita uma análise qualitativa das estruturas cristalinas presentes por meio da comparação com difratogramas e as distâncias interplanares de padrões como quartzo, cristobalita, calcita, alumina (compostos encontrados na

literatura para cinzas de bagaço de cana de açúcar), entre outros, podendo determinar os principais compostos que se encontram no material e também as possíveis mudanças após tratamentos físico-químicos. Um difratograma de adsorventes obtidos a partir de bagaço de cana de açúcar pode ser encontrado na Figura 9:

Figura 9. Difratograma para adsorventes obtidos de bagaço de cana de açúcar.



Fonte: Adaptado de BONASSA *et al.* (2016).

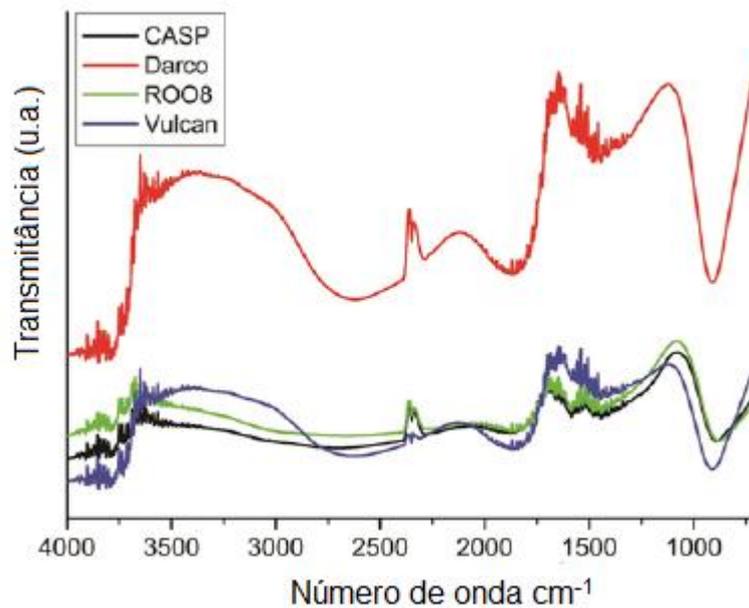
2.6.3 Análise elementar

A análise elementar é uma técnica analítica que permite conhecer a composição percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes em uma amostra. Esta técnica está baseada na oxidação instantânea da amostra em uma câmara de combustão com oxigênio em temperaturas próximas a 1273K. Os produtos da combustão são transportados por hélio e colocados em colunas específicas para serem desorvidos por tratamento térmico. Esses gases passam por um detector de condutividade térmica que fornece um sinal proporcional à concentração dos componentes que se encontravam na amostra. Dependendo do tipo de coluna que possua o equipamento, é possível quantificar enxofre e outros elementos (ROUESSAC e ROUESSAC, 2007).

2.6.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (*DRIFTS*).

As técnicas espectroscópicas estudam a interação da luz com a matéria. Quando se fala da espectroscopia no infravermelho, está-se tratando especificamente de luz que se encontra no espectro do infravermelho. Quando feixes de luz infravermelha em diferentes comprimentos de onda incidem na matéria, cada ligação química pode absorver parte dessa energia fazendo com que apresente uma ou várias vibrações características correspondentes ao nível de energia envolvido, permitindo identificar a estrutura molecular a partir das posições das bandas vibracionais de referência. Quando no equipamento é usado o módulo de reflectância difusa para coletar espectros das amostras, a técnica passa a ser chamada de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (*DRIFTS*), comumente utilizada quando as amostras e analitos estão em pó (SMITH, 2011). Na Figura 10 encontra-se um espectro obtido por *DRIFTS* para várias amostras de carvão ativado:

Figura 10. Espectro obtido por *DRIFTS* para vários carvões ativados.



Fonte: Adaptado de WHITE, 2015.

2.6.5 Ponto de carga zero (PCZ)

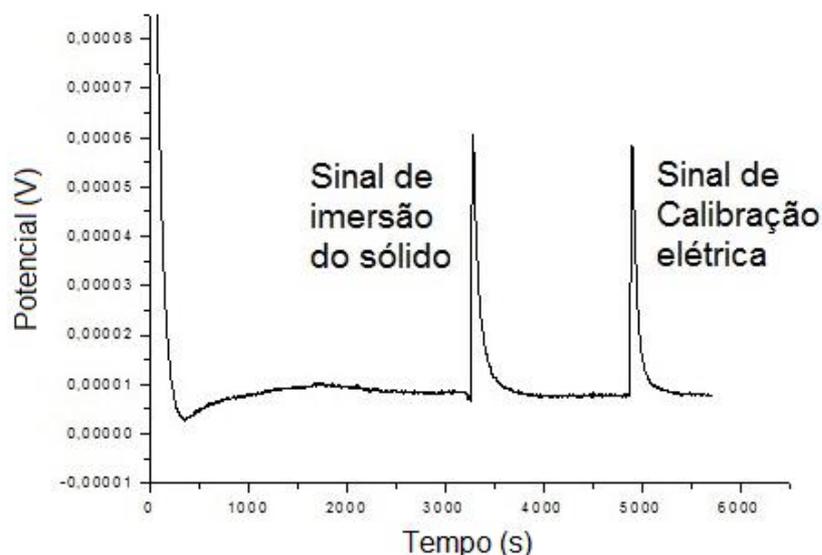
O ponto de carga zero refere-se ao pH no qual a carga da superfície do material é neutra, ou seja, as concentrações de H^+ e OH^- são iguais no PZC. Este valor de PZC dependerá da concentração dos grupos funcionais ácidos e básicos na superfície do sólido. Para materiais carbonosos, a superfície do carvão é positiva para pH menores do PZC e negativa para pH maiores do PZC (BABIC *et al.* 1999).

2.6.6 Calorimetria de imersão

Calorimetria de imersão, técnica que permite quantificar o calor de adsorção liberado por uma amostra quando submersa em um líquido com propriedades conhecidas. Permite conhecer interações específicas (caso existam): propriedades hidrofílica/hidrofóbica do adsorvente e a sua acidez/basicidade. Quando submerso em líquidos que não apresentam reatividade – líquidos apolares e, se possível, de diferentes tamanhos de molécula - é possível determinar parâmetros texturais dos adsorventes, tais como área superficial aparente e distribuição de tamanho de poros, parâmetros conhecidos a partir da adsorção física de gases (MENÉNDEZ, 1998)

Nesta técnica, é obtido um perfil do potencial elétrico mensurado pelos sensores (termopilhas) que transformam às oscilações de temperatura em um sinal elétrico, tudo isto registrado em função do tempo. Este perfil é conhecido como potenciograma, como pode ser observado na Figura 11:

Figura 11. Potenciograma obtido na calorimetria de imersão.



Fonte: AUTOR.

O calor de imersão é relacionado com a entalpia de adsorção ($-\Delta H_{im}$) que é definida como a variação de entalpia – a temperatura constante- gerada ao submergir o sólido em um líquido no qual o sólido não se dissolve. A entalpia de imersão é proporcional à (MORENO-PIRAJÁN, 2007):

- área superficial disponível;
- natureza química do líquido de imersão e da superfície do sólido;
- textura porosa do sólido: quando o líquido de imersão apresenta tamanhos moleculares muito próximos das dimensões do poro, existe uma interação forçada que pode aumentar a entalpia de imersão. Caso contrário, moléculas com tamanho maior que o poro, não poderão acessar aos mesmos.

A calorimetria de imersão está baseada no conceito de Dubinin, que demonstrou que, para um sólido microporoso sem superfície externa, o calor de imersão está relacionado com o recobrimento da superfície e o calor líquido (net) de adsorção (q^{net}), como detalhado na Equação 07 (GIRALDO e MORENO, 2000):

$$-\Delta H_{im} = \int_0^1 q^{net}(T; \theta) d\theta \quad (07)$$

A entalpia de imersão se calcula com a comparação entre as áreas abaixo da curva dos dois picos observados no potenciograma. O segundo pico, o de calibração, é para, a partir de um trabalho elétrico conhecido, identificar a resposta do equipamento à medição do calor liberado na imersão do sólido no líquido, observado no primeiro pico. Finalmente, relata-se o valor de energia quantificado por unidade de massa de adsorvente.

2.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

2.7.1 Modelo de isoterma de Langmuir

Langmuir em 1918, foi o primeiro em propor uma teoria coerente para a adsorção em uma superfície plana (ideal), a partir do ponto de vista cinético. Supôs que existia um bombardeamento de moléculas, sendo adsorvidas, mas ao mesmo tempo, estas eram dessorvidas (observado como um fenômeno de evaporação), tudo isto para manter o fluxo líquido de acumulação na superfície em equilíbrio (DO, 1998).

As suposições de Langmuir foram as seguintes:

- A superfície é homogênea, todos os sítios apresentam a mesma energia;

- Cada sítio só pode adsorver uma molécula;
- Os sítios de adsorção são localizados e os componentes adsorvidos não interagem;
- A adsorção será completa quando a superfície estiver coberta, na sua totalidade, por uma monocamada de moléculas adsorvidas;
- Os processos de adsorção e dessorção acontecem de forma dinâmica (equilíbrio dinâmico), portanto, a velocidade de adsorção e dessorção serão iguais no equilíbrio.

A Equação 08 (Langmuir), no equilíbrio, explica o recobrimento de uma superfície plana ideal por um componente (adsorvato) gasoso formando uma monocamada molecular:

$$\theta_{A|eq} = \left(\frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \right)_{eq} \quad (08)$$

sendo:

- θ_A a fração de sítios superficiais ocupados no processo de adsorção.
- C_A a concentração do componente (adsorvato) estudado na fase fluida (mg.L^{-1})
- K_A a constante cinética característica do processo em equilíbrio (L.mg^{-1})

Se esta equação for colocada em função do volume das moléculas que ocupam a superfície, assumindo que, em fase gasosa, a concentração das moléculas do adsorvato é proporcional a sua pressão parcial e rearranjando, obtém-se a Equação 09:

$$\frac{V_A}{V_m} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (09)$$

em que:

- V_m o volume de gás utilizado para o recobrimento completo da monocamada (L)

Ou, Equação 10, em termos da concentração:

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

com:

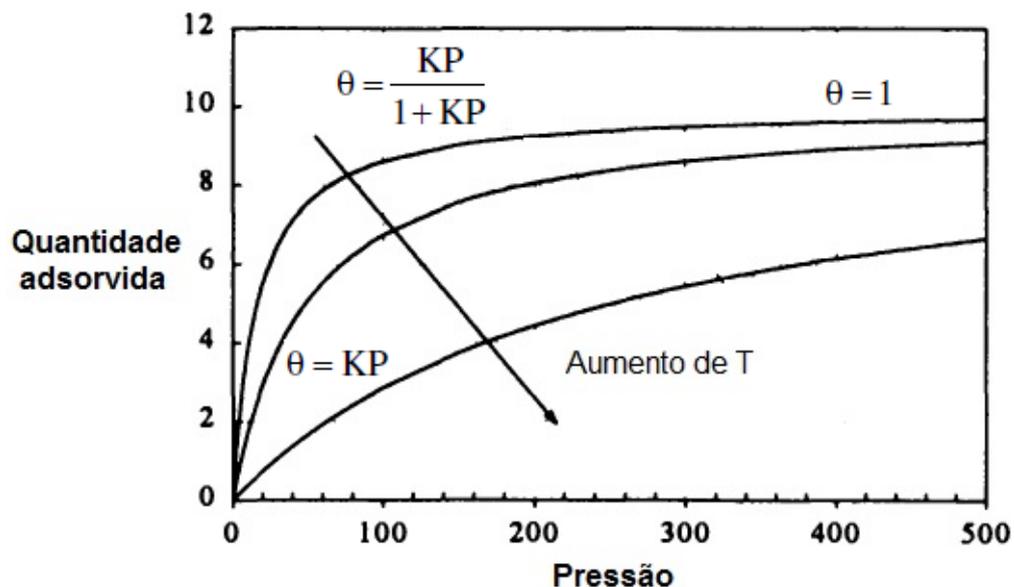
- C_{eq} a concentração de adsorvato presente na fase líquida em equilíbrio ($mg.L^{-1}$).
- q_e a quantidade adsorvida em equilíbrio com C_e ($mg.g^{-1}$).
- q_{max} a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa ($mg.g^{-1}$).
- K_L a constante de equilíbrio de adsorção ($L.mg^{-1}$).

A Equação 10 é conhecida como a equação ou modelo de isoterma de Langmuir para um único componente a ser adsorvido na superfície.

Quando a pressão é baixa, quer dizer, $K_A P_A$ (ou $K_L C_e$) é muito pequeno, a Equação 10 se reduz à isoterma linear, observando-se que a quantidade adsorvida aumenta linearmente com a pressão.

Quando a pressão é suficientemente alta, a quantidade adsorvida seria a quantidade que satura o sólido, correspondente ao recobrimento total da superfície, isto é, à formação da monocamada. Estes comentários podem ser observados graficamente na Figura 12:

Figura 12. Isoterma de Langmuir e o efeito da temperatura.



Fonte: Adaptado de DO (1998).

2.7.2 Modelo de isoterma de Freundlich

O modelo de Langmuir foi proposto para uma superfície homogênea ideal, porém, na prática, existem sólidos/adsorventes que, devido à complexidade da sua estrutura porosa, não seguem o comportamento definido pelo modelo de Langmuir, já

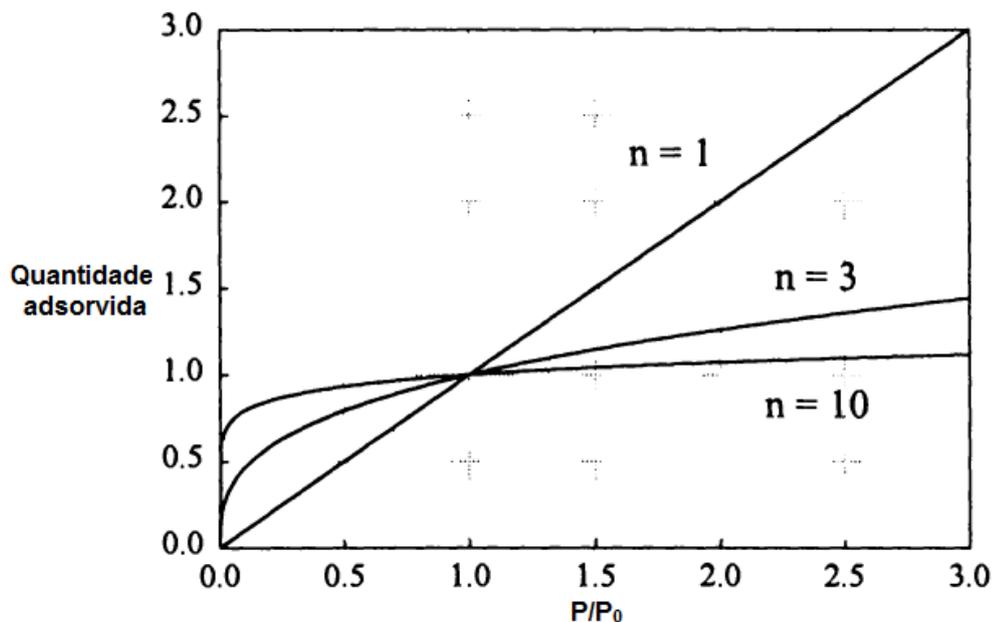
que as suposições dadas inicialmente não são satisfeitas. Assim, surgem vários novos modelos semiempíricos de isoterma que podem descrever de uma melhor maneira o equilíbrio de adsorção; um desses modelos é o modelo de Freundlich. Este modelo considera o sólido como um cuja superfície é heterogênea e caracteriza os sítios de adsorção com diferentes energias. A expressão para este modelo está na Equação 11 em termos da concentração do adsorvato e da quantidade adsorvida no sólido (GREGG, 1982):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

sendo que:

- As constantes K_F e n geralmente dependem da temperatura.
- Para superfícies não homogêneas, o parâmetro n costuma ser maior do que a unidade. Quanto maior o valor de n , mais afastado do comportamento da isoterma linear. Esta afirmação pode ser observada na Figura 13:

Figura 13. Modelo de Isotherma de Freundlich a diferentes valores de n .



Fonte: Adaptado de DO (1998).

Este modelo apresenta desvantagem em condições extremas de pressão: quando muito baixa, este modelo não se adequa à Lei de Henry e, quando muito alta, não tem

um limite finito. Portanto, sua aplicação se vê restrita a faixas de pressão/concentração específicas (DO, 1998).

Mesmo proposto como um modelo empírico, existe uma base teórica que respalda este modelo, a partir das seguintes suposições (RUTHVEN, 1984):

- A superfície é heterogênea no sentido que a energia de adsorção superficial se encontra distribuída em pequenos arranjos ou aglomerados.
- Estes remendos ou aglomerados são formados pela união de vários sítios de adsorção com mesma energia.
- Cada arranjo é independente, portanto não existe interação entre eles.
- Em cada aglomerado, unicamente a molécula de adsorvato é adsorvida unicamente é um único sítio de adsorção.
- Cada um desses aglomerados, pode ser estudado pelas suposições do modelo de Langmuir.
- A distribuição de energia superficial decai exponencialmente.

2.7.3 Modelo de isoterma Langmuir-Freundlich.

Este modelo é a junção dos modelos de Langmuir e Freundlich mencionados anteriormente. Surgiu para resolver o problema que apresentava o modelo de Freundlich em altas pressões/concentrações. Sips em 1948, propôs um modelo bastante similar com o de Freundlich, porém, apresentava valores finitos quando a pressão é suficientemente alta (THOMAS, 1998).

A equação do modelo é a seguinte (Equação 12):

$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{K_{LF}C_e^m}{1 + K_{LF}C_e^m} \quad (12)$$

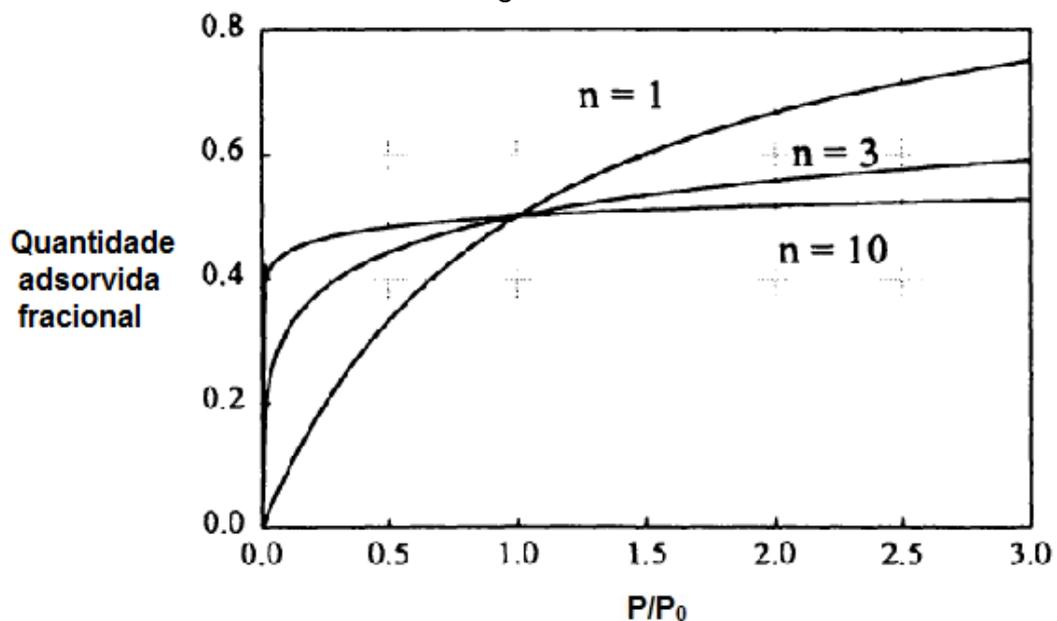
em que:

- Se comparado com o modelo de Freundlich, m seria igual ao inverso de n;
- O valor de m é uma medida da heterogeneidade da superfície, sendo igual a 1, estaríamos estudando um sólido de superfície ideal homogênea;
- Quanto menor m, mais heterogêneo será o sistema;
- Possui o mesmo problema em baixas pressões do modelo de Freundlich, não se adequa à Lei de Henry;

- q_e a quantidade de soluto adsorvido sobre a superfície do adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});
- q_{max} a capacidade máxima de adsorção do sistema (mg.g^{-1});
- C_e (mg.g^{-1}) a concentração da fase aquosa no equilíbrio;
- K_{LF} a constante de afinidade de adsorção (L.mg^{-1});
- m e n o índice de heterogeneidade e é igual a $1/n$.

Na Figura 14, observa-se a diferença entre a isoterma de Freundlich e Langmuir-Freundlich quando $n=1$:

Figura 14. Modelo de Isotherma de Langmuir-Freundlich a diferentes valores de n .



Fonte: Adaptado de DO (1998).

2.8 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Quando uma medida analítica é feita, tem como principal objetivo a aquisição de dados, e estes, por sua vez, devem ser consistentes, confiáveis e precisos. Portanto, a validação de um método analítico se apresenta como uma ferramenta importante que permite atingir este objetivo de uma maneira fundamentada, organizada e estruturada (HUBER, 2010). Este procedimento deve ser realizado antes de começar a fazer uso rotineiro do equipamento de análise correspondente, permitindo, a princípio, garantir que os dados obtidos a partir das medidas analíticas realizadas pelo método sejam próximas dos valores verdadeiros (ZAIDAN, 2015).

Para poder definir a adequação do sistema e a qualidade da medida dentro do método é necessário estabelecer alguns parâmetros e critérios de aceitação que permitam avaliar a confiabilidade do método. Segundo a INMETRO (2010), parâmetros tais como a seletividade, linearidade, faixa de trabalho e faixa linear, limite de detecção, limite de quantificação, tendência/recuperação, precisão (repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade) e robustez, são, quando aplicáveis, parte de um processo de validação. Neste trabalho, foram utilizados seis parâmetros e/ou critérios de aceitação para validação do método analítico:

- Linearidade
- Precisão (repetitividade)
- Exatidão (recuperação)
- Limite de detecção (LD)
- Limite de quantificação (LQ)
- Teste de Grubbs

2.8.1 Linearidade

A linearidade de um processo analítico é definida como a habilidade –dentro de um determinado intervalo- para obter resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra.

A linearidade pode ser demonstrada diretamente ao analisar diluições de uma mesma solução estoque ou a partir misturas preparadas separadamente.

INMETRO (2010) sugere que sejam feitos – no mínimo - cinco diferentes níveis de concentração, para construir a curva analítica. Na representação gráfica da curva analítica, a concentração do analito deve estar no eixo da abscissa (X, num gráfico X Vs. Y) e, no eixo da ordenada (Y, num gráfico X Vs. Y) o sinal analítico, dependente do equipamento utilizado na metodologia. Assim, para relacionar estas duas variáveis, utiliza-se a equação geral da reta, conforme Equação 13:

$$y = ax + b \tag{13}$$

sendo:

- y: resposta/sinal analítico obtido (absorbância, altura do pico, área, etc.);
- x: Concentração do analito;
- b: Interseção com o eixo y;

- a: Inclinação da curva analítica (relacionada à sensibilidade do método).

É possível estabelecer um modelo linear que permita a quantificação de um analito em uma determinada amostra através de um ajuste por mínimos quadrados utilizando os dados obtidos.

2.8.2 Precisão (repetitividade)

A precisão pode ser definida como a proximidade e/ou dispersão entre uma série de medidas obtida a partir de múltiplas amostras da mesma amostra, usualmente estimada em termos do desvio padrão ou do desvio padrão relativo (THOMPSON, ELLISON e WOOD, 2002). A precisão pode ser considerada em três níveis: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

As condições para avaliar a repetitividade no método são as seguintes, segundo INMETRO (2010):

- Mesmo procedimento de medição;
- Mesmo observador;
- Mesmo instrumento e local usado nas mesmas condições;
- Repetições no menor espaço de tempo possível.

O coeficiente de variação (CV) conhecido também como o desvio padrão relativo (DPR) é calculado usando a Equação 14 (INMETRO, 2010):

$$CV = DPR = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (14)$$

Sendo “s” a estimativa do desvio padrão absoluto, calculada com a Equação 15:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (15)$$

\bar{x} é o valor médio da série de medições realizadas, calculado pela Equação 16:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (16)$$

Segundo o INMETRO (2010), a quantidade mínima de repetições independentes para avaliar a repetitividade do método analítico é de 7. Portanto,

devem ser realizadas, no mínimo, 7 curvas analíticas diferentes com as mesmas concentrações.

Para a quantificação de compostos cuja concentração possa estar no intervalo de traços ou impurezas, valores de CV de até o 20% são aceitáveis.

2.8.3 Exatidão (recuperação)

A exatidão de um método analítico é definida como a proximidade entre o valor real da amostra e o valor encontrado na análise. Uma maneira de expressar o grau de exatidão do método é calcular o grau de recuperação ao adicionar uma quantidade conhecida de analito (conhecido isto como adição padrão) e avaliar a variação do valor obtido para a concentração correspondente a quantidade adicionada na amostra.

Segundo INMETRO (2010), as adições de padrão devem ser feitas pelo menos em três concentrações diferentes: baixa, média e alta, dentro da faixa de trabalho da curva analítica.

A recuperação é calculada fazendo uso da Equação 17:

$$\text{Recuperação (R\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100\% \quad (17)$$

sendo:

- C_1 a concentração da amostra com adição de padrão.
- C_2 a concentração da amostra sem adição de padrão.
- C_3 a concentração da quantidade de analito utilizada como adição de padrão.

Valores de recuperação próximos ao 100% são desejados. Segundo Ribani *et al.* (2004), para amostras complexas, intervalos de recuperação de 50% a 120% são aceitáveis.

2.8.4 Limite de detecção (LD)

O limite de detecção de um método analítico é definido como a menor quantidade de analito em uma amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificado como um valor exato. O LD é o ponto no qual o valor medido é maior que a incerteza associada a ele. É possível quantificar o LD a partir

de três metodologias: inspeção visual, desvio padrão da resposta baseado no desvio padrão do branco e o desvio padrão da resposta baseado no coeficiente angular da curva de calibração (LUDWIG, 2007).

O LD, a partir do coeficiente angular da curva de calibração analítica, calcula-se pela Equação 18:

$$LD = 3,3 \frac{s}{a} \quad (18)$$

sendo

- s , estimativa do desvio padrão.
- a , coeficiente angular obtido a partir do ajuste ao modelo linear da curva analítica.

2.8.5 Limite de quantificação (LQ)

O limite de quantificação de um método analítico é definido como a menor quantidade de analito em uma amostra que pode ser quantitativamente determinada com exatidão e precisão adequadas.

O LQ pode ser calculado também a partir do coeficiente angular do ajuste linear da curva analítica, desta vez, com uma razão sinal-ruído de 10:1 (Equação 19):

$$LQ = 10 \frac{s}{a} \quad (19)$$

2.8.6 Teste de Grubbs

Este teste é utilizado para tomar decisões sobre valores anômalos –*outliers*– e assim diminuir a probabilidade de determinar parâmetros com valores errados (HORTA, 2006). O estatístico de Grubbs é calculado a partir dos valores extremos do sinal analítico numa mesma concentração, em torno da média. Supondo a hipótese que esses valores extremos (mínimo e máximo) são suspeitos de serem valores anômalos.

Os valores do estatístico de Grubbs mínimo ($G_{<}$) e máximo ($G_{>}$) são calculados a partir do desvio padrão relativo e do valor médio dos valores obtidos na mesma concentração, segundo as Equações 20 e 21:

$$G_{<} = \frac{\bar{x} - x_{i<}}{s} \quad (20)$$

$$G_{>} = \frac{x_{i>} - \bar{x}}{s} \quad (21)$$

sendo:

- \bar{x} , o valor médio das respostas analíticas no mesmo nível de concentração.
- s , a estimativa do desvio padrão.
- $x_{i<}$, o menor valor obtido nas respostas analíticas no nível de concentração.
- $x_{i>}$, o maior valor obtido nas respostas analíticas no nível de concentração.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os métodos e procedimentos efetuados no estudo da remoção de enxofre presente em mistura modelo de combustível através de processo de adsorção. Métodos de preparação e caracterização dos adsorventes, estão apresentados inicialmente. Em seguida os métodos analíticos utilizados na quantificação do enxofre em solução e a correspondente validação dos mesmos serão abordados e posteriormente a avaliação do processo de remoção através de estudos cinéticos e termodinâmicos em banho finito de líquido.

3.1 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Tanto as cinzas “*in natura*” como o bagaço de cana de açúcar utilizado como precursor na obtenção dos carvões ativados, foram coletados diretamente na usina do Grupo JB, no município de Escada, interior do estado de Pernambuco. A coleta do material foi realizada no mês de março de 2013. Para efeitos de nomenclatura, as cinzas “*in natura*” foram designadas como CB.

A cinza de bagaço de cana foi peneirada, sendo escolhidas partículas de tamanho de 70 Mesh (com abertura de 0,210 mm), como foi recomendado por Diaz (2013) ao realizar um estudo granulométrico de cinza CB. Este estudo granulométrico mencionado identificou que a fração que contém a maior quantidade de material é a fração entre peneiras com abertura de 0,210 mm a 0,417 mm. CB foi o material a ser funcionalizado/ativado e empregado também na remoção do enxofre. No caso do bagaço de cana de açúcar, este foi moído em moinho de facas, no Laboratório de Processos Catalíticos, do Departamento de Engenharia Química da UFPE, sendo escolhidas posteriormente também, partículas de tamanho de 70 Mesh, para obter sólidos porosos com tamanho de partícula similares aos da CB para seu uso como precursor na obtenção dos carvões ativados.

3.1.1 Cinzas funcionalizadas

3.1.1.1 Cinzas funcionalizadas com HNO_3

Utilizando a metodologia reportada por Rodriguez-Estupiñan, Giraldo e Moreno-Piraján (2012), em um balão com fundo chato de 125 mL de capacidade, foram adicionadas as cinzas CB a serem funcionalizadas junto com uma solução de

ácido nítrico 6M, numa proporção de 1 grama de material para cada 2 mL de solução. Foi acoplado ao balão, um condensador de refluxo de água para garantir contato constante entre a cinza CB e o HNO_3 evitando perda de solvente. O sistema foi mantido sob aquecimento a 353K durante 2 horas. Após a funcionalização, o material foi retirado, filtrado a vácuo e lavado exaustivamente com água destilada até não mais se observar mudança no pH da água de lavagem. Para efeitos de nomenclatura, este material foi designado como CBFA.

3.1.1.2 Cinzas funcionalizadas com NH_4OH

As cinzas de bagaço de cana foram funcionalizadas de acordo com a metodologia descrita por Vargas (2013). Uma solução de hidróxido de amônio (grau comercial) foi posta em contato com a cinza CB, numa proporção de 3,5 mL por cada grama de cinza. Foi utilizado o mesmo sistema descrito no item anterior. A mistura foi mantida sob aquecimento constante durante 24 horas, a uma temperatura aproximada de 373K, garantindo o refluxo permanente por meio do condensador. Após o aquecimento, o material foi filtrado e lavado com água destilada até não mais se observar mudança no pH da água da lavagem. Para efeitos de nomenclatura, este material será designado como CBFB.

3.1.2 Cinzas ativadas com CO_2

As cinzas de bagaço de cana de açúcar foram submetidas a um processo de ativação com CO_2 , variando a temperatura do tratamento (873K (600°C), 973K (700°C) e 1073K (800°C)) e a taxa de aquecimento ($5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ e $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$), visando à obtenção de seis amostras ativadas. O tempo do tratamento na temperatura alvo foi de duas horas. Para o procedimento, foi utilizado um forno tubular horizontal com controlador de temperatura, marca CARBOLITE® com fluxo constante de CO_2 .

Esta metodologia foi realizada nas instalações do laboratório de sólidos porosos e calorimetria da Universidad de Los Andes, durante estágio de doutorado nas duas primeiras semanas de outubro de 2014. Para efeitos de nomenclatura, estes materiais foram designados como CBA05600, CBA05700, CBA05800, CBA10600, CBA10700 e CBA10800, sendo que os dois primeiros números denotam a taxa de aquecimento utilizada e os três últimos, a temperatura (em °C) na qual foi feito o tratamento.

3.1.3 Carvões ativados

A partir de uma solução comercial de ácido fosfórico (H_3PO_4) 85%, foram obtidas duas soluções de 32% e 48% de concentração, as quais foram utilizadas como agente químico na obtenção de carvão ativado. Previamente, o bagaço de cana de açúcar foi seco em estufa durante duas (2) horas a 373K para depois ser misturado com a solução correspondente numa proporção de 3 mL de solução de ácido fosfórico por cada grama de bagaço de cana. Esta mistura foi colocada em béquer de 500 mL de capacidade e mantida em estufa a 358K durante duas horas, em seguida um segundo processo de secagem foi realizado ao aumentar a temperatura de secagem para 388K mantendo durante duas horas este processo. Posteriormente, foi realizado tratamento térmico num forno Carbolite® em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $5K.min^{-1}$, fixando a temperatura de 723K durante duas horas. Após o processo térmico, o material foi lavado exaustivamente com água destilada aquecida até não mais se observar mudança no pH da água de lavagem, a fim de retirar a maior quantidade de agente químico impregnado na superfície do material. Para efeitos de nomenclatura, estes materiais foram designados como CA32 e CA48.

Os adsorventes preparados neste trabalho estão relacionados na Tabela 2:

Tabela 2. Adsorventes estudados nesta pesquisa.

Numeração	Adsorvente	Método de preparo
1	CB	-----
2	CBFA	CB funcionalizada com HNO ₃
3	CBFB	CB funcionalizada com NH ₄ OH
4	CBA05600	CB ativada em atmosfera de CO ₂ a 873K (600°C) e taxa de aquecimento de 5K.min ⁻¹
5	CBA10600	CB ativada em atmosfera de CO ₂ a 873K *600°C) e taxa de aquecimento de 10K.min ⁻¹
6	CBA05700	CB ativada em atmosfera de CO ₂ a 973K (700°C) e taxa de aquecimento de 5K.min ⁻¹
7	CBA10700	CB ativada em atmosfera de CO ₂ a 973K e taxa de aquecimento de 10K.min ⁻¹
8	CBA05800	CB ativada em atmosfera de CO ₂ a 1073K (800°C) e taxa de aquecimento de 5K.min ⁻¹
9	CBA10800	CB ativada em atmosfera de CO ₂ a 1073K (800°C) e taxa de aquecimento de 10K.min ⁻¹
10	CA32	Carvão ativado de bagaço de cana por via química com H ₃ PO ₄ na concentração de 32%.
11	CA48	Carvão ativado de bagaço de cana por via química com H ₃ PO ₄ na concentração de 48%.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

3.2.1 Análise textural por adsorção/dessorção de N₂ e CO₂.

A caracterização textural dos materiais foi realizada mediante adsorção física de N₂ a 77K e CO₂ a 273K. As amostras foram previamente degaseificadas a 523K durante 5 horas. As áreas superficiais aparentes foram calculadas a través do modelo B.E.T, o volume de microporo $V_{o(N_2)}$ e o volume de microporos estreitos $V_{o(CO_2)}$ foram obtidos a partir da aplicação da equação de Dubinin-Radushkevich. O volume total de poros V_t foi calculado a partir do volume de N₂ adsorvido à pressão relativa de 0,99 sendo possível calcular o volume de mesoporos pela diferença entre V_t e $V_{o(N_2)}$. O equipamento utilizado para realizar essas análises foi um sortômetro semiautomático iQ2 da Quantachrome Instruments, pertencente ao Grupo de Sólidos Porosos e Calorimetria Aplicada da Universidad de Los Andes.

3.2.2 Difração de raios X

As amostras foram pulverizadas até obter um pó fino (tamanho de partícula < 0,074mm) e compactadas em uma plataforma acrílica. O equipamento empregado foi um difratômetro de marca Bruker, modelo D8-Advance, com radiação $K\alpha$ de cobre, voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, utilizando um filtro de níquel. O equipamento pertence ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). O método empregado foi o de varredura, consistindo na incidência de raios X na amostra com diferentes ângulos ($5^\circ < 2\theta < 70^\circ$) e os parâmetros da análise foram: passo de $0,05^\circ$ e tempo 1,0 segundo. Para a identificação das fases cristalinas presentes na superfície dos adsorventes foi utilizado o *software High Score Plus*.

3.2.3 Análise elementar

Esta análise foi desenvolvida em um equipamento marca LECO CHN628 utilizando o software CHN628 versão 1.30 para interpretação dos resultados, utilizando Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%). A temperatura do forno foi de 1223K e a temperatura pós-combustão foi de 1123K. O equipamento foi calibrado com padrão EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) usando um intervalo de massa entre os 10 a 200 mg. O padrão e as amostras foram analisadas usando 100 mg para amostras orgânicas e 200 mg para amostras inorgânicas sobre uma fina folha de estanho. O cálculo da porcentagem de oxigênio presente na amostra, foi obtido ao subtrair do 100% da massa, os valores encontrados para C, H e N. O equipamento mencionado pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe.

3.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho por reflectância difusa (*DRIFTS*)

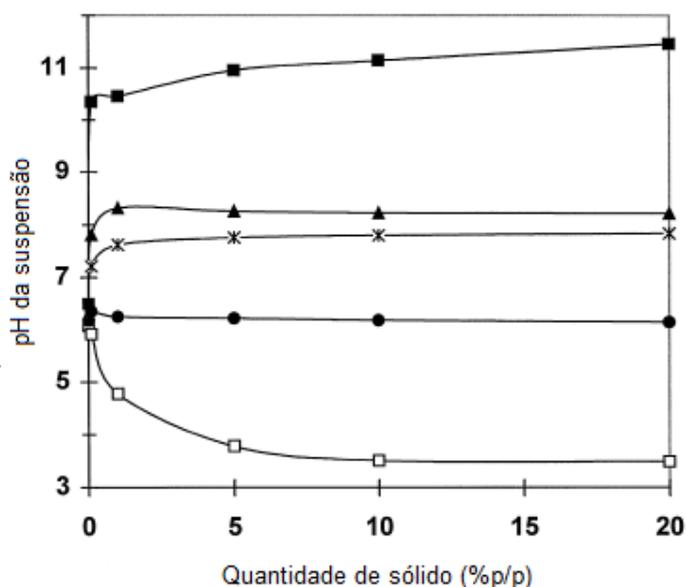
Os espectros foram obtidos na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , sendo as amostras misturadas com o KBr e colocando no porta amostras específico da técnica. O detector foi adaptado para medir toda a reflexão especular da amostra. O equipamento utilizado é um Thermo-Nicolet 6700 FT-IR, do Departamento de Química da Universidad de Los Andes.

3.2.5 Ponto de carga zero (PCZ)

O método utilizado para a determinação do PCZ dos materiais foi o proposto por Noh e Schwarz (1988), chamado de titulação por massas, onde são pesadas diferentes quantidades de material adsorvente na faixa de 0,1 gramas até 1 grama deixando em contato com 50 mL de solução de Cloreto de Sódio (NaCl) de concentração 0,1 M. Os frascos foram vedados e deixados à temperatura ambiente durante 48 horas, sob agitação constante. Após esse tempo, aferiu-se o pH final da solução para as diferentes amostras.

O PCZ é determinado ao plotar o pH da suspensão em função da massa de adsorvente utilizada. O valor do pH limite (assintótico) enquanto a massa do adsorvente aumenta, pode ser considerado como uma estimativa do ponto de carga zero (NOH e SCHWARZ, 1988). Um exemplo do gráfico mencionado encontra-se na Figura 15.

Figura 15. Exemplo de gráfico para determinação experimental do PZC dos adsorventes.



Fonte: REYMOND e KOLENDA, 1999.

3.2.6 Calorimetria de imersão

Foi utilizado um calorímetro de condução tipo Calvet de construção artesanal para realizar a medição das entalpias de imersão (Figura 16). O equipamento pertence ao Grupo de Sólidos Porosos e Calorimetria Aplicada da Universidad de Los Andes.

Figura 16. Calorímetro de condução de calor Tipo Calvet.



Fonte: DELGADILLO (2013).

Foram pesadas aproximadamente 0,1 gramas de amostra sendo colocadas numa ampola de vidro que apresenta um bico frágil no fim da mesma. A ampola foi acoplada ao calorímetro e um volume de 8 mL do líquido de imersão foi colocado na célula que fica no depósito principal de calor. O sistema foi fechado e monitorado durante uma hora à espera do aparecimento da linha base no potenciograma. Quando a linha base foi estabilizada, procedeu-se a realizar a imersão da ampola na célula, quebrando o bico da ampola e permitindo ao líquido da célula entrar em contato com o sólido na ampola. Assim, registrou-se qualquer efeito térmico neste processo até estabilizar o sinal numa nova linha base onde se realizou a calibração elétrica e deixou-se o sistema por mais 20 minutos até terminar a calorimetria.

No caso desta pesquisa, além de medir a hidrofobicidade/hidrofilicidade, acidez/basicidade dos adsorventes, será mensurada a interação entre os sólidos porosos e o dibenzotiofeno que se encontra em solução em isooctano.

3.3 ESTUDO ADSORTIVO

O estudo adsortivo tem como objetivo determinar a capacidade de adsorção dos materiais, assim como encontrar valores dos parâmetros que caracterizam a cinética e o equilíbrio de adsorção. Inicialmente, foi realizado um estudo de concentração do adsorvente, a fim de encontrar uma razão adequada entre a massa do adsorvente e o volume de solução a tratar. Depois de escolhida a melhor

concentração do adsorvente, utilizou-se a mesma em testes cinéticos e de equilíbrio de adsorção em banho finito de líquidos.

3.3.1 Preparo da solução modelo

A solução modelo de combustível líquido foi composta pelo dibenzotiofeno, como representante da família dos compostos sulfurados e o iso-octano representante dos hidrocarbonetos que constituem um combustível líquido qualquer. A concentração empregada como solução estoque foi de 100 mg.L⁻¹ de S, equivalente a 576 mg.L⁻¹ de dibenzotiofeno. Para realizar os diferentes testes, a solução estoque foi diluída nas concentrações desejadas. Os reagentes empregados foram: 1) dibenzotiofeno marca Aldrich com 98% de pureza e 2) Iso-octano marca Dinâmica.

3.3.2 Quantificação de dibenzotiofeno

A fim de determinar o desempenho dos adsorventes preparados, na remoção de dibenzotiofeno, foram utilizadas duas técnicas para a quantificação do adsorvato na fase líquida. Todas as amostras antes de serem analisadas foram diluídas com fator 50, para poder trabalhar dentro de faixas de concentração que não afetassem a vida útil dos equipamentos e a consequente confiança na medição.

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

Para a identificação e quantificação do dibenzotiofeno foi empregado um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu, referência GC-MS 2010 com um injetor automático de amostras acoplado, marca Shimadzu, referência AOC-5000, sendo Hélio o gás utilizado como gás de arraste. A coluna utilizada foi uma Rtx-5ms (30m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura), com vazão de 1,47 mL.min⁻¹ com tempo típico de análise de 14 minutos por amostra. O volume injetado (modo *splitless*) era de 1 µL, sendo a temperatura do forno de 393K e a do injetor de 523K. No caso do detector, a temperatura da fonte de íons era de 553K e a da interfase de 573K. O método de aquisição de dados empregado foi o modo SIM (*specified ion mass*), utilizando como íons principais de referência (m/z): 184, 139 e 152. Para a realização das curvas analíticas e posterior validação da metodologia, foi utilizado um padrão analítico de dibenzotiofeno, fabricado pela AccuStandard, Lote 17866 com data de validade de março de 2019 e pureza de 98,5%.

Este equipamento encontra-se no Laboratório da Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

3.3.2.2 Espectrofotometria na região do UV-Visível

Um espectrofotômetro marca Thermo Scientific de referência Genesys 10S UV-Vis foi utilizado para a quantificação do dibenzotiofeno. Foram feitas várias varreduras em diferentes concentrações (modo *scan*) para determinar o melhor comprimento de onda. Este equipamento encontra-se no Laboratório da Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

3.3.2.3 Validação dos métodos analíticos de quantificação

Foram realizadas várias curvas de calibração com a finalidade de avaliar a linearidade, precisão, repetitividade, exatidão, recuperação e o limite de detecção e quantificação dos métodos utilizados em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e espectroscopia na região do ultravioleta visível.

Para a determinação da recuperação, foram adicionadas concentrações intermediárias conhecidas de padrão à menor concentração da curva de calibração. Para o cálculo da recuperação, utilizou-se a equação 17 (Item 2.8.2). O teste de recuperação foi feito, no mínimo, em triplicata.

3.3.3 Estudo da concentração do adsorvente

A avaliação da concentração de adsorvente foi realizada utilizando dibenzotiofeno como fonte de enxofre em uma concentração de $50 \text{ mg.L}^{-1}(\text{S})$ frente a todos os adsorventes. As concentrações de adsorvente estudadas foram de 5 g.L^{-1} , $7,5 \text{ g.L}^{-1}$, 10 g.L^{-1} e $12,5 \text{ g.L}^{-1}$. Os testes foram realizados em duplicata.

A massa correspondente à concentração de estudo desejada em relação a uma alíquota de 20 mL de solução foi adicionada a um erlenmeyer de 50 mL com tampa de vidro. Os testes foram realizados em mesa agitadora com agitação de 220 rpm e a temperatura ambiente (298K), por 24 horas. Após esse período de tempo as amostras foram coletadas e filtradas em membrana de poro de $0,45 \mu\text{m}$, marca Microclar, sendo acondicionadas a frascos de 1,5 mL para sua posterior diluição e análise.

3.3.4 Cinética de adsorção em banho finito de líquidos

Os testes de cinética de adsorção em banho finito foram realizados em duplicata, em erlenmeyers de 250 mL de capacidade, com rolha de borracha, contendo uma mangueira de diâmetro 0,5 cm para retirar as alíquotas no tempo determinado. A concentração inicial de enxofre em iso-octano foi de 50 mg.L^{-1} e o volume da solução foi de 100 mL, empregando a concentração de adsorvente apropriada encontrada no teste mencionado no item 3.3.3.

Alíquotas de 0,5 mL foram coletadas nos intervalos de tempo: 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 360, 540, 720 e 1440 minutos, as quais foram filtradas em membrana de poro de $0,45 \mu\text{m}$, marca Microclar, para sua posterior diluição e análise. A partir da cinética de adsorção foi possível determinar o tempo de equilíbrio de adsorção, a ser utilizado no item 3.3.5.

3.3.5 Equilíbrio de adsorção

Os testes de equilíbrio de adsorção foram realizados utilizando erlenmeyers de 50 mL de capacidade, com tampa de vidro, com a concentração de adsorvente selecionada pelo teste do item 3.3.3. As isotermas foram realizadas para o dibenzotiofeno usando-se diferentes concentrações iniciais de enxofre em iso-octano: 5 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} , 20 mg.L^{-1} , 30 mg.L^{-1} , 40 mg.L^{-1} , 50 mg.L^{-1} e 75 mg.L^{-1} .

Após o período de tempo para atingir o equilíbrio, alíquotas de 0,5 mL foram coletadas e filtradas em membrana de poro de $0,45 \mu\text{m}$, marca Microclar, para sua posterior diluição e análise.

3.3.6 Ajuste dos dados experimentais

Neste trabalho, foram utilizados dois programas em duas situações diferentes para realizar o ajuste dos dados experimentais a modelos definidos na literatura:

- Para ajustar os dados obtidos termodinâmicos a partir das isotermas desde solução, foi utilizada a ferramenta de regressão não linear do *software* *STATISTICA* 8.0 ® utilizando como a função objetivo a função erro pre-definida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos referentes à caracterização física e química dos adsorventes, bem como dos estudos cinéticos e termodinâmicos realizados. Também é apresentada a correlação de parâmetros físico-químicos com o desempenho dos adsorventes.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.1.1 Parâmetros texturais dos adsorventes

A partir das isotermas de adsorção de N_2 a 77K, calculou-se a área superficial aparente pelo modelo B.E.T em baixas pressões (S_{BET}), o volume total de poros (V_T) a partir do último ponto de adsorção ($p/p^\circ = 0,99$), o volume de microporos (V_{mic}) utilizando o modelo de Dubinin-Raduskevich e o volume de mesoporos (V_{meso}) subtraindo V_{mic} de V_T . Com ajuda das isotermas de adsorção de CO_2 a 273 K, calculou-se o volume de microporo estreitos (V_{mic0}) ajustando também o modelo de Dubinin-Radushkevich para os dados obtidos a baixas pressões.

4.1.1.1 Cinza de bagaço de cana de açúcar (CB), CB funcionalizada com HNO_3 e NH_4OH : CBFA e CFBF.

Na Figura 17 encontram-se as isotermas de adsorção de N_2 para os adsorventes CB, CBFA, CFBF. A distribuição de tamanho de poro para esses adsorventes pode ser verificada na Figura 18. Os parâmetros texturais dos adsorventes obtidos a partir das isotermas de adsorção física de N_2 a 77K e CO_2 a 273K estão contidos na Tabela 3:

Figura 17. Isotermas de adsorção de N_2 a 77K para os adsorventes CB, CBFA, CBFB.

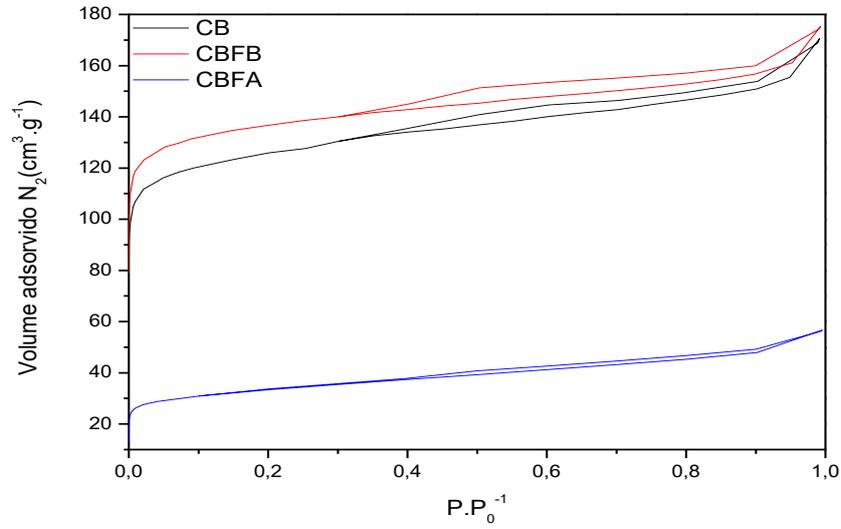


Figura 18. Distribuição de tamanho de poro para os adsorventes CB, CBFB E CBFA.

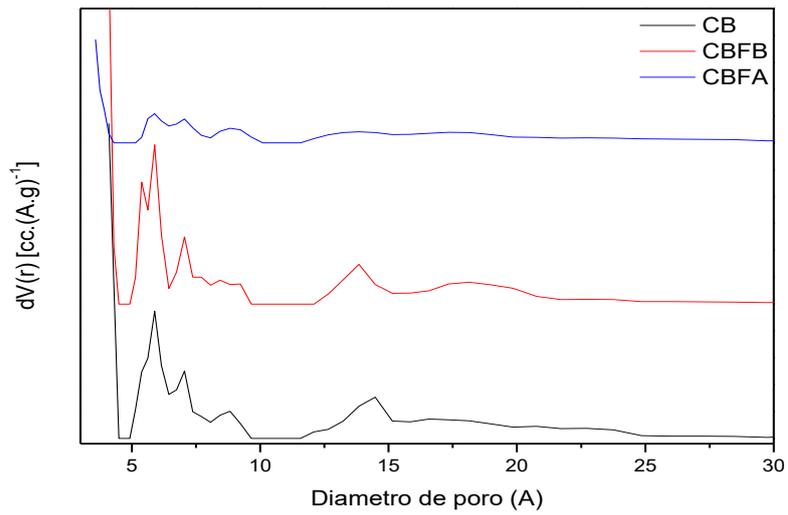


Tabela 3. Parâmetros texturais dos adsorventes CB, CBFA e CBFB.

Amostra	Area BET $S_{BET}(m^2.g^{-1})$	V_{Total} de poros ($cm^3.g^{-1}$)	$V_{microporos}$ ($cm^3.g^{-1}$)	$V_{mesoporos}$ ($cm^3.g^{-1}$)	$V_{microporo}$ estreito ($cm^3.g^{-1}$)	V_{mic}/V_T X 100%	V_{meso}/V_T X 100%
CB	477	0,26	0,18	0,08	0,03	69,51	30,49
CBFB	524	0,27	0,20	0,07	--	74,68	25,32
CBFA	121	0,09	0,05	0,04	--	51,82	48,18

Como observado na Figura 17, os adsorventes CB, CBFA e CBFB apresentaram isotermas de tipo IV (a) característica de materiais que possuem mesoporosidade, atribuído isto ao ciclo de histerese observado. A partir das isotermas de adsorção também é observado o efeito favorável da funcionalização realizada com NH_4OH nas propriedades texturais da CB, possivelmente ao retirar o material inorgânico da sua estrutura porosa, isto atribuído ao aumento de área superficial de $477 m^2.g^{-1}$ para $524m^2.g^{-1}$, afetando os microporos ($\%V_{mic}$ de 69,51% para 74,68%) (Tabela 3), principalmente os microporos estreitos e, em menor medida, os mesoporos, como a distribuição de tamanho de poro dos adsorventes sugere (Figura 18). O aumento no volume de poros pode estar relacionado com uma maior quantidade de microporos abertos e também à quebra de ligações dos compostos Si-O-Si e Al-O-Al devido ao grupo hidroxila presente em excesso, formando grupos Al-OH e Si-OH.

No caso da funcionalização da CB com HNO_3 mesmo com a lavagem rigorosa realizada após a funcionalização, o acesso aos poros foi obstruído consideravelmente, diminuindo a quantidade adsorvida de N_2 e conseqüentemente a área superficial aparente calculada (de $477 m^2.g^{-1}$ para $121m^2.g^{-1}$). Observando a distribuição de tamanho de poros (Figura 18) percebe-se a mudança no comportamento, onde os volumes adsorvidos correspondentes à uma ampla faixa de porosidade – isto é, microporos e mesoporos – foram bastante diminuídos. Isto pode ser confirmado ao observar na Tabela 2 a diminuição de valores no volume total de poros (de $0,26 cm^3.g^{-1}$ para $0,09cm^3.g^{-1}$), no volume de microporos (de $0,18 cm^3.g^{-1}$ para $0,05cm^3.g^{-1}$) e no volume de mesoporos (de $0,08 cm^3.g^{-1}$ para $0,04 cm^3.g^{-1}$).

Estes resultados são similares com os de outras pesquisas, como a feita por Gupta *et al.*, em 1998, onde foi realizado um estudo da cinza de bagaço de cana para a adsorção de fenol e p-nitrofenol. Neste caso, o material apresentou uma área

superficial de $440 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. No trabalho de Purnomo, Salim e Hinode (2012), cinzas de bagaço de cana de açúcar foram ativadas mediante ativação física e química. Ao caracterizar as cinzas antes da ativação, valores encontrados de volume de microporos ($0,176 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), mesoporos ($0,018 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) e área superficial ($408 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) são bastante próximos aos aqui relatados para CB, indicando que os processos de pirólise influenciam a geração de microporosidade e áreas superficiais consideráveis.

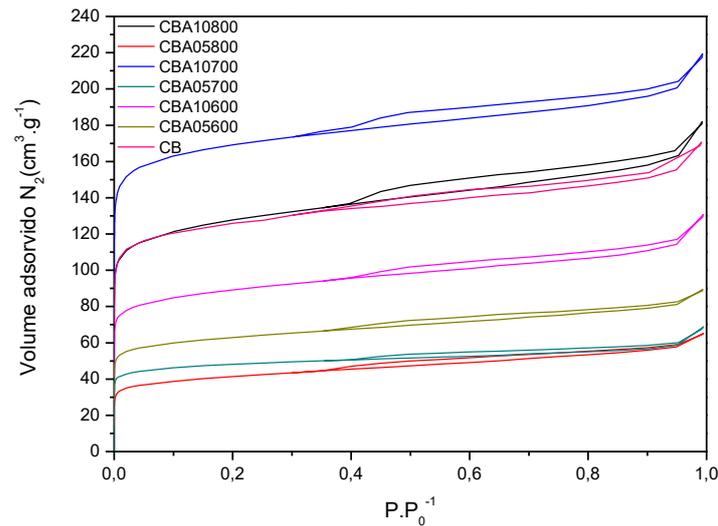
Yaumi, Hussien e Shawabkeh (2013) modificaram cinzas coletadas em uma usina de geração de energia, com hidróxido de amônio e observaram aumento de área superficial (de $59 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a $318 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e de volume total de poros (de $0,0368 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ a $0,678 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$).

No caso da funcionalização com HNO_3 , outros pesquisadores observaram comportamentos similares ao adsorvente CBFA: Rodriguez-Estupiñan, Giraldo e Moreno-Piraján (2012) após funcionalização com HNO_3 6M durante 2 horas, observaram que o adsorvente estudado (um carvão ativado comercial) apresentou uma diminuição na área superficial ($842 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para $816 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e no volume de poros (de $0,38 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ para $0,37 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$), pelo fato da formação de grupos oxigenados de superfície nas bordas das aberturas dos poros, limitando a acessibilidade da molécula de nitrogênio aos mesmos. Um comportamento similar também foi observado por Yu *et al.*, (2013), quando materiais de carbono foram funcionalizados com HNO_3 a 300K, houve uma queda na área superficial (de $1009 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para $207 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e no volume total de poros (de $0,478 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ para $0,098 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$); os autores atribuíram esse fato à destruição da estrutura porosa do adsorvente. No artigo de Soudani, Souissi-najar e Quederni (2013), foi encontrada uma tendência similar: diferentes concentrações de ácido nítrico foram utilizadas para modificar quimicamente carvões ativados obtidos de sementes de oliveira, observando que a medida que era aumentada a concentração, existia uma diminuição na área superficial e no volume de poros. Este fato foi atribuído à destruição parcial da estrutura porosa devido à erosão das paredes que compõem os microporos.

4.1.1.2 Ativação de CB com CO₂: desenvolvimento de microporosidade estreita.

Na Figura 19 encontram-se as isotermas de adsorção de N₂ para os adsorventes: CB, CBA05600, CBA10600, CBA05700, CBA10700, CBA05800 e CBA10800.

Figura 19. Isotermas de adsorção de N₂ a 77K para CB, CBA05600, CBA10600, CBA05700, CBA10700, CBA05800 e CBA10800.



Os adsorventes CB, CBA05600, CBA10600, CBA05700, CBA10700, CBA05800 e CBA10800 apresentaram isotermas de tipo IV (a) característica de materiais que possuem mesoporosidade, relacionado isto ao ciclo de histerese observado.

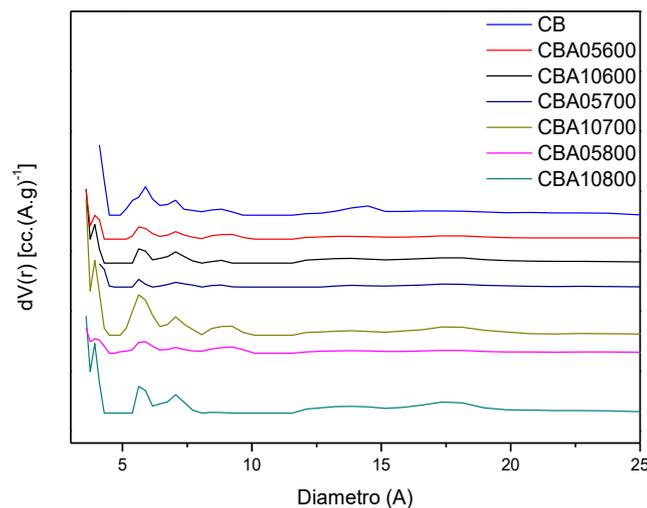
Na Tabela 4 estão os resultados dos parâmetros texturais dos adsorventes.

Tabela 4. Parâmetros texturais dos adsorventes CB, CBA05600, CBA10600, CBA05700, CBA10700, CBA05800 e CBA10800.

Amostra	Area BET $S_{BET}(m^2.g^{-1})$	V_{Total} de poros ($cm^3.g^{-1}$)	$V_{microporos}$ ($cm^3.g^{-1}$)	$V_{mesoporos}$ ($cm^3.g^{-1}$)	$V_{microporo}$ estreito ($cm^3.g^{-1}$)	V_{mic}/V_T X 100%	V_{meso}/V_T X 100%
CB	477	0,26	0,18	0,08	0,03	69,51	30,49
CBA05600	238	0,14	0,09	0,05	0,14	66,06	33,94
CBA10600	336	0,20	0,13	0,07	0,26	63,57	36,43
CBA05700	182	0,11	0,07	0,04	0,03	64,88	35,12
CBA10700	654	0,34	0,25	0,09	0,25	73,43	26,57
CBA05800	150	0,10	0,06	0,04	0,13	59,24	40,76
CBA10800	479	0,28	0,18	0,10	0,16	63,93	36,07

Na Figura 20 encontra-se a distribuição de tamanho de poro para os adsorventes CB e os obtidos por ativação com CO_2 :

Figura 20. Distribuição de tamanho de poro para CB, BA10600, BA05700, BA10700, BA05800, BA10800



A partir da Figura 20, é observada a mudança nos volumes adsorvidos em poros menores que 0,75 nm (7,5 Å), especialmente para os adsorventes CBA10600, CBA10700 e CBA10800.

Analisando os dados apresentados na Tabela 4, e nas Figuras 19 e 20 pode-se inferir que:

O tratamento térmico, nas diferentes condições estudadas, modificou a estrutura porosa do adsorvente, especialmente os microporos, como era desejado.

Esta observação pode ser confirmada ao comparar os valores de V_{mic0} para os materiais envolvidos no processo de ativação. Unicamente CBA05700 não apresentou uma diferença notável no volume de microporos estreitos, no entanto, todos os demais adsorventes obtidos por ativação de CB com CO_2 apresentaram um maior volume de microporos estreitos do que CB.

A taxa de aquecimento teve um papel diferenciado quando analisadas as três temperaturas estudadas: quanto maior a taxa de aquecimento ($10K.min^{-1}$) maior a área superficial desenvolvida e o volume de microporos e de microporos estreitos do que em comparação com a menor taxa de aquecimento utilizada ($5K.min^{-1}$).

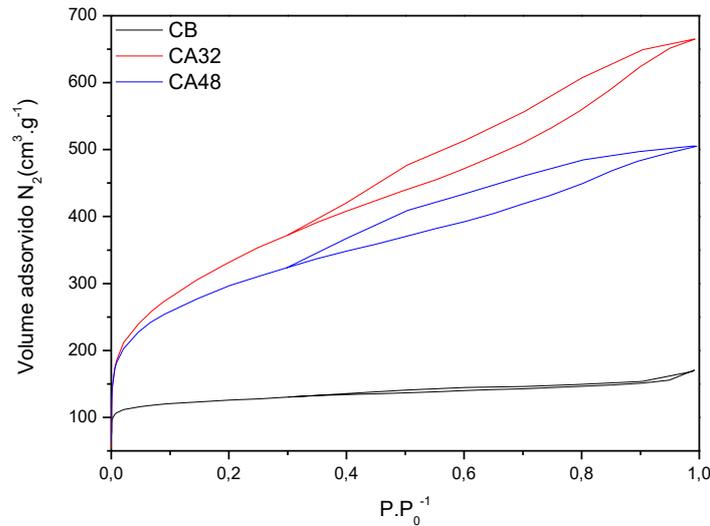
Também foram observados valores diferentes no volume máximo adsorvido na isoterma de adsorção, o que se reflete com uma queda na área superficial de todos os materiais, exceto de CBA10800 (que se manteve praticamente constante) e CBA10700 (que aumentou de $477 m^2.g^{-1}$ para $654 m^2.g^{-1}$). Este fato poderia estar relacionado ao aumento da temperatura do tratamento;

Pode acontecer que V_{mic} seja menor que V_{mic0} devido ao tipo de molécula sonda utilizada. O CO_2 tendo uma pressão de vapor de saturação maior que o N_2 na temperatura da isoterma, pode se difundir com maior facilidade para atingir poros que são inacessíveis para o N_2 .

As distribuições de tamanho de poro obtidas são bastante parecidas com as encontradas no trabalho de Purnomo, Salim e Hinode (2012), onde a ativação física de cinzas de bagaço de cana desenvolveu mais microporosidade do que mesoporosidade, sendo influenciado este resultado pelo aumento de temperatura na ativação, comportamento similar com o obtido nos adsorventes preparados. Os volumes de microporos dos carvões ativados com CO_2 nesse trabalho contribuíram com mais do 75% do volume total de poros dos mesmos, valores bastante similares com o presente trabalho, com valores entre 60% a 70%.

4.1.1.3 Carvões ativados de bagaço de cana de açúcar: efeito da concentração do agente químico.

Na Figura 21 encontram-se as isotermas de adsorção de N_2 para os adsorventes CB, CA32 e CA48.

Figura 21. Isotermas de adsorção de N₂ a 77K para CB, CA32 e CA48.

Nas isotermas de adsorção de N₂ observa-se a formação do “joelho” a baixas pressões, embora sem ser pronunciada, o que indica a formação de microporosidade, sendo possível de confirmar ao ver os valores de V_{mic}/V_T (38,83% e 47,70%) para o CA32. Os adsorventes obtidos pela ativação química de bagaço de cana de açúcar apresentaram um maior volume de mesoporos do que de microporos, além de desenvolver áreas superficiais de maior extensão do que as vistas por qualquer outro adsorvente estudado neste trabalho. Os parâmetros texturais dos adsorventes CA32 e CA48 encontram-se na Tabela 5:

Tabela 5. Parâmetros texturais dos adsorventes CB, CA32 e CA48

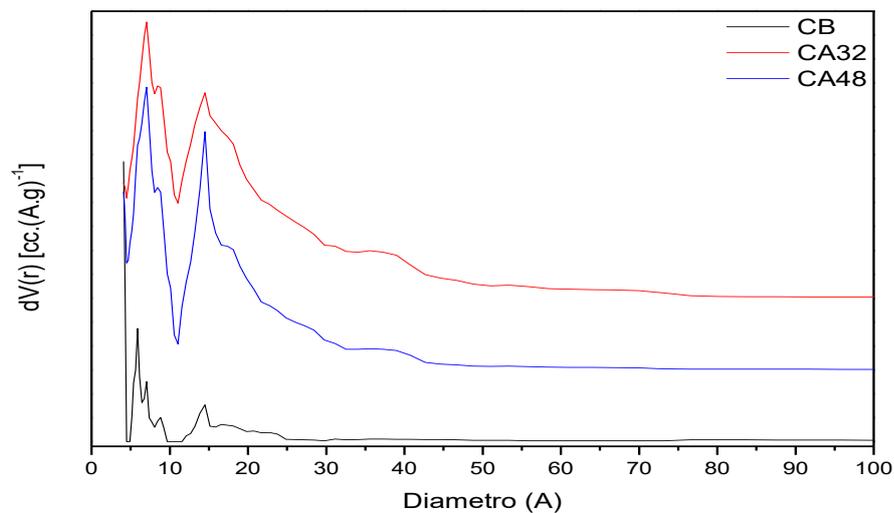
Amostra	Area BET $S_{BET}(m^2.g^{-1})$	V_{Total} de poros ($cm^3.g^{-1}$)	$V_{microporos}$ ($cm^3.g^{-1}$)	$V_{mesoporos}$ ($cm^3.g^{-1}$)	$V_{microporo}$ estrito ($cm^3.g^{-1}$)	V_{mic}/V_T X 100%	V_{meso}/V_T X 100%
CB	477	0,26	0,18	0,08	0,03	69,51	30,49
CA32	1134	1,03	0,40	0,63	--	38,83	61,17
CA48	989	0,78	0,37	0,41	--	47,70	52,30

Comparando as principais propriedades texturais de CA32 e CA48 e CB, observa-se o efeito do agente químico e tratamento térmico na síntese de um carvão ativado. Os carvões ativados apresentam áreas superficiais maiores que CB além de uma variedade de poros maior, consequência do papel desidratante do ácido fosfórico na síntese dos materiais. A mesoporosidade é importante para os processos

adsorptivos em fase líquida, já que poros são grandes o suficiente para difusão das moléculas para o interior do sólido diminuindo a possível resistência à transferência de massa.

Segundo os dados obtidos a partir da distribuição de tamanho de poro (Figura 22), também é possível verificar que a concentração de ácido fosfórico tem um efeito positivo na formação de microporosidade, sendo isto verificado nos valores de $\%V_{mic}$ da Tabela 4 para os dois materiais.

Figura 22. Distribuição de tamanho de poro calculado pelo modelo DFT para os adsorventes CB, CA32 e CA48.



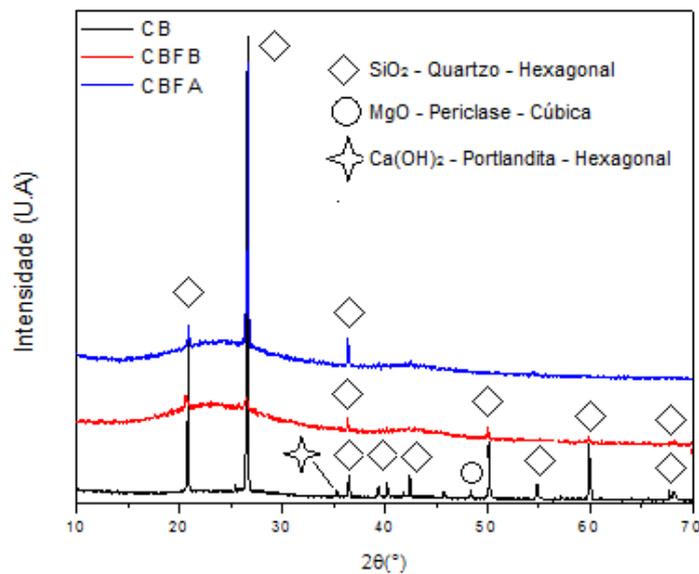
Esta relação entre as propriedades texturais do adsorvente e a concentração do ácido fosfórico também foi observado por Yakout e El_Deen (2012), onde caroços de oliveira foram utilizados como precursores na síntese de carvões ativados obtidos a partir da ativação química com H_3PO_4 em várias concentrações. Foi encontrado que, quanto maior a concentração de ácido fosfórico, maior será a proporção de microporos e o desenvolvimento de área superficial. Neste trabalho houve o aumento de volume de microporos quando houve aumento na concentração do agente químico, porém não foi observado aumento na área superficial.

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

4.1.2.1 Cinza de bagaço de cana de açúcar (CB), CB funcionalizada com HNO_3 e NH_4OH : CBFA e CBFB.

Os difratogramas obtidos para os adsorventes CB, CBFA e CBFB encontram-se na Figura 23.

Figura 23. Difratogramas de CB, CBFA e CBFB.

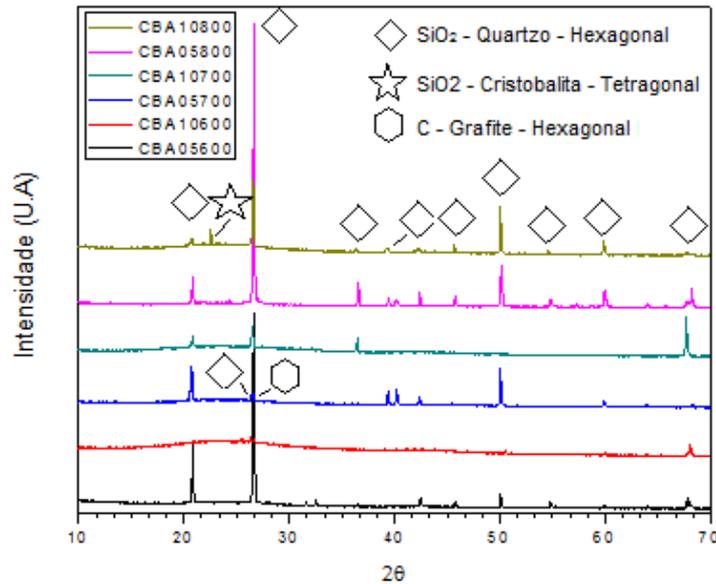


Analisando a Figura 23 observa-se no difratograma do adsorvente CB, a presença de picos característicos da presença de SiO_2 , na forma hexagonal de quartzo, bem como de MgO na fase periclase cúbica e Ca(OH)_2 como portlandita hexagonal. Para os adsorventes CBFA e CBFB verifica-se que os picos característicos diminuíram bastante em intensidade e quantidade, provavelmente devido às condições de preparação, fazendo com que a quantidade de SiO_2 (na forma hexagonal de quartzo) presente no seio do sólido diminuísse. Poderia se dizer que dentre esse material cristalino, o magnésio e o cálcio também ficaram retidos, já que os picos característicos de sua presença não se encontram mais presentes nos difratogramas de CBFA e CBFB. Esta observação pode estar relacionada com o aumento de fase amorfa, caracterizada pelo aparecimento da banda alargada na faixa de 18° a 35° e 40° a 48° , para os adsorventes CBFA e CBFB.

4.1.2.2 Adsorventes ativados com CO₂.

Os difratogramas obtidos das amostras ativadas com CO₂ em três diferentes temperaturas e duas taxas diferentes de aquecimento encontram-se na Figura 24.

Figura 24. Difratogramas das amostras ativadas com CO₂.



Nos difratogramas apresentados na Figura 24, das cinzas ativadas com CO₂, não foi possível determinar alguma correlação entre as condições do processo de ativação e as mudanças observadas na estrutura cristalina dos materiais. Porém, se for realizada uma análise da taxa de aquecimento quando fixada a temperatura, é possível determinar que, a maiores taxas de aquecimento, maior a fase amorfa foi apresentada pelos adsorventes, representada pela banda alargada entre 18° e 35°. Isto pode estar correlacionado com o desenvolvimento de área superficial nos materiais, já que os adsorventes ativados com maior taxa de aquecimento (10K.min⁻¹), apresentaram maior área superficial quando comparados com os adsorventes que foram ativados na mesma temperatura porém com uma menor taxa de aquecimento (5K.min⁻¹).

Este comportamento pode ser confirmado ao analisar as Figuras 25, 26 e 27 e a informação sobre propriedades texturais dos adsorventes contida na Tabela 4.

Figura 25. Difratomogramas dos adsorventes CBA05600 e CBA10600.

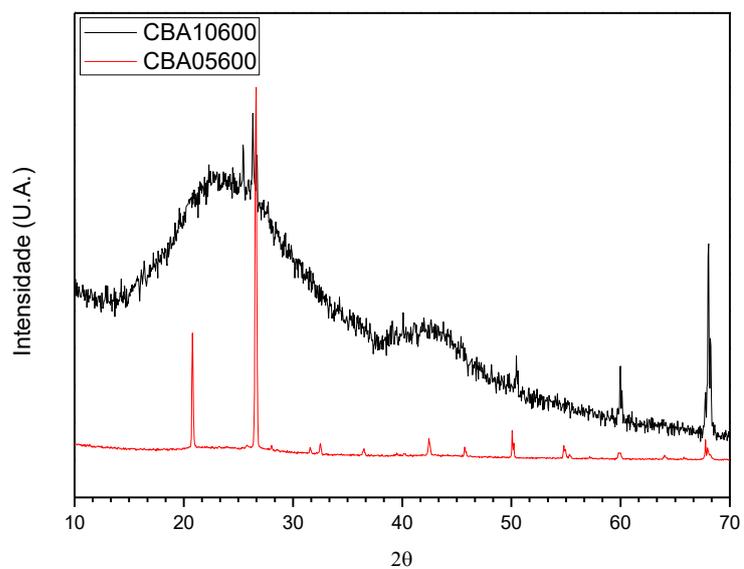


Figura 26. Difratomogramas dos adsorventes CBA05700 e CBA10700.

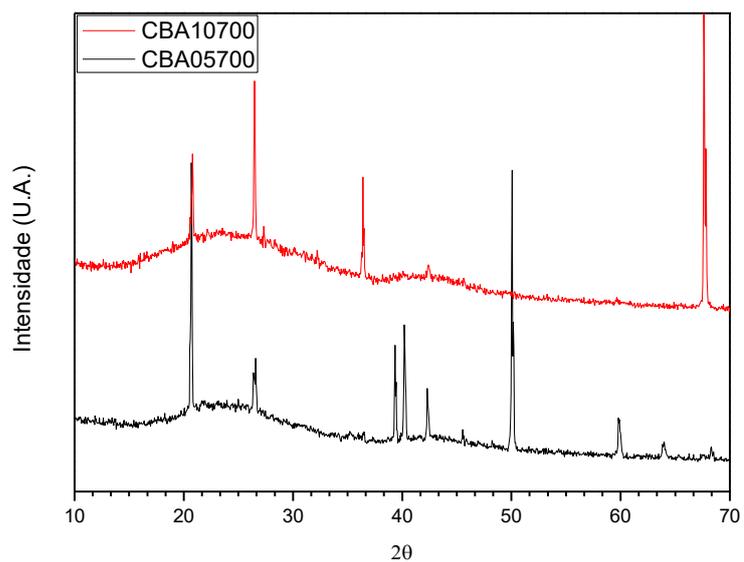
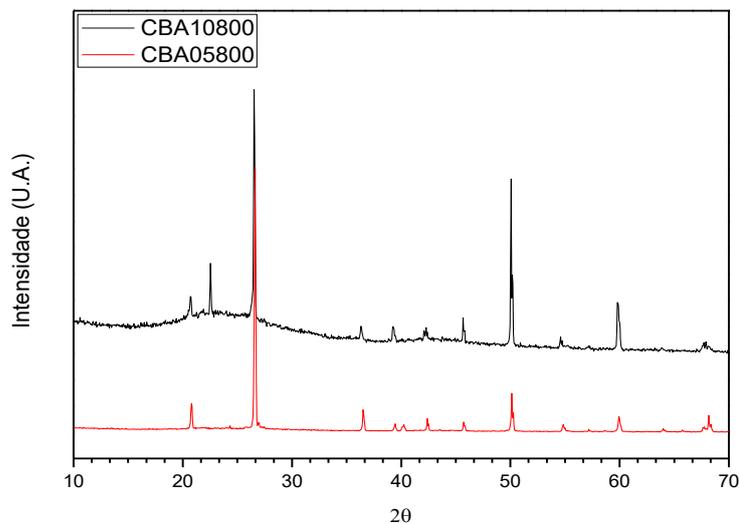


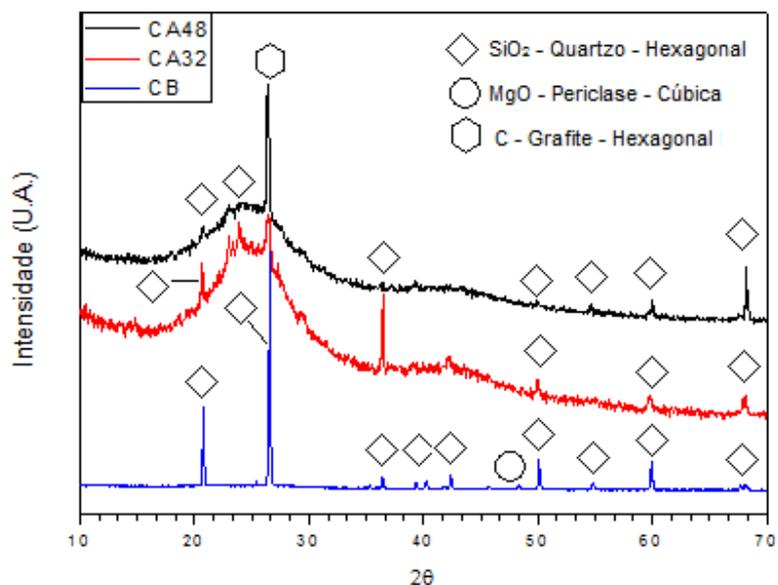
Figura 27. Difratomogramas dos adsorventes CBA05800 e CBA10800.



4.1.2.3 Carvões ativados de bagaço de cana de açúcar

Na Figura 28 encontram-se os difratogramas para os adsorventes obtidos a partir da ativação química – com ácido fosfórico - de bagaço de cana de açúcar.

Figura 28. Difratomogramas dos adsorventes CA32 e CA48.



Observa-se um pico bastante largo ($20^\circ - 30^\circ$) que representa a existência de material carbonizado microcristalino desordenado. Se comparados com CB, pode-se observar a sobreposição dos picos em aproximadamente 26° , sendo característico do

grafite (002) mas também do quartzo (101). Acredita-se que com a ativação química com H_3PO_4 na maior concentração estudada – que aumenta o desenvolvimento de microporosidade - apresenta-se um processo de reordenamento da estrutura microcristalina, fazendo com que o pico de 26° seja mais intenso para CA48 do que para CA32. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Adinaveen *et al.*, (2013) que pesquisando sobre as propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e eletroquímicas de carvões ativados de bagaço de cana de açúcar obtidos por ativação química com ácido fosfórico, constataram que o pico observado em 26° e em 43° indicava a formação de pequenas estruturas gráficas, devido ao efeito da temperatura e do agente químico.

Por fim, todos os materiais apresentam picos característicos de estruturas cristalinas de SiO_2 , sendo o mais comum o quartzo. Este fato também foi relatado por vários pesquisadores, tais como Dias (2003), Purnomo, Salim e Hinode (2011), Cordeiro *et. al* (2008), Cavalcanti *et. al* (2015). O silício é proveniente do bagaço de cana de açúcar, empregado como precursor devido à adsorção do silício do solo através da raiz da planta da cana de açúcar, conforme Sales e Lima (2010).

4.1.3 Química superficial

4.1.3.1 Análise elementar

Na Tabela 6 estão os valores encontrados na análise elementar dos materiais adsorventes preparados para a remoção de dibenzotiofeno em mistura modelo de combustíveis:

Tabela 6. Composição elementar (CHON) dos materiais adsorventes preparados.

Amostra	% N	%C	%H	%O
CB	--	10,15	0,13	89,72
CBFA	0,53	24,63	1,02	73,82
CBFB	0,99	64,32	2,32	32,37
CBA05600	0,40	52,84	1,68	45,08
CBA10600	0,32	43,99	1,08	54,61
CBA05700	0,30	45,87	1,39	52,44
CBA10700	0,34	43,76	1,29	54,61
CBA05800	0,12	25,34	1,26	73,28
CBA10800	0,34	41,33	1,28	57,06
CA32	0,22	57,06	4,62	38,10
CA48	0,07	41,56	3,38	54,99

Verifica-se a partir dos resultados da análise elementar dos adsorventes apresentados na Tabela 6, que para os adsorventes CB, CBFA e CBFB houve um aumento na concentração de carbono e diminuição de oxigênio após realizar a funcionalização, sendo isto mais destacado na funcionalização básica (CBFB). Isto pode ser explicado pela diminuição da quantidade de material inorgânico presente no adsorvente CB, deixando a estrutura carbonosa mais exposta. Este material inorgânico pode ser atribuído à SiO_2 como foi sugerido na análise de DRX. Pela avaliação da eficiência do processo de funcionalização básica a partir dos valores obtidos pela análise elementar, é possível estabelecer que o procedimento utilizado não foi o melhor, sendo que CBFB apresentou aproximadamente um aumento de 1% de N em relação a CB.

No caso dos adsorventes ativados com CO_2 , em todos os processos de ativação, independentes da temperatura do processo e da taxa de aquecimento utilizadas, verifica-se um aumento na quantidade depositada de C, apresentando uma diminuição de O. Este fato pode estar relacionado com o tratamento térmico implícito. Espera-se um aumento na proporção C/H e C/O quando o tratamento de ativação é feito após a pirólise do material de partida em atmosfera inerte. No caso dos

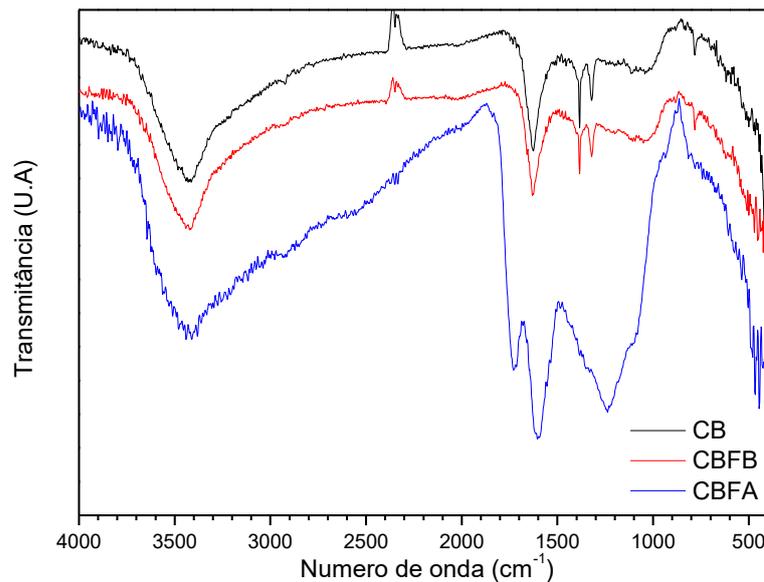
adsorventes obtidos nesta pesquisa, não se observa tal aumento devido ao material inorgânico (SiO_2) remanescente na composição dos adsorventes.

Em relação aos materiais CA32 e CA48, os valores de C (maior) e O (menor) quando comparados aos apresentados por CB, demonstram o efeito do agente químico e do tratamento térmico. A diferença entre esses materiais para o valor de O pode estar relacionada à diferença entre as concentrações do agente químico utilizado. Também pode se relacionar a quantidade de carbono desenvolvido com a área superficial aparente desenvolvida.

4.1.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier por reflectância difusa (DRIFTS).

Na Figura 29 encontram-se os espectros infravermelho para os adsorventes CB, CBFA e CFBF.

Figura 29. Espectro infravermelho para os adsorventes CB, CBFA e CFBF.



Para o adsorvente CB, observa-se a presença de uma banda vibracional na região de 785 cm^{-1} devida à presença da ligação Si-C. A existência de uma banda larga entre 3600 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} pode estar relacionada com grupos hidroxila, que podem estar associados a grupos carboxílicos, fenólicos e silanois. Se observa também uma fina banda em 1635 cm^{-1} , atribuída à ligação C=C para compostos

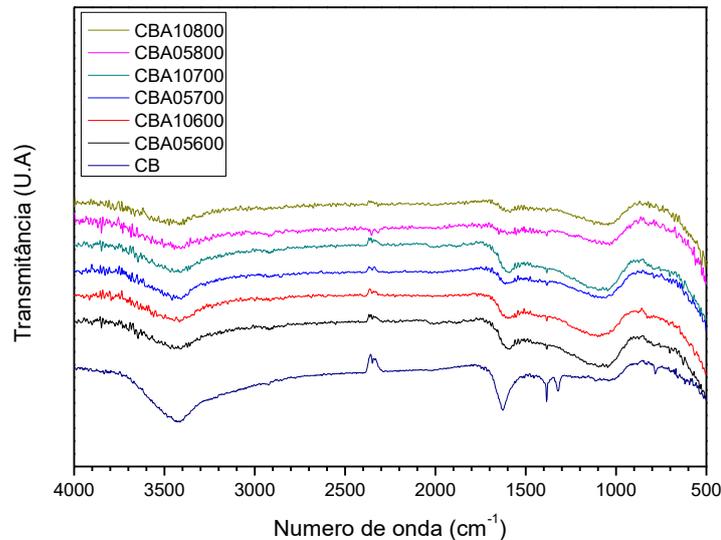
olefínicos. Também se observa uma banda afiada em 1580 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} devido ao estiramento da ligação C=C e estruturas de carboxila e carbonato, respectivamente, podendo ser sinal de uma estrutura aromática, e estar relacionada com a porosidade rudimentar de CB. Estes resultados corroboram com espectros comumente encontrados em trabalhos que envolvem cinzas de bagaço de cana de açúcar e de outros resíduos da indústria, como no trabalho de Subramanian *et al.*, (2013) e Ali *et al.*, (2014), Verma, Prasad e Mishra, 2017), Shoaib e Al-Swaidan, (2015).

Ao comparar os espectros das amostras CB e CFBF não são observadas mudanças importantes nas bandas vibracionais correspondentes aos grupos funcionais de superfície. É possível que na banda alargada de 3600 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} exista uma sobreposição de bandas do grupo silanol com o grupo hidroxila da água, dessa maneira, o espectro não estaria de acordo com o mencionado ao longo desta pesquisa, onde ao término da funcionalização de CB com NH_4OH , foi observado material inorgânico depositado no fundo do balão empregado.

Ao comparar os espectros das amostras CB e CBFA, observa-se a completa mudança na química superficial do adsorvente, principalmente ao efeito oxidante do ácido nítrico que foi utilizado na funcionalização ácida. Bandas características envolvendo compostos oxigenados são vistas no espectro para CBFA: 1. Banda larga na faixa de 3000 cm^{-1} relacionados com hidroxila; 2. Aparecimento de uma banda em 1700 cm^{-1} correspondente à ligação C=O, correspondente ao grupo carboxila ou carbonila e 3. Aumento na intensidade nas bandas vibracionais em 1300 cm^{-1} , característica de ligações C-O em éteres, ésteres e algumas ligações em grupos fenólicos podendo estar relacionadas com a funcionalização do material.

Na Figura 30, encontram-se os espectros infravermelho para os adsorventes obtidos a partir da ativação de CB com CO_2 : CBA05600, CBA10600, CBA05700, CBA10700, CBA05800 e CBA10800.

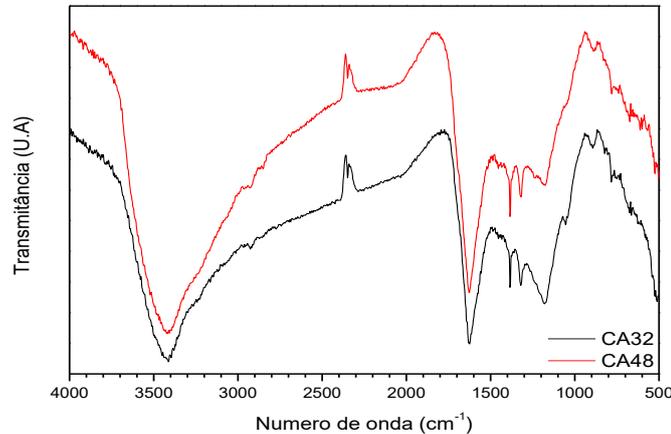
Figura 30. Espectro infravermelho para os adsorventes obtidos por ativação de CB com CO₂.



Observam-se três mudanças principais a partir do processo de ativação com CO₂ nas diferentes condições estudadas: 1. Diminuição da banda característica para a ligação O-H no intervalo de 3800 cm⁻¹ a 3200 cm⁻¹. Mesmo com as altas temperaturas do tratamento térmico de ativação, se observa a existência da banda vibracional. Esta pode estar relacionada com o grupo silanol, significando que, mesmo com o processo de ativação, ainda se encontra silício na composição do material, como foi mencionado quando analisados os difratogramas de raios X dos adsorventes. 2. A banda em aproximadamente em 1600 cm⁻¹. Não foi possível atribuir uma ligação química específica a esta banda vibracional mas postula-se que seu aparecimento seja a algum tipo de interação do oxigênio com os carvões insaturados das bordas gerando algum tipo de função química. 3. Na banda característica de 1100 cm⁻¹, observa-se o mesmo comportamento que em (2): grupos oxigenados conseguem reagir para formar funcionalidades químicas nas bordas dos carvões insaturados. Neste número de onda está relacionado com o estiramento C-O, próprio de éteres, ésteres e grupos fenólicos. Como observação final referente a estes materiais, pode-se afirmar que quanto maior a temperatura do processo de ativação, mais refinada a química superficial do adsorvente, devido à volatilização de material orgânico.

Na Figura 31, segue o espectro infravermelho para os carvões ativados obtidos por ativação química de bagaço de cana de açúcar com ácido fosfórico como agente químico.

Figura 31. Espectro infravermelho para os adsorventes obtidos por ativação química: CA32 e CA48.



Além das bandas vibracionais mencionadas anteriormente para os outros adsorventes, podem ser feitos os seguintes comentários sobre a química superficial dos carvões ativados: O caráter aromático dos carvões está suportado pelo estiramento C-H (fora do plano) em aproximadamente 900cm^{-1} . Este estiramento pode desaparecer em temperaturas acima de 800K , demonstrando a eliminação de hidrogênio devido à substituição de grupos funcionais ou à formação de estruturas aromáticas fusionadas. Sugere-se também uma banda vibracional característica de uma ligação C-H alifática, presente em 2900cm^{-1} sugerindo a presença de estruturas alifáticas.

Existe uma banda vibracional forte entre 3600cm^{-1} e 3000cm^{-1} , com um valor máximo em 3400cm^{-1} , aproximadamente. Esta banda é característica de compostos que contém grupos hidroxila, enquanto que a largura da banda é indicativo de algum grau de associação devido às propriedades ligantes do hidrogênio. O grupo hidroxila, pode estar associado a grupos carboxílicos e fenólicos. Os grupos fenólicos estão sustentados pela banda vibracional (O-H) em 1400cm^{-1} e (C-O) em 1200cm^{-1} enquanto que não foi encontrada a banda vibracional característica do grupo carboxila (C=O) em 1700cm^{-1} . Zhu *et al.*, (2016) no seu trabalho sobre a ativação

química com agente ácido e básico na obtenção de carvões ativados de sabugo indicou que a banda vibracional forte em 1630 cm^{-1} aproximadamente, pode ser atribuída a um alongamento C=O de grupos carbonila. Liou (2010) no seu estudo de desenvolvimento da estrutura porosa menciona que as bandas em, aproximadamente, 1400 cm^{-1} são associadas a grupos metila enquanto que em 1350 cm^{-1} seria característico de ligações C-O.

As bandas vibracionais existentes em 1180 cm^{-1} e 1085 cm^{-1} , podem ser atribuídas ao fósforo proveniente do agente químico empregado. A primeira banda (1180 cm^{-1}) pode ser característica dos hidrogênios ligados aos grupos P=O, à ligação O-C na ligação P-O-C. A segunda banda (1085 cm^{-1}) pode ser devida à ligação $\text{P}^+ - \text{O}^-$ em ésteres de fosfato ácido e à vibração simétrica na cadeia do polifosfato P-O-P. Esta banda é única nos adsorventes CA32 e CA48, confirmando o processo de ativação com ácido fosfórico para a sua obtenção. Esses espectros estão semelhantes aos encontrados por Puziyet *al.*, (2005) quando caracterizaram carvões ativados que foram obtidos por ativação química com ácido fosfórico utilizando como precursor, caroços de oliveira.

4.1.3.3 Ponto de carga zero (PCZ)

Na Tabela 7 encontram-se os valores de ponto de carga zero dos adsorventes.

Tabela 7. Valores dos pontos de carga zero (PCZ) para os adsorventes.

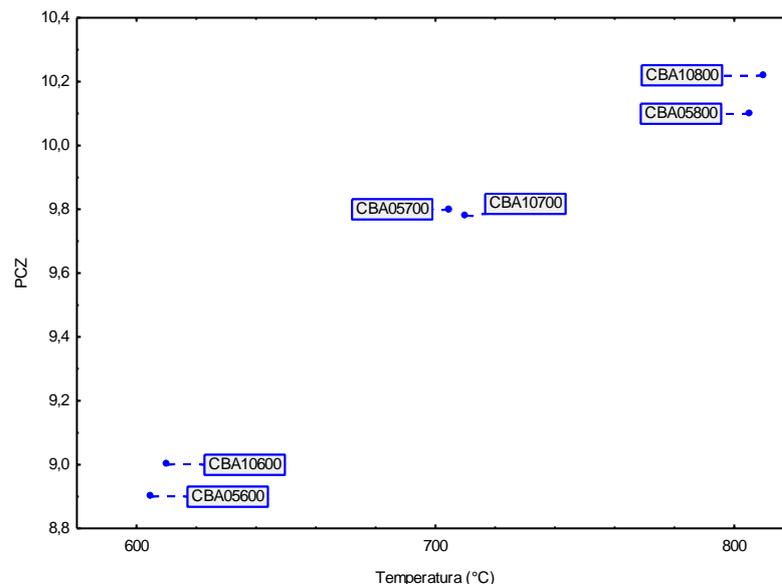
Amostra	PCZ
CB	7,7
CBFB	7,38
CBFA	4,14
CBA05600	8,9
CBA10600	9
CBA05700	9,8
CBA10700	9,78
CBA05800	10,1
CBA10800	10,22
CA 32	1,95
CA48	1,99

A funcionalização com NH_4OH não produziu uma mudança marcada no PCZ do material de partida, confirmando o observado ao analisar os espectros infravermelho para os adsorventes CB e CFBF analisados anteriormente, os quais não apresentaram mudanças importantes nas bandas vibracionais características dos grupos funcionais de superfície. Este comportamento também foi observado por Delgadillo (2013), onde alguns carvões ativados obtidos por ativação química com cloreto de zinco apresentaram diminuição discreta no PCZ após a funcionalização com hidróxido de amônio, nas mesmas condições de operação deste trabalho.

Ao contrário da funcionalização com NH_4OH , o adsorvente CBFA obtido por funcionalização de CB com HNO_3 apresentou uma mudança significativa, ficando com um ponto de carga zero ácido, possivelmente relacionado com compostos oxigenados na superfície. Este tipo de comportamento foi observado também pelo Soudani, Souissi-najar e Quederni (2013) e Yao *et al.*, (2015).

Com relação aos adsorventes obtidos pela ativação física com CO_2 , observa-se um aumento no ponto de carga zero de todos os adsorventes ativados, proporcional à temperatura utilizada no processo, como observado na Figura 32:

Figura 32. Evolução do PCZ dos adsorventes em função da temperatura.



Este comportamento também foi observado em outros trabalhos onde pirolisados de bagaço de cana de açúcar foram ativados em diferentes atmosferas. No trabalho de Purnomo, Salim e Hinode (2012), no caso específico da ativação com CO_2 , ao empregar temperaturas do processo de 1073K com dois tempos diferentes

de processo (1 e 2 horas), foi observada uma mudança no ponto de carga zero de 8,48 para 10,17 e 10,26 respectivamente.

No caso dos carvões ativados, foram determinados PCZ bastante baixos, produto da ativação com ácido fosfórico, indicativo de que provavelmente a lavagem exaustiva após a ativação dos materiais não foi suficiente. Como foi observado nos espectros infravermelho, esta acidez pode estar relacionada com os grupos oxigenados provenientes do agente químico. Devido aos valores obtidos para PCZ, não é possível relacionar a concentração do agente químico com a acidez final do adsorvente.

4.1.3.4 Calorimetria de imersão

A calorimetria de imersão é uma técnica que permite obter informações termodinâmicas sobre as interações entre o sólido e o líquido de imersão. Dependendo das propriedades do líquido, podem ser quantificadas interações específicas para avaliar química superficial do adsorvente e parâmetros texturais como área superficial e distribuição de tamanho de poros. Ao utilizar água/benzeno como líquido de imersão, o valor de entalpia encontrado pode ser associado à hidrofiliabilidade/hidrofobicidade do adsorvente. Portanto, esta técnica complementa outras comumente utilizadas na caracterização físico-química de adsorventes.

Na Tabela 8 encontram-se os valores calculados de entalpia de imersão média para os adsorventes utilizados nesta pesquisa.

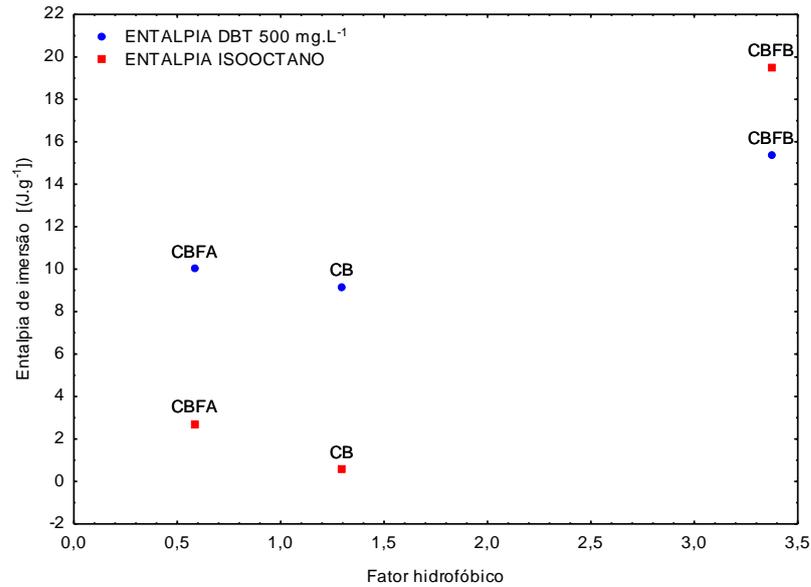
Tabela 8. Entalpias de imersão dos adsorventes em vários líquidos de imersão.

Amostra	Entalpia média - ΔH imersão ($J.g^{-1}$)					
	Água	Benzeno	NaOH 0,1 M	HCl 0,1 M	DBT 500 $mg.L^{-1}$	Isooctano
CB	16,84	21,83	3,46	29,20	9,15	0,58
CBFB	5,73	19,31	16,80	43,43	15,39	19,49
CBFA	22,42	13,12	25,72	20,84	10,02	2,73
CBA05600	8,25	11,34	12,15	16,02	16,11	9,35
CBA10600	9,02	16,78	10,83	20,16	19,56	14,89
CBA05700	10,73	22,02	15,72	21,67	24,67	20,24
CBA10700	11,21	26,82	10,57	31,69	27,36	24,93
CBA05800	12,57	42,15	17,34	41,00	33,09	40,46
CBA10800	14,45	64,57	14,10	50,80	35,28	62,98
CA 32	33,20	101,93	118,09	35,57	74,29	38,98
CA48	32,52	75,36	100,47	39,38	23,59	21,72

A partir dos valores obtidos para as calorimetrias em diferentes líquidos de imersão, é possível realizar correlações e comentários entre os mesmos, a seguir:

Efeito da funcionalização na interação química dos adsorventes com a molécula de dibenzotiofeno: na Figura 33, observa-se a medida de interação dos adsorventes com a molécula de interesse, dibenzotiofeno (DBT) em concentração de $500 mg.L^{-1}$ e com o solvente utilizado, isooctano. Estas interações estão estimadas a partir da entalpia de imersão ($-\Delta H_{im}$) obtidas experimentalmente.

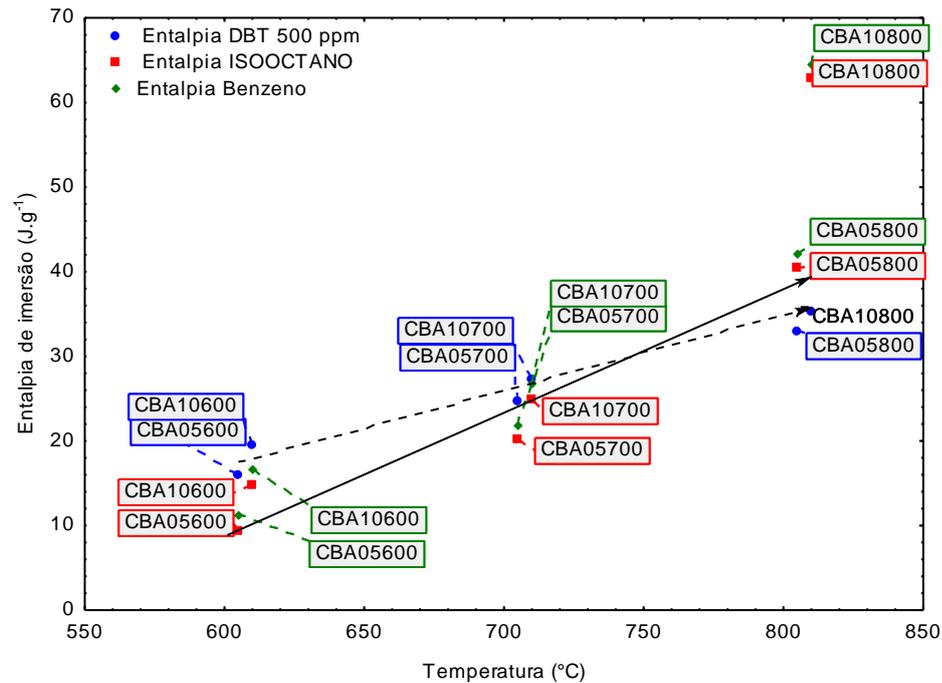
Figura 33. Efeito da funcionalização na interação com dibenzotiofeno em solução de isooctano.



Observa-se que as funcionalizações aumentaram a interação dos adsorventes obtidos (CBFA e CBFb) com moléculas apolares. No caso do CBFA, mesmo com uma queda no fator hidrofóbico, que é calculado como o quociente das entalpias em benzeno e água (Tabela 8), outras interações específicas poderiam acontecer, por exemplo, entre o oxigênio e o enxofre do dibenzotiofeno. Estas interações foram mencionadas nos trabalhos de Bandosz e Seredych (2011, 2010), Bandosz e Ania (2005). Mesmo com um aumento na interação química entre o adsorvente e o adsorvato, a capacidade de adsorção também deve ser avaliada em função das propriedades texturais do adsorvente.

O efeito da ativação física da cinza de bagaço de cana na interação com a molécula de dibenzotiofeno pode ser observado através da Figura 34 que apresenta as correlações entre os materiais obtidos por ativação física com CO₂.

Figura 34. Efeito da temperatura de ativação na interação com moléculas apolares.

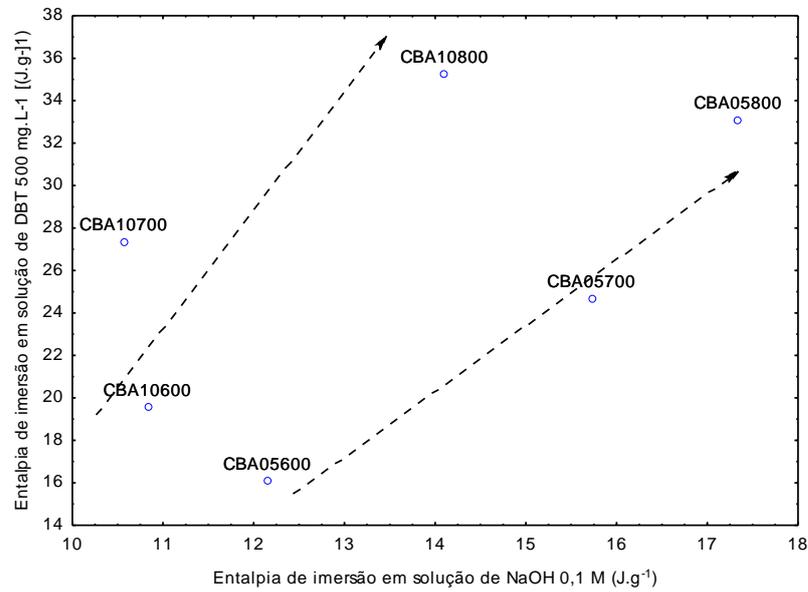


Foram utilizadas três temperaturas diferentes no processo de ativação física dos adsorventes: 873K, 973K e 1073K. Como observado na Figura 34, a temperatura foi um fator importante ao aumentar as interações com benzeno, dibenzotiofeno e isooctano. Isto confirma o observado pela análise dos espectros infravermelho, onde várias bandas vibracionais desapareceram após o tratamento térmico, significando a perda de material volátil, e diminuindo o conteúdo de heteroátomos na química superficial dos adsorventes. Na menor temperatura (873K = 600°C), as interações são bastante próximas, enquanto que na maior temperatura (1073K=800°C) as interações são mais diferenciadas, provavelmente tal fato possa estar relacionado a uma maior especificidade química pelo DBT junto com uma maior interação com os microporos estreitos.

Um fato interessante foi observado a partir das entalpias de imersão em solução de NaOH 0,1 M e DBT com concentração de 500 mg.L⁻¹: Devido à natureza básica do DBT, seria esperado que adsorventes ácidos aumentassem a interação com o adsorvato, porém, nesta pesquisa foi observado que adsorventes com maior número de grupos ácidos (isto é, uma maior entalpia de imersão em NaOH 0,1 M) não adsorveram mais DBT do que os adsorventes com menor número de grupos ácidos ativados a uma mesma temperatura de ativação. Este fato foi mencionado por vários pesquisadores, como Seredych *et al.*, (2009) que indicam que a capacidade de

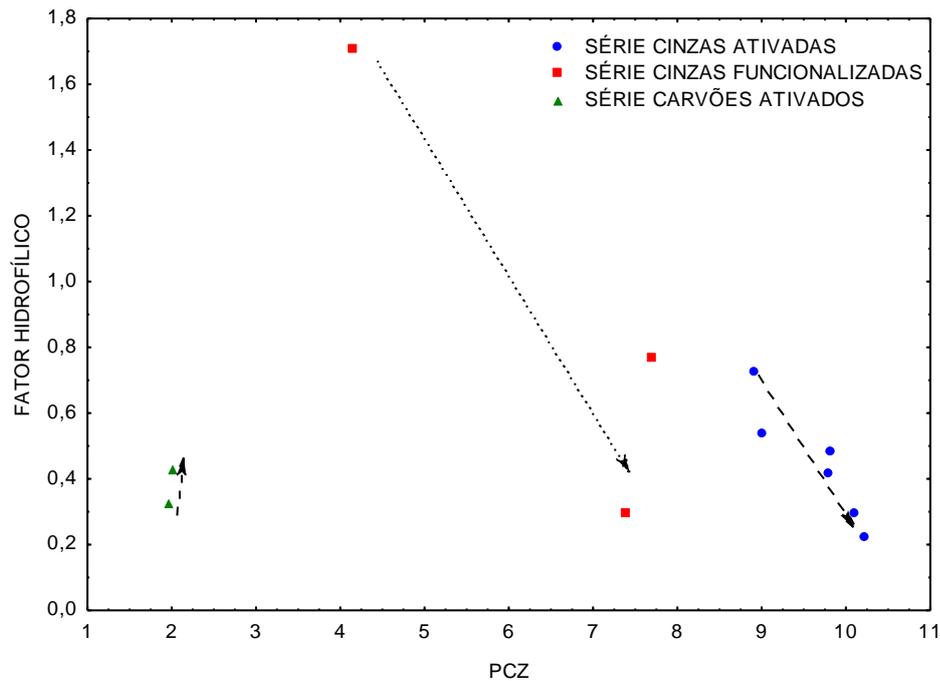
adsorção de DBT de um adsorvente está relacionada tanto a sua química superficial como a sua estrutura porosa. Na Figura 35 observa-se o comportamento mencionado.

Figura 35. Efeito da temperatura de ativação na acidez dos adsorventes e a interação com o DBT.



Por último, é possível utilizar os valores encontrados nas calorimetrias de imersão para visualizar os distintos comportamentos químicos das superfícies a partir do seu método de funcionalização/ativação/obtenção. Na Figura 36 observa-se a correlação entre as diferentes séries de materiais adsorventes, a partir da comparação entre o fator hidrofílico (o inverso do fator hidrofóbico) e o PCZ obtido para todos os adsorventes.

Figura 36. Correlação entre os PCZ dos adsorventes e o fator hidrofílico.



Esta correlação pode ser feita a partir da suposição de que a imersão de um sólido em água é um indicativo da mudança na química superficial dos adsorventes, já que os grupos superficiais são consequência da adição de elementos tais como oxigênio e nitrogênio nas bordas das camadas grafênicas que compõem os materiais carbonáceos. Assim, a partir da Figura 36, pode-se observar três grupos principais de adsorventes utilizados nesta pesquisa (quimicamente falando): os carvões ativados obtidos por ativação química com ácido fosfórico, as cinzas ativadas por atmosfera de CO_2 e as cinzas funcionalizadas com tratamentos ácido e básico.

4.2 QUANTIFICAÇÃO DE DIBENZOTIOFENO EM SOLUÇÃO: VALIDAÇÃO DAS METODOLOGIAS EMPREGADAS.

Com o intuito de garantir a confiabilidade dos resultados obtidos neste trabalho, foi realizada a validação do método analítico utilizado para quantificar a concentração de enxofre em função da concentração de dibenzotiofeno (DBT) antes e depois de estar em contato com os adsorventes. Em seguida estão apresentados os resultados obtidos a partir dos estudos de linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão. São mencionados dois métodos analíticos, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e espectroscopia na região do ultravioleta visível.

4.2.1 Validação em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS).

Na Tabela 9 encontram-se reportados os valores das áreas correspondentes ao pico cromatográfico em função da concentração do dibenzotiofeno.

Tabela 9. Valores das áreas obtidas para os sete pontos de concentração de S das sete curvas analíticas.

Conc. (mg.L⁻¹ DBT)	1 DIA	2 DIA	3 DIA	4 DIA	5 DIA	6 DIA	7 DIA
0,5	199899	202336	208261	210190	227854	194117	191501
1	438960	420875	422675	442445	382085	363234	355258
2	760422	752206	760422	789776	816936	718233	721752
4	1653800	1514655	1655501	1682067	1506102	1529495	1512479
6	2538449	2333941	2628718	2514861	2242244	2312905	2307055
8	3340020	3206884	3260938	3420716	3222088	3141583	3169785
10	3972593	4158376	4074070	4334299	4093966	3979042	4020990

Na Tabela 10, é possível observar os valores calculados para a média geral, desvio padrão, coeficiente de variância, valores mínimo e máximo com seus correspondentes teste de Grubbs e os valores limites de quantificação e detecção para o método cromatográfico.

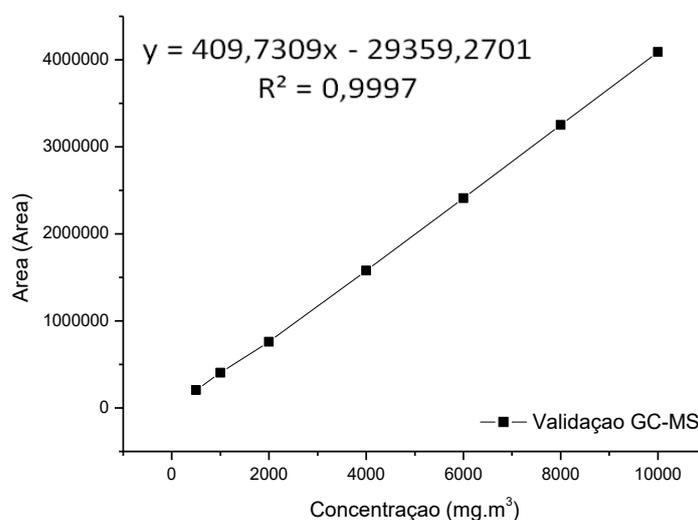
Tabela 10. Valores dos parâmetros estatísticos obtidos para a validação GC-MS.

[DBT] mg.L ⁻¹	MG	DP	CV (%)	MÍN.	MÁX.	G<	G>	LQ	LD
0,5	204880	12204	5,96	191501	227854	1,10	1,88		
1	403647	36173	8,96	355258	442445	1,34	1,07		
2	759964	35111	4,62	718233	816936	1,19	1,62	297,82	98,29
4	1579157	80000	5,07	1506101	1682067	0,91	1,29	(0,72	(0,23
6	2411168	146785	6,09	2242243	2628718	1,15	1,48	ppb)	ppb)
8	3251716	98466	3,03	3141583	3420715	1,12	1,72		
10	4090477	126150	3,08	3972593	4334299	0,93	1,93		

MG: Média geral, DP: Desvio padrão, CV: Coeficiente de variância, MIN.: Menor valor obtido no nível de concentração, MÁX.: Maior valor obtido no nível de concentração, G<: Menor valor de Grubbs, G>: Maior valor de Grubbs, LQ: Limite de quantificação, LD: Limite de detecção.

(*) Valor crítico para o teste de Grubbs: 2,020 para n=7 e p=0,05.

A partir da média geral de cada nível de concentração, é construída a curva analítica, da qual, por meio de ajuste de mínimos quadrados, obtêm-se os valores de coeficiente linear ($b = -29359,2701$), coeficiente angular ($a = 409,7309$) e o coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9997$) entre os valores das áreas dos picos e a concentração. Esta curva analítica encontra-se na Figura 37.

Figura 37. Curva analítica obtida para a validação GC-MS.

Assim, com os valores encontrados na Tabela 8 e na Figura 37, pode-se analisar a eficiência do método analítico empregado.

A curva analítica da Figura 37, demonstra a relação linear entre a concentração e a área do pico cromatográfico e, a partir do seu ajuste ao modelo linear, destaca-se o valor obtido para o coeficiente de correlação ($R^2= 0,9997$) que foi maior que os valores exigidos pela ANVISA ($R^2= 0,99$) e pelo INMETRO ($R^2= 0,90$), como mencionado por Ribani (2004).

O coeficiente de variância (CV), para todos os níveis de concentração, está dentro do intervalo aceitável, que, segundo Horowitz e Albert (2006) pode ser de até 20%, dependendo da complexidade da amostra.

O objetivo do teste de Grubbs é identificar valores que possam ser “*outliers*” e precisariam ser desconsiderados, utilizando como critério um estatístico que, para as sete curvas de calibração utilizadas, com 95% de confiança, seria de 2,020. Portanto, todos os valores tanto mínimos como máximos para cada nível de concentração estão abaixo do valor estatístico crítico mencionado.

A partir do valor do coeficiente angular determinado pelo ajuste linear e do valor calculado do desvio padrão no menor nível de concentração, pode-se calcular o limite de quantificação (área = 297,8662 [DBT] = 0,727 ppb) e de detecção (área = 0,240, [DBT] = 0,240 ppb).

Por último, na análise de exatidão do método analítico, foram calculadas as porcentagens de recuperação ao realizar a adição de um padrão de concentração conhecida. Estes valores de recuperação encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11. Valores das recuperações obtidas pela adição de padrão analítico para a validação GC-MS.

	Exatidão/Recuperação/Adição padrão							MÉDIA
R1(%) 0,5_2	104,29	103,89	102,85	103,67	105,26	102,41	102,95	103,62
R2(%) 0,5_4	100,86	101,02	102,24	101,37	99,46	98,09	98,22	100,18
R3(%) 0,5_8	86,92	86,40	86,20	86,51	98,67	98,65	97,88	91,60

Os valores obtidos de recuperação estão acima do 80% e abaixo do 106%, valores que se encontram dentro do intervalo de 50% a 120%. Valores estes que consideram um método analítico exato, como mencionado por Lanças (2009).

4.2.2 Validação em espectrofotometria UV-VIS

Problemas técnicos não permitiram que a maioria dos resultados dos diferentes testes fossem quantificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Assim, a partir da consulta na literatura, foi possível encontrar artigos que relatavam o uso de espectroscopia na região do ultravioleta visível para a quantificação de dibenzotiofeno, destacando o trabalho realizado por Wang *et al.*, (2009). A partir deste trabalho, foi feita varredura no intervalo de comprimento de onda de 190 nm a 1100 nm, sendo escolhido o comprimento de onda de 286 nm para não ultrapassar o limite da lei de Beer com a faixa de concentração a estudar. Dessa maneira, procedeu-se a realizar várias curvas de calibração com oito níveis de concentração, sendo relatadas as sete melhores curvas na Tabela 12.

A análise da validação para este método espectrofotométrico é igual à realizada para o método cromatográfico.

Tabela 12. Valores das absorbâncias obtidas para os oito pontos de concentração de S das sete curvas analíticas.

Conc. (ppm S)	1 DIA	2 DIA	3 DIA	4 DIA	5 DIA	6 DIA	7 DIA
0,2	0,1210	0,1207	0,1202	0,1213	0,1204	0,1202	0,1216
0,3	0,1782	0,1764	0,1773	0,1732	0,1700	0,1729	0,1786
0,4	0,2321	0,2248	0,2350	0,2230	0,2263	0,2239	0,2310
0,5	0,2782	0,2758	0,2774	0,2757	0,2703	0,2771	0,2719
0,6	0,3338	0,3276	0,3246	0,3327	0,3297	0,3314	0,3327
0,7	0,3859	0,3915	0,3929	0,3863	0,3766	0,3761	0,3830
0,8	0,4330	0,4361	0,4307	0,4308	0,4381	0,4375	0,4240
1	0,5276	0,5304	0,5291	0,5433	0,5492	0,5385	0,5420

Na Tabela 13, é possível observar os valores calculados para a média geral, desvio padrão, coeficiente de variância, valores mínimo e máximo, seu

correspondente teste de Grubbs e os valores limites de quantificação e detecção para o método espectrofotométrico.

Tabela 13. Valores dos parâmetros estatísticos obtidos para a validação UV-VIS.

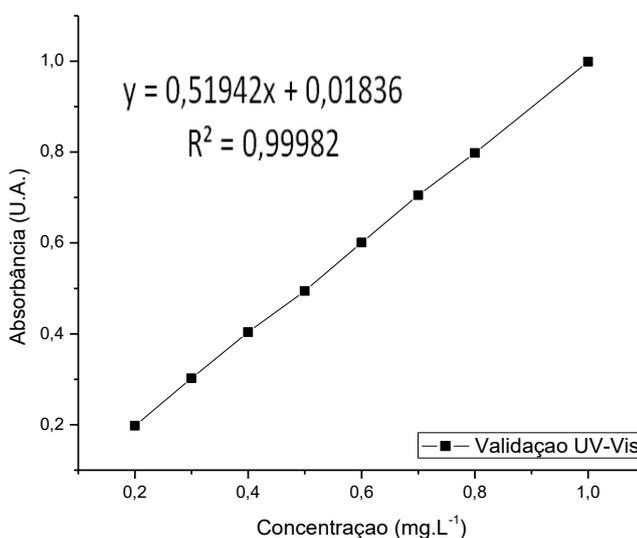
[S] mg.L ⁻¹	MG	DP	CV (%)	MÍN.	MÁX.	G<	G>	LQ	LD
0,2	0,1208	0,0005	0,4553	0,1202	0,1216	1,0392	1,5068		
0,3	0,1752	0,0032	1,8453	0,1700	0,1786	1,6170	1,0426		
0,4	0,2280	0,0047	2,0395	0,2230	0,2350	1,0783	1,5022	0,010	0,003
0,5	0,2752	0,0030	1,0796	0,2703	0,2782	1,6493	1,0098		
0,6	0,3304	0,0033	0,9971	0,3246	0,3338	1,7478	1,0452	(1,09	(0,33
0,7	0,3846	0,0066	1,7112	0,3761	0,3929	1,2937	1,2590	ppm)	ppm)
0,8	0,4329	0,0049	1,1431	0,4240	0,4381	1,7957	1,0538		
1	0,5372	0,0083	1,5388	0,5276	0,5492	1,1562	1,4570		

MG: Média geral, DP: Desvio padrão, CV: Coeficiente de variância, MIN.: Menor valor obtido no nível de concentração, MÁX.: Maior valor obtido no nível de concentração, G<: Menor valor de Grubbs, G>: Maior valor de Grubbs, LQ: Limite de quantificação, LD: Limite de detecção.

(*) Valor crítico para o teste de Grubbs: 2,020 para n=7 e p=0,05.

Também, é possível construir a curva analítica (Figura 38), da qual, por meio de ajuste de mínimos quadrados, é possível obter os valores de coeficiente linear ($b = 0,01836$), coeficiente angular ($a = 0,51942$) e o coeficiente de correlação ($R^2 = 0,99982$) entre os valores das absorbâncias e a concentração.

Figura 38. Curva analítica obtida para a validação UV-VIS.



A curva analítica da Figura 38, mostra a relação linear entre a concentração e a absorvância, a partir do seu ajuste ao modelo linear, destacando-se o valor obtido para o coeficiente de correlação ($R^2= 0,99982$) que foi maior que os valores exigidos pela ANVISA ($R^2= 0,99$) e pelo INMETRO ($R^2= 0,90$), como mencionado por Ribani (2004).

As observações em relação à precisão (CV) e números anômalos (teste de Grubbs) apresentam o mesmo comportamento que na avaliação do método cromatográfico. Estes valores estiveram dentro dos intervalos aceitáveis.

O limite de quantificação (absorvância = 0,0106, $[S] = 1,0191 \text{ mg.L}^{-1}$) e de detecção (absorvância = 0,067, $[S] = 0,3363 \text{ mg.L}^{-1}$) também foram determinados pelo método descrito anteriormente. Estes valores incluem o fator de diluição. Destaca-se a diferença entre a precisão dos equipamentos avaliados, mas era de se esperar, devido a diferença na robustez dos mesmos.

Por último, na análise de exatidão do método analítico, foram calculadas as porcentagens de recuperação que se encontra na Tabela 14.

Tabela 14. Valores das recuperações obtidas pela adição de padrão analítico para a validação UV-VIS.

	Exatidão/Recuperação/Adição padrão							MÉDIA
R1(%) 0,2_0,3	95,8	98,7	104,8	96,8	103,1	101,3	101,8	100,3
R2(%) 0,2_0,5	100,7	97,9	101,3	95,5	95,6	97,6	102,2	98,7
R3(%) 0,2_0,7	101,3	97,2	99,7	96,9	101,3	101,5	101,4	99,9

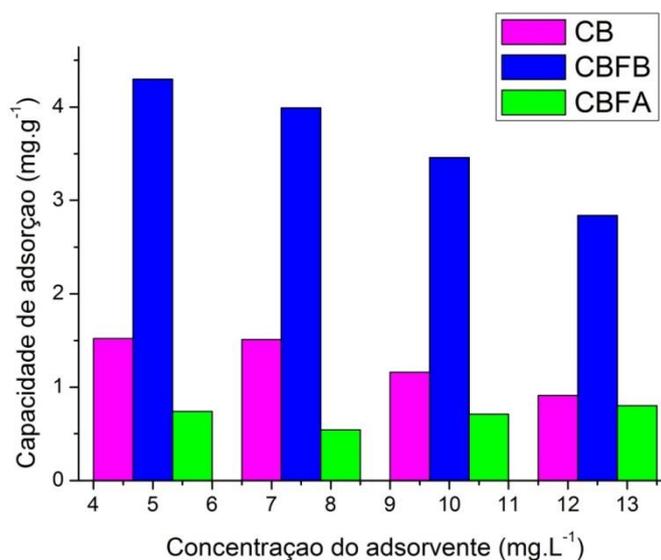
Os valores encontrados de recuperação para o método analítico por UV-Vis também estiveram dentro da faixa aceitável, permitindo concluir que o método oferece a confiança suficiente para quantificar até processos de remoção do 98%, dando garantia dos resultados aqui apresentados.

4.3 TESTE DE CONCENTRAÇÃO DO ADSORVENTE

Foi realizado um estudo da concentração dos adsorventes com o fim de determinar uma proporção de quantidade de adsorvente adequada em relação ao volume de solução a ser tratada assim como obter informações sobre o desempenho dos adsorventes.

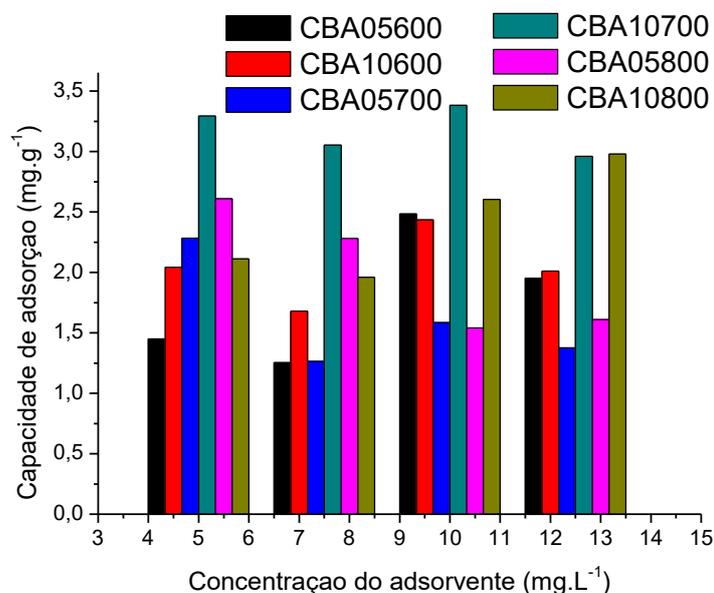
A seguir, nas Figuras 39, 49 e 41, encontram-se os resultados obtidos no estudo de concentração dos adsorventes e a sua correspondente capacidade de adsorção de dibenzotiofeno:

Figura 39. Capacidade de adsorção de dibenzotiofeno em função da concentração de adsorvente: Adsorventes CB, CBFA, CBFB.



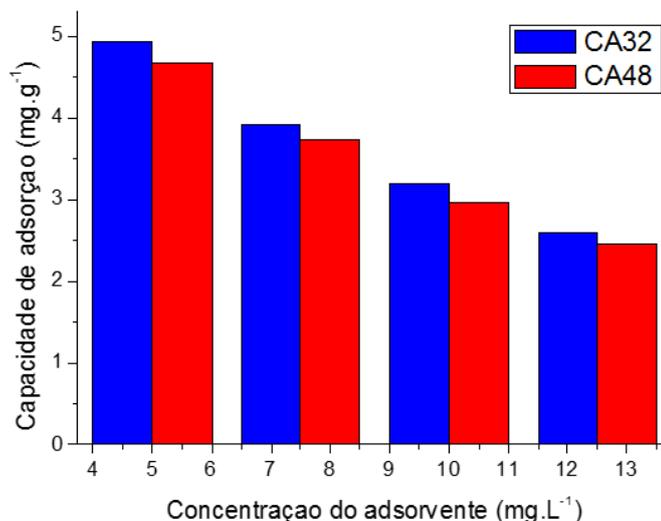
Na Figura 39 pode-se observar o efeito positivo que teve a funcionalização com hidróxido de amônio (CBFB) nas propriedades adsortivas do adsorvente CB, aumentando em quase um 300% sua capacidade de adsorção, possivelmente relacionado com a mudança na estrutura textural do adsorvente, já que, como foi confirmado pelo ponto de carga zero e pelo espectro infravermelho, não houve uma mudança notável na química superficial dos dois adsorventes. Em relação à funcionalização com ácido nítrico (CBFA) apresentou-se um efeito negativo na capacidade de adsorção do adsorvente obtido, possivelmente relacionado com a mudança na estrutura porosa do adsorvente. Efeitos da química superficial serão abordados mais adiante.

Figura 40. Capacidade de adsorção de dibenzotiofeno em função da concentração de adsorvente: Adsorventes CBA05600, CBA10600, CBA05700, CBA10700, CBA05800, CBA10800.



Na Figura 40 observa-se o efeito da ativação com CO₂ na capacidade de adsorção de dibenzotiofeno, podendo confirmar que o método de ativação aumentou a capacidade de adsorção em relação ao adsorvente *in natura* (CB), confirmando assim o observado ao analisar as calorimetrias de imersão em solução de dibenzotiofeno. O material que se destacou nesta série de adsorventes foi o CBA10700, apresentando um aumento na capacidade de adsorção de aproximadamente 200%. Nesta série de materiais também é observado um comportamento irregular nas capacidades de adsorção quando aumentada a concentração do adsorvente, podendo estar relacionado isto a efeitos de aglomeração e/ou deposição de material, fazendo com que a área de contato não seja proporcional ao aumento de massa. Destaca-se também que as cinzas de bagaço de cana de açúcar e seus derivados apresentam superfícies e composições bastante heterogêneas, o que dificulta obter um padrão de capacidade de adsorção em função da massa, isto é observado para todos os materiais desta série e para o material CB e CBFA.

Figura 41. Capacidade de adsorção de dibenzotiofeno em função da concentração de adsorvente: Adsorventes CA32 e CA48.



Como era esperado dos carvões ativados, estes apresentaram uma maior capacidade de adsorção de dibenzotiofeno do que os materiais anteriormente mencionados. Além disso, apresentaram um comportamento homogêneo quando modificada a concentração de adsorvente. Isto está relacionado com a menor quantidade de impurezas na superfície do adsorvente, isto é, maiores valores da razão C/H e C/O na composição dos mesmos.

Assim, diante do exposto, além dos carvões ativados, o adsorvente CFBF se apresenta também como um adsorvente promissório na remoção de dibenzotiofeno em solução, com isooctano como solvente.

Por último, foi decidido utilizar, para todos os adsorventes, a menor concentração de adsorvente estudada, visando otimizar a quantidade de adsorvente –isto é, diminuir o desperdício do mesmo- nos testes cinéticos e termodinâmicos posteriores além de observar na maioria dos casos uma maior capacidade de adsorção.

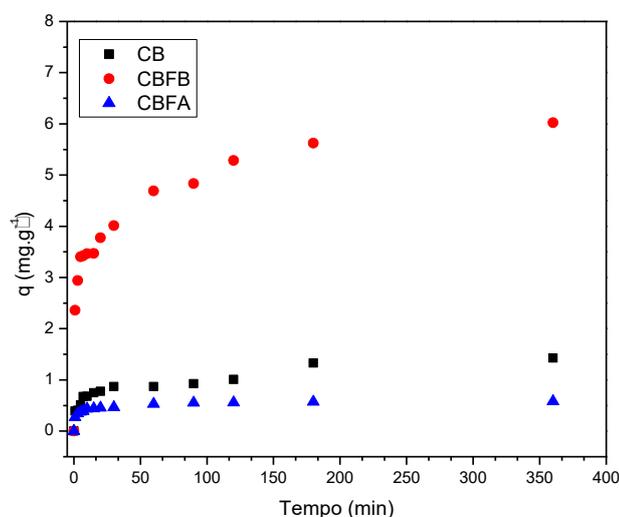
4.4 TESTE CINÉTICO EM BANHO INFINITO

Foi realizado um teste cinético para determinar o tempo de equilíbrio para todos os adsorventes e a capacidade de adsorção (experimental) para correlações futuras. A curva de acompanhamento cinético pode ser realizada em função da concentração

ou da capacidade de adsorção. Visando o ajuste posterior a modelos teóricos, será adotado o uso da capacidade de adsorção como parâmetro cinético. O tempo de equilíbrio determinado foi de 6 horas. Os experimentos cinéticos foram realizados com até 24 horas, sendo plotados aqui os valores obtidos até passadas 6 horas de experimento por conveniência na escala.

A continuação, na Figura 42, encontra-se a evolução da concentração de enxofre no tempo, quando colocado em contato com os adsorventes CB, CBFA e CBFB.

Figura 42. Curva de evolução da concentração de enxofre nos adsorventes CB, CBFA e CBFB.

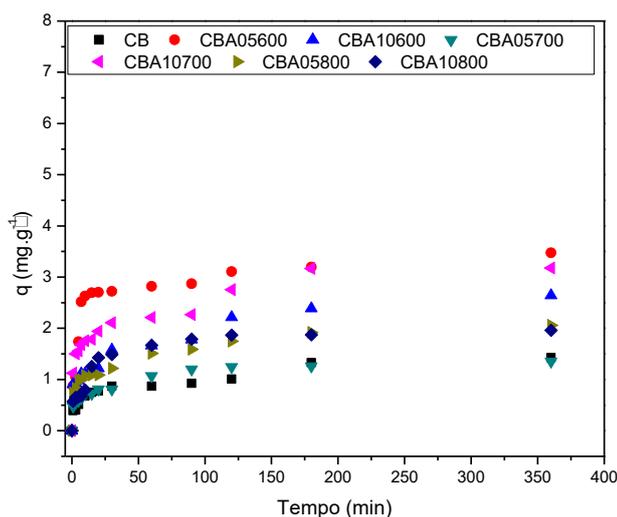


A partir da Figura 42, podem ser destacados dois fatos que estão relacionados ao tipo de funcionalização utilizada: 1. O adsorvente CBFA apresentou uma queda na capacidade de adsorção em comparação com o adsorvente CB, fato já relatado e relacionado com a possível destruição da estrutura microporosa devido à funcionalização com ácido nítrico; 2. O adsorvente CBFB apresentou uma melhoria na capacidade de adsorção como já tinha sido observado no estudo adsortivo. Esta melhoria pode estar associada ao aumento na área superficial e no volume de microporos. A química superficial aparentemente não afeta o processo de adsorção neste caso, já que o valor de PCZ entre os dois adsorventes é muito próximo e a subtração entre as entalpias de imersão em ácido clorídrico 0,1 M e hidróxido de sódio 0,1 M para os dois adsorventes permanece igual, antes e depois da funcionalização.

No caso do CBFA, não foi feito um estudo termodinâmico de isoterma desde solução, já que apresentou uma capacidade de adsorção menor que o material CB (*in natura*).

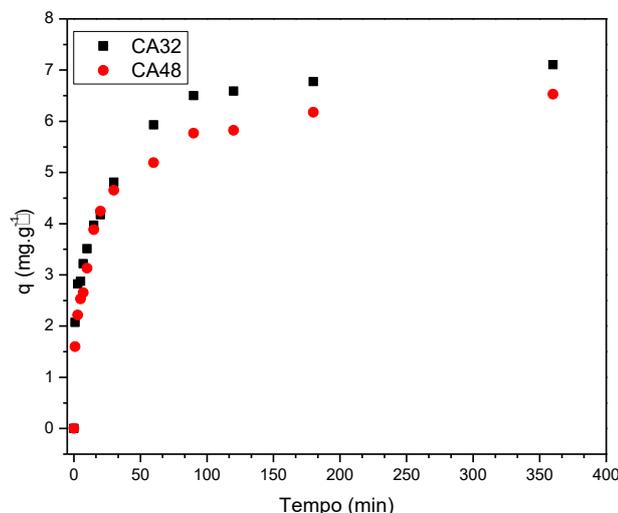
A seguir, segue a curva cinética para os adsorventes CBA05600, CBA10600, CBA05700, CBA10700, CBA05800 e CBA10800 (Figura 43):

Figura 43. Curva de evolução da concentração de enxofre n os adsorventes obtidos pela ativação de CB com CO₂.



Baseados na Figura 43, observa-se o efeito explícito do processo de ativação física com CO₂: a geração/aumento de microporosidade estreita (mesmo com a diminuição na área superficial dos adsorventes ativados em alguns dos casos) aumenta a capacidade de adsorção dos materiais pelo dibenzotiofeno, sendo esta observação coerente com o observado pela Bandosz e Ania em 2005, onde elas observaram que a capacidade de adsorção - além da química superficial- está relacionada com a microporosidade desenvolvida, enquanto que os mesoporos estão relacionados com a cinética da reação. Em relação à química superficial, os adsorventes apresentam propriedades similares, fazendo com que o rendimento do adsorvente ativado por CO₂ esteja relacionado à hipótese mencionada anteriormente. Finalmente, apresenta-se a curva cinética para os carvões ativados CA32 e CA48 (Figura 44):

Figura 44. Curva de evolução da concentração de enxofre nos adsorventes CA32 e CA48.



Analisando a Figura 44, percebe-se que os carvões ativados apresentaram maiores capacidades de remoção que os adsorventes da série dos funcionalizados e dos ativados fisicamente por CO₂, isto devido às características texturais dos adsorventes, já que CA32 e CA48 apresentam PCZ praticamente iguais (o que quer dizer, densidade de grupos químicos superficiais similar).

4.5 TESTE DO EQUILÍBRIO

Depois de determinado o tempo de equilíbrio (6 h) a partir dos dados obtidos nos testes cinéticos, os adsorventes foram colocados em contato com soluções de dibenzotiofeno de diferentes concentrações para avaliar a interação entre o adsorvato que está no meio fluido e o adsorvente. Esta interação pode ser determinada a partir dos parâmetros estimados ao ajustar os dados experimentais de adsorção de dibenzotiofeno em diferentes concentrações a modelos que abordam o equilíbrio de adsorção: Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, entre outros.

Nas Tabelas 15, 16 e 17, encontram-se os valores estimados para os parâmetros dos modelos de Langmuir (Equação 10), Freundlich (Equação 11) e Langmuir-Freundlich (Equação 12). Estes valores foram encontrados utilizados a ferramenta de estimação não linear por mínimos quadrados do *software Statistica 8.0*.

Tabela 15. Valores dos parâmetros de equilíbrio para o modelo de Langmuir.

Adsorvente	PARAMETROS ISOTERMA DE LANGMUIR		
	$q_{\text{máx-L}}$	K_L	R^2
CB	4,47	0,038747	0,94
CBFB	5,05	3,033568	0,69
CA32	8,3	0,271339	0,80
CA48	7,43	0,521669	0,78
CBA05600	3,21	0,115147	0,8
CBA10600	3,91	0,101109	0,72
CBA05700	3,78	0,127277	0,75
CBA10700	2,96	0,193266	0,56
CBA05800	3,00	0,072602	0,82
CBA10800	2,96	0,252991	0,46

Tabela 16. Valores dos parâmetros de equilíbrio para o modelo de Freundlich.

Adsorvente	PARÂMETROS FREUNDLICH		
	K_F	$m = 1/n$	R^2
CB	0,41412	0,5	0,98
CBFB	3,678088	0,1	0,72
CA32	2,650305	0,32	0,87
CA48	3,232842	0,25	0,85
CBA05600	0,728556	0,34	0,87
CBA10600	0,942278	0,31	0,73
CBA05700	1,179946	0,26	0,77
CBA10700	1,198674	0,2	0,57
CBA05800	0,634588	0,33	0,93
CBA10800	1,37513	0,11	0,49

Tabela 17. Valores dos parâmetros de equilíbrio para o modelo de Langmuir – Freundlich.

Adsorvente	PARÂMETROS LANGMUIR FREUNDLICH			
	$q_{\text{máx-LF}}$	K_{LM}	$m = 1/n$	R^2
CB	415,36	0,000994	0,50	0,98
CBFB	899,88	0,004104	0,10	0,72
CA32	2102,78	0,001621	0,33	0,87
CA48	1899,48	0,001704	0,25	0,85
CBA05600	411,08	0,001773	0,35	0,87
CBA10600	15,54	0,059767	0,38	0,73
CBA05700	189,9	0,006227	0,27	0,77
CBA10700	5,02	0,256144	0,39	0,57
CBA05800	721,6	0,000879	0,34	0,93
CBA10800	404,53	0,003409	0,18	0,49

Ao observar os valores dos parâmetros contidos nas três tabelas anteriores, percebe-se que o coeficiente de correlação para alguns adsorventes foi baixo (aproximadamente, 0,50) devido possivelmente à heterogeneidade do material e erros experimentais aleatórios, este é uma situação que sempre está presente quando o adsorvente a utilizar é uma biomassa. Também pode ser observado o valor de m para o modelo de Freundlich, já que valores próximos de zero, caracterizam adsorventes que tem uma ampla distribuição de sítios energéticos na superfície.

A seguir, as Figuras 45, 46, 47, 48 e 49 mostram o comportamento das isotermas experimentais, mostrando o comportamento atribuído por meio das calorimetrias de imersão, isto é: 1. A funcionalização básica de CB (para obter CBFB) aumentou a capacidade de adsorção e 2. a temperatura de forma geral, influenciou positivamente para aumentar a capacidade de adsorção dos adsorventes.

Figura 45. Isotermas desde solução de dibenzotiofeno para os adsorventes CB e CBFB. LF: Langmuir-Freundlich, L: Langmuir, F: Freundlich.

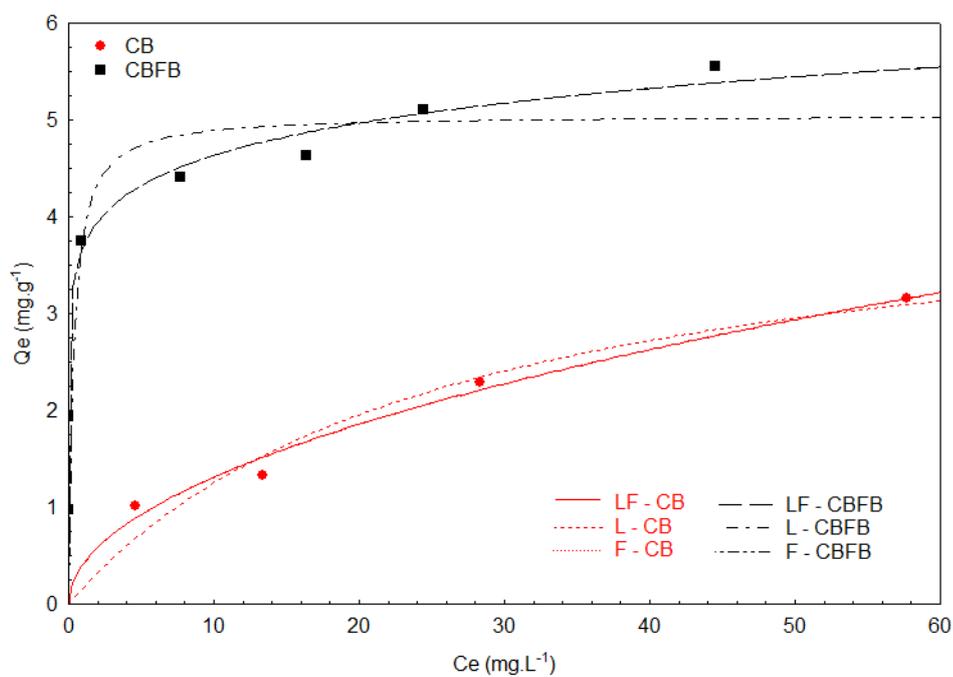


Figura 46. Isotermas desde solução de dibenzotiofeno para os adsorventes CBA05600 e CBA10600. LF: Langmuir-Freundlich, L: Langmuir, F: Freundlich.

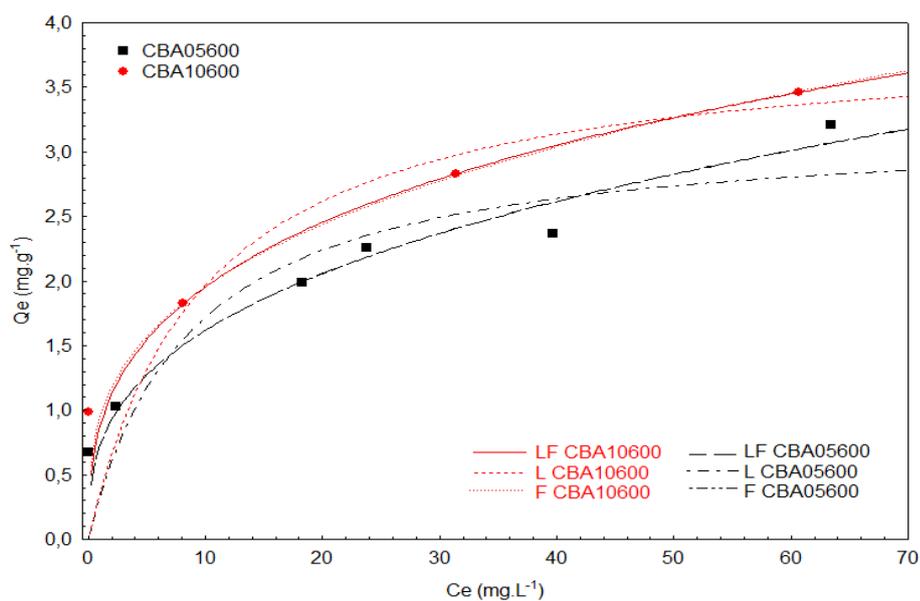


Figura 47. Isotermas desde solução de dibenzotiofeno para os adsorventes CBA05700 e CBA10700. LF: Langmuir-Freundlich, L: Langmuir, F: Freundlich.

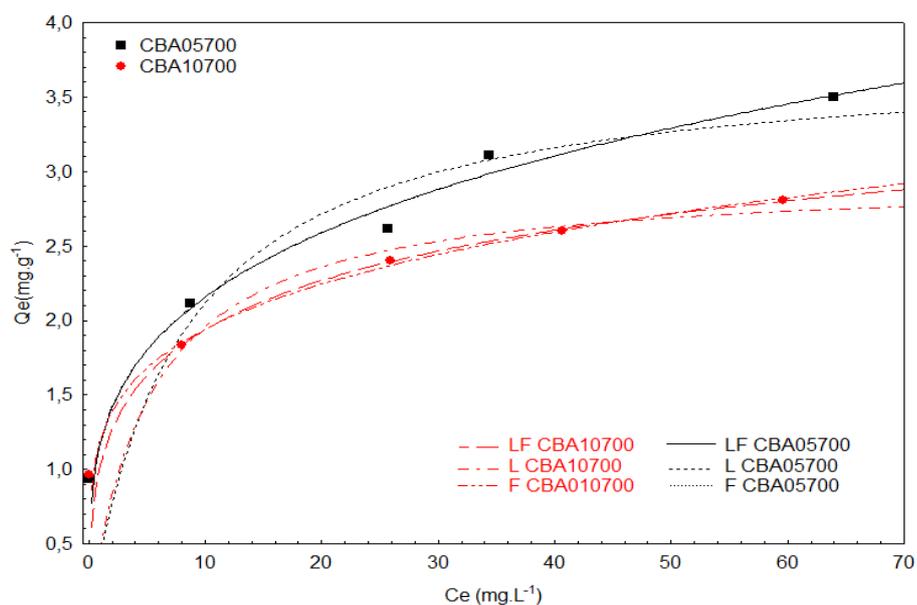


Figura 48. Isotermas desde solução de dibenzotiofeno para os adsorventes CBA05800 e CBA10800. LF: Langmuir-Freundlich, L: Langmuir, F: Freundlich.

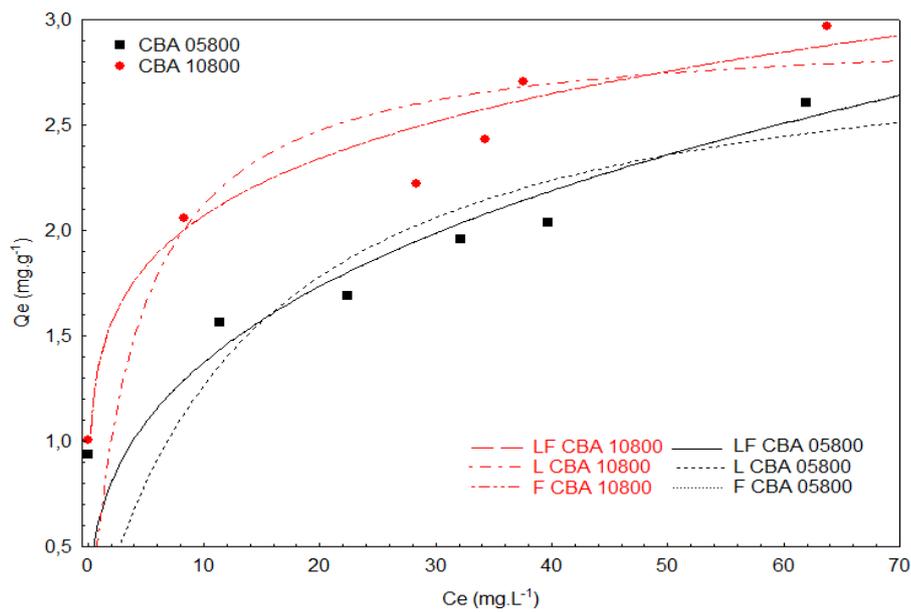
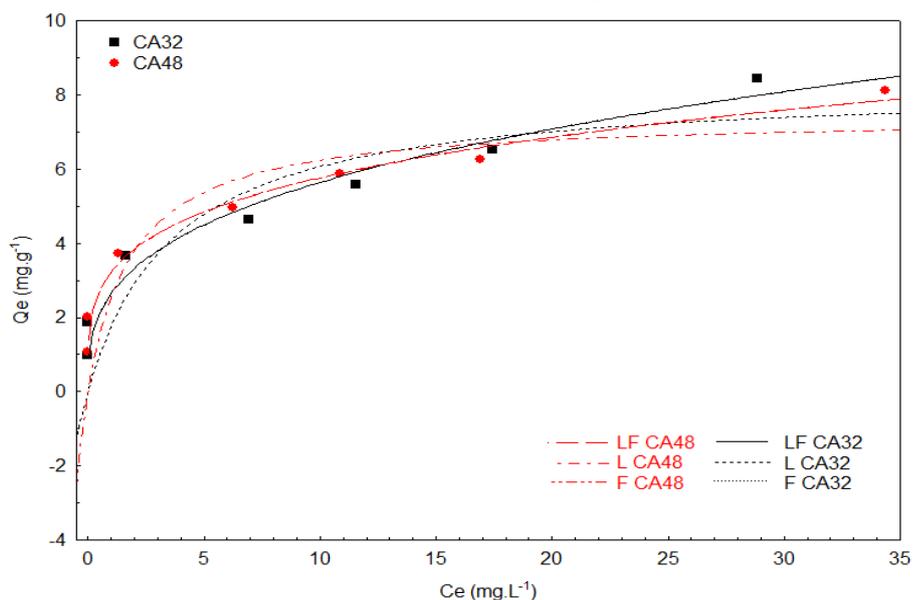
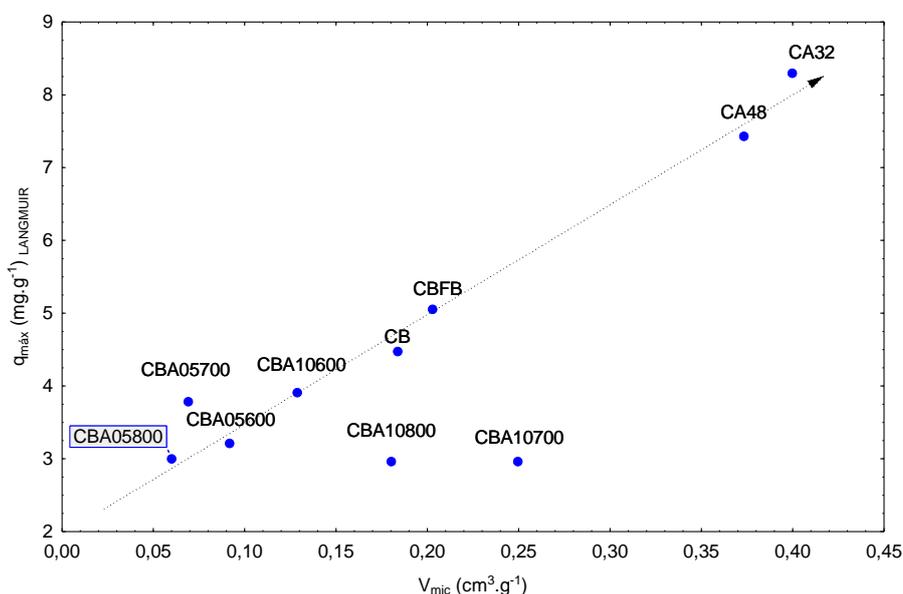


Figura 49. Isotermas desde solução de dibenzotiofeno para os adsorventes CA32 e CA48. LF: Langmuir-Freundlich, L: Langmuir, F: Freundlich.



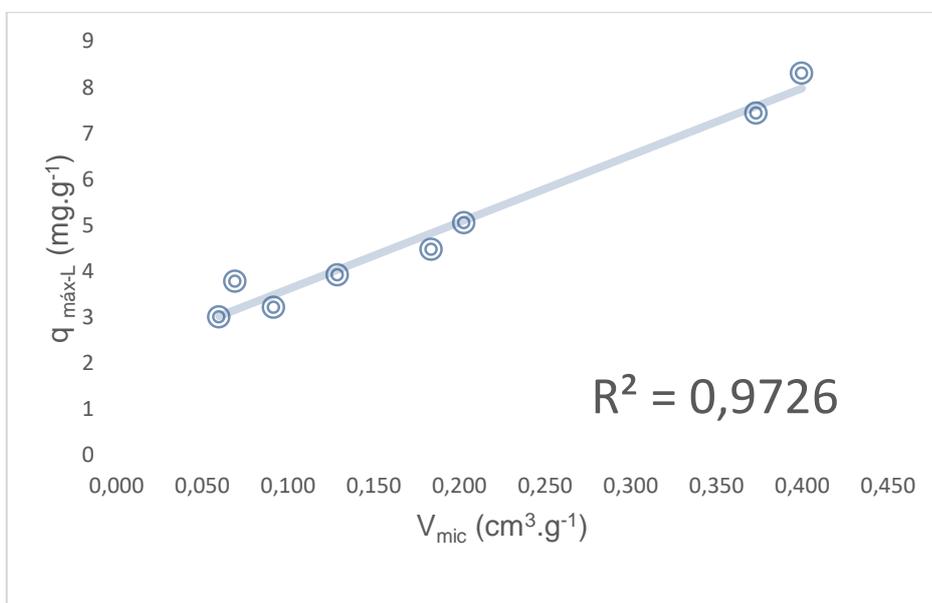
Como já foi mencionado, Bandosz e Ania (2005) identificaram que a capacidade de adsorção máxima do adsorvente estava relacionada com o volume de microporo ao empregar o modelo de Langmuir-Freundlich como modelo de equilíbrio de adsorção. Nesta pesquisa, devido a diferença na ordem de grandeza da constante $q_{\text{máx-LF}}$ nos resultados da estimação não linear de parâmetros, foi utilizada a constante $q_{\text{máx-L}}$ do modelo de equilíbrio de Langmuir para correlacionar este parâmetro com o volume de microporos, obtendo o seguinte comportamento (Figura 50):

Figura 50. Comportamento de correlação entre a capacidade máxima ($q_{\text{máx-LANGMUIR}}$) e o volume de microporos (V_{mic}) para todos os adsorventes estudados.



Como observado na Tabela 15, o coeficiente de correlação (R^2) para os adsorventes CBA10700 e CBA10800 está abaixo de 0,60. Se na hipótese de poder ignorar estes pontos fosse feito um ajuste a um modelo linear, seria obtido:

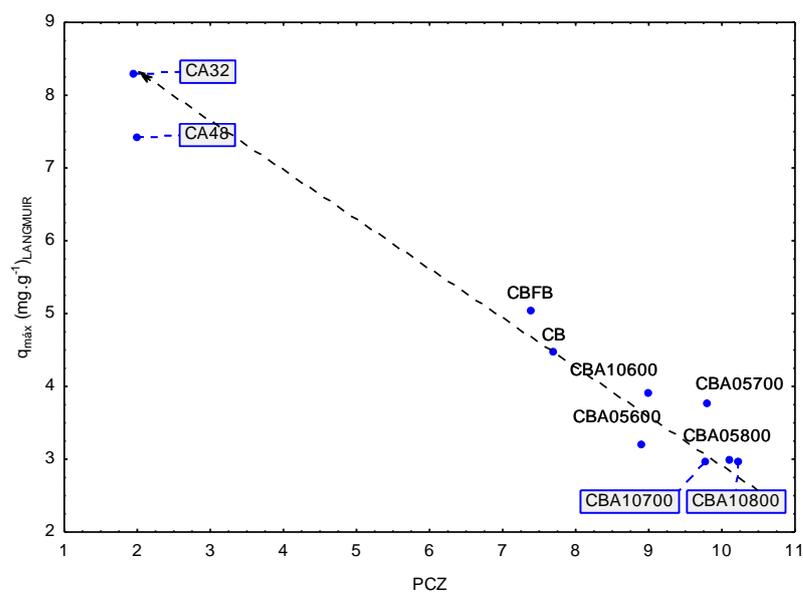
Figura 51. Correlação entre a capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx-LANGMUIR}}$) e o volume de microporos (V_{mic}) para todos os adsorventes estudados.



Portanto, é possível observar a correlação entre o volume de microporos e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente, como já era esperado depois de realizado o estudo da concentração de adsorvente. Resultados similares foram observados por Badosz e Ania em 2005 e Seredych *et al.* (2009).

A continuação, será mostrada a relação entre a química superficial dos adsorventes com a capacidade de adsorção (K_L), utilizando como parâmetro o PCZ dos mesmos. Esta relação encontra-se na Figura 52:

Figura 52. Correlação entre a capacidade máxima ($q_{\text{máx-LANGMUIR}}$) e o ponto de carga zero dos adsorventes (PCZ).



Embora não seja observado um bom ajuste (devido também ao erro implícito no ajuste do modelo de Langmuir, que depende dos dados experimentais), pode-se identificar um comportamento baseado na acidez ou basicidade superficial dos adsorventes. Adsorventes com PCZ ácidos encontram-se em uma região de capacidade de adsorção diferente dos PCZ básicos.

A acidez dos carvões ativados está relacionada com grupos oxigenados na superfície tais como os fenólicos, lactônicos, carboxílicos, entre outros. Esta acidez do material pode contribuir de duas maneiras no aumento da adsorção de dibenzotiofeno: 1. Os sítios ácidos do adsorvente interagem de uma melhor maneira com o dibenzotiofeno, de caráter básico e 2. Podem existir interações específicas entre o oxigênio dos grupos funcionais e o enxofre do dibenzotiofeno. Este último foi proposto nos trabalhos de Seredych e Bandosz (2010, 2011)

Portanto, as observações realizadas sobre a capacidade de adsorção máxima dos adsorventes permitem afirmar que o mecanismo de adsorção nas condições estudadas, está governado por dois tipos de contribuição: física e química. A física, relacionada com o volume de microporos, onde acontecem interações de tipo dispersivas e a química, onde interações específicas do dibenzotiofeno com a superfície do adsorvente podem aumentar ou diminuir a capacidade de adsorção.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa foram obtidos onze adsorventes de tipo carbonáceo utilizando como precursor o bagaço de cana de açúcar e as cinzas do mesmo precursor que são rejeito industrial do processo de geração de vapor e energia na indústria sucroalcooleira. Os adsorventes foram caracterizados físico quimicamente e avaliados quanto a sua capacidade de adsorção em sistema batelada tendo mistura modelo com dibenzotiofeno como contaminante. A partir do sistema em batelada, foram utilizados modelos de equilíbrio para correlacionar os dados obtidos. Os resultados encontrados após a caracterização e avaliação dos adsorventes permitem estabelecer as seguintes conclusões:

- Os adsorventes apresentaram áreas superficiais de $121 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a $1134 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ com volumes de poro totais de $0,088 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ a $1,030 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ com volume de microporo de $0,045 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ a $0,400 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.
- O processo de funcionalização com NH_4OH não afetou a química superficial do material de partida, porém apresentou melhorias nas propriedades texturais finais. Este adsorvente (CBFB) apresentou aumento na sua capacidade de adsorção.
- O processo de funcionalização com HNO_3 teve um efeito negativo nas propriedades texturais do material de partida, diminuindo drasticamente sua área superficial, volume de microporos e capacidade de adsorção.
- Utilizando as técnicas de caracterização foi possível determinar a estrutura cristalina e a química superficial dos adsorventes. No caso dos processos de funcionalização, a funcionalização básica não afetou a química superficial em grande proporção, sendo isto confirmado pelo espectro infravermelho e a pequena variação do ponto de carga zero porém mudou a cristalinidade dos adsorventes.
- A ativação com CO_2 conseguiu aumentar o volume de microporos estreitos como era desejado. Foi possível relacionar o efeito da temperatura (temperatura alvo e taxa de aquecimento) com a química superficial dos adsorventes, sua afinidade química com moléculas de baixa polaridade, permitindo entender que pode existir competição pelos sítios ativos do adsorvente ativado com dióxido de carbono.

- Os materiais ativados mesmo apresentando menor área superficial aparente, tiveram maiores quantidades de adsorção. Este fato inicialmente foi atribuído aos volumes de microporo.
- A calorimetria de imersão foi de grande aplicabilidade na caracterização dos fenômenos químicos que acontecem, promovem e melhoram ou não o processo de adsorção de dibenzotiofeno.
- A partir do estudo da concentração, os carvões ativados (CA32 e CA48) e o adsorvente CFB se mostraram como os adsorventes de maior capacidade de adsorção.
- Ao realizar o estudo cinético, todos os adsorventes apresentaram tempo de equilíbrio de 6 horas.
- Com o estudo de equilíbrio de adsorção e o ajuste ao modelo de Langmuir, foi possível observar a correlação entre o volume de microporos e a capacidade máxima de adsorção, assim como a relação com o PCZ dos adsorventes, confirmando o observado por outros autores em adsorventes carbonáceos também na tentativa de adsorver dibenzotiofeno. Portanto, materiais que tiverem estrutura microporosa são os mais indicados para serem utilizados como adsorventes.
- Também foi avaliado o efeito que teve a química superficial na capacidade máxima de adsorção. Observou-se que adsorventes com PCZ ácido, apresentaram maior capacidade de adsorção, interagindo inicialmente com o dibenzotiofeno, que tem caráter básico.
- Foi confirmado assim, que o mecanismo de adsorção de dibenzotiofeno nas condições aqui estudadas, parece ser governado por duas contribuições: as físicas, onde existe uma interação dispersiva entre a estrutura microporosa e as químicas, onde existem possíveis reações entre os grupos ácidos dos adsorventes com o dibenzotiofeno (de caráter básico) ou interações específicas do tipo O-S.
- Finalmente, todos os adsorventes aqui testados apresentaram a capacidade de adsorver dibenzotiofeno, destacando o CFB por ser o material com maior capacidade de adsorção e menor custo de obtenção.

5.2 SUGESTÕES

- Buscar novas metodologias para obter adsorventes carbonáceos que tenham uma estrutura porosa principalmente microporosa, além de utilizar metodologias de funcionalização ácida que não sejam agressivas com a estrutura microporosa.
- Realizar modificações que permitam aumentar a seletividade dos adsorventes pelo dibenzotiofeno para evitar a competição pelos sítios ativos entre o dibenzotiofeno e outras moléculas que fariam parte da mistura modelo.
- Realizar estudos de competição com compostos aromáticos.
- Estimar a constante cinética do processo de adsorção a partir da abordagem cinética de Langmuir – Freundlich, empregando os valores termodinâmicos dos parâmetros característicos na adsorção em solução.
- Utilizar o material CFBF para realizar estudos dinâmicos de coluna.
- Nos estudos dinâmicos, avaliar a necessidade de sintetizar monólitos e o uso de diferentes ligantes.

REFERÊNCIAS

Aarden, F. B. **Adsorption onto Heterogeneous Porous Materials: Equilibria and Kinetics**. Tese de doutorado. Eindhoven, Alemanha: Technische Universiteit Eindhoven, 2001.

Adinaveen, T.; Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J.; Sekaran, G. Studies on structural, morphological, electrical and electrochemical properties of activated carbon prepared from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.19, p.1470-1476, 2013.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Evolução do limite máximo do teor de enxofre especificado pela ANP**. Disponível em: 1998. <http://www.anp.gov.br/anexos/154D4048F327E20783257C510055D721/graficos_teor_de_enxofre.docx>. Acesso em: 02 março de 2017.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Lei 13.033 de 2014**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2016/lei%2013.263%20-%202016.xml?f=templates&fn=documentframeset.htm&q=biodiesel%20&x=server\\$3.0#LPHit1](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2016/lei%2013.263%20-%202016.xml?f=templates&fn=documentframeset.htm&q=biodiesel%20&x=server$3.0#LPHit1)>. Acesso em: 04 março 2017.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Nova gasolina, redução da emissão de enxofre**. 1994. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/noticias/1398-nova-gasolina-reduzira-emissao-de-enxofre-em-94>>. Acesso em: 02 março de 2017.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Petróleo e derivados**. 2002 Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/1005-combustiveis>>. Acesso em: 02 março de 2017.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Petróleo e derivados**. 2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1855-gasolina>>. Acesso em: 02 março de 2017.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Resolução 30 de 2015 da ANP**. Disponível em : <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2015/junho/ranp%2030%20-%202015.xml?f=templates&fn=documentframeset.htm&q=&uq=&x=&up=1&force=5859>. Acesso em: 02 março de 2017.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Resolução 31 de 2009 da ANP**: Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/outubro/ranp%2031%20-%202009.xml?f=templates&fn=documentframe.htm&q=\\$x=\\$nc=2769](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/outubro/ranp%2031%20-%202009.xml?f=templates&fn=documentframe.htm&q=$x=$nc=2769)>. Acesso em: 02/04/2017.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Resolução 38 de 2009 da ANP**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/dezembro/ranp%2038%20-%202009.xml>. Acesso em: 02 março de 2017.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Resolução 40 de 2013. Revogação da resolução 38 de 2009 da ANP.** Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml>. Acesso em: 02 março de 2017.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Resolução 50 de 2013 da ANP:** Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml>. Acessado 02/04/2017.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Resolução 65 de 2011 da ANP.** Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml>. Acesso em: 02 março de 2017.

Agência Nacional de Petróleo (ANP). **Resolução N° 11 de 2016.** Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2016/rcnpe%2011%20-%202016.xml?f=templates\\$fn=document-frameset.htm\\$q=biodiesel%20 \\$x =server\\$3.0#LPHit1](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2016/rcnpe%2011%20-%202016.xml?f=templates$fn=document-frameset.htm$q=biodiesel%20 $x =server$3.0#LPHit1)>. Acesso em: 03 março 2017.

Al Zubaidy, I. A. H.; Tarsh, F. B.; Darwish, N. N.; Majeed, B. S. S. A.; Sharafi, A. A.; Chacra, L. A. Adsorption Process of Sulfur Removal from Diesel Oil Using Sorbent Materials. **Journal of Clean Energy Technologies**, v. 1, p.66–68, 2013.

Al-Ghouti, M. A.; Al-Degs, Y.; Issa, A. A.; Al Bakain, R. Z.; Khraisheh, M. A. Mechanistic and adsorption equilibrium studies of dibenzothiophene-rich-diesel on MnO₂-loaded-activated carbon: Surface Characterization. **Environmental Progress & Sustainable Energy**. v.0, 2017.

Ali, I.; Al-Othman, Z. A.; Alwarthan, A.; Asim, M.; Khan, T. A. Removal of arsenic species from water by batch and column operations on bagasse fly ash. **Environmental Science and Pollution Research**. v.21, p.3218-3229, 2014.

American Society for testing and materials (ASTM). **Norma D7582-15:** Standard Test Methods for Proximate analysis of coal and coke by macro thermogravimetric analysis.

Amorim (2009) *apud* Shorey (1999) refere-se ao Estudo da adsorção de compostos sulfurados em carbono ativado. Monografia. Fortaleza: Brasil, UFCE, 2009.

Ania, C. O.; Bandosz, T. J. Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene. **Langmuir**. v.21, p.7752-7759, 2005.

Babic, B. M.; Milonjic, S. K.; Polovina, M. J.; Kaludierovic, B. V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**. v.37, p.477-481, 1999.

Babich, I. V.; Moulijn, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. **Fuel**, v. 82, p.607-631, 2003.

Bagheri, M.; Masoomi, M. Y.; Morsali, A. High organic sulfur removal performance of a cobalt based metal-organic framework. **Journal of Hazardous Materials**, v. 331, p. 142-149, 2017.

Bandosz, T. **Activated Carbon Surfaces in environmental remediation**. Elsevier. 2006.

Bansal R. C.; Goyal M. **Activated carbono adsorption**. Taylor & Francis Group, Boca Raton. 2005.

Bonassa, G.; Schneider, L. T.; Alves, H. J.; Meier, T. R. W.; Frigo, E. P.; Teleken, J. G. Sugarcane bagasse ash for waste cooking oil treatment applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.4 Part A, p.4091

Borges, R. M. H. **Introdução à validação de métodos**. Coordenação Geral de Credenciamento CGCRE/Inmetro. Divisão de Credenciamento de Laboratórios – Dicla. Ministerio de Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. 2006.

Cavalcanti, R. M.; Júnior, W. A. G. P.; Braga, V. S.; Barros, I. C. L. Adsorption of sulfur compound utilizing rice husk ash modified with niobium. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 171-182, 2015.

Chaudhuri, U. R. **Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering**. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2010.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **A geração termoeétrica com a queima do bagaço de cana-de-açúcar no Brasil: Análise de desempenho da safra de 2009-2010**. Ano 2011. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos-termoeletrica-com-a-queima-do-bagaco-de-cana-de-acucar/termoeletrica-com-a-queima-do-bagaco-de-cana-de-acucar-no-brasil-safra-2009-2010.pdf>>. Acesso em: 24 junho de 2017.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **Acompanhamento da safra brasileira. Safra 2017/2018. Primeiro Levantamento**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/estimativa-de-safra/arquivos/Apresentacao1LevCanaAbril_201718.pdf>. Acesso em: 24 junho de 2017.

Cordeiro, G. C.; Toledo Filho, R. D.; Tavares, L. M.; Fairbairn, E. M. R. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasseash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 5, p. 410-418, 2008.

Danmaliki, G. I.; Saleh, T. A. Effects of bimetallic Ce/Fe nanoparticles on the desulfurization of thiophenes using activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 914-927, 2017.

Danmaliki, G. I.; Saleh, T. A.; Shamsuddeen, A. A. Response surface methodology optimization of adsorptive dessulfurization on nickel-activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.313, p. 993-1003, 2017.

Delgadillo, D. P. V. **Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO₂**. Tesis de doctorado. Bogotá:Colombia, Universidad Nacional de Colombia, 2013.

Diaz, J. M. R. **Caracterização e avaliação das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente na remoção dos ionsCd(II), Ni(II), e Zn(II) de soluções aquosas**. Tese de Doutorado. Recife: Pernambuco, UFPE, 2013.

Zaidán, L. E. M. C. **Análise do Fenol e seus derivados via cromatografia líquida de alta eficiência e tratamento de poluente orgânico empregando processos oxidativos avançados**. Tese de Doutorado, Recife- Brasil, UFPE, 2015.

Do, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Imperial College Press. Londres, 1998.

El-Gendy, N. S.; Speight, J. G. **Handbook of refinery desulfurization**. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA. 2015.

Estupiñán, P. R.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Modified surface chemistry of activated carbons. Correlation with immersion enthalpy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetrics**, v.114, p.245-251, 2013.

Fahim, M. A.; Al-Sahhaf, T. A.; Elkilani, A. **Fundamentals of Petroleum Refining**. 1. ed., Elsevier B. V., Kidlington, 2010, 496p.

Fahim, M.; Al-Sahhaf, T.; Elkilani, A. **Fundamentals of Petroleum Refining**. 1 ed., Elsevier Science, Amsterdam, 2009.

Farah (2012) *apud* Speight (2001) refere-se ao Handbook of petroleum analysis. Toronto: John Wiley, 2001.

Farah, M. A. **Petróleo e seus derivados**. LTC – Livros técnicos e científicos LTDA, Brasil, 2012.

Ficha de informação toxicológica: **Dióxido de Enxofre**. Disponível em: 2013 <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/Di%C3%B3xido-de-enxofre.pdf>>. Acesso em: 03 março de 2017.

Foust, A. S.; Wenzel, L. A.; Clump, A.; Maus, W. C.; Andersem, L. **Princípios das Operações Unitárias**. B.L, 2 ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos, AS, RJ, 1982.

Gary, J. H.; Handwerk, G. E. **Petroleum Refining: Technology and economics**. Marcel Dekker Inc., New York, 2001.

Gawande, P.R.; Kaware, J. P. A review on desulphurization of liquid fuel by adsorption. **International Journal of Science and Research**. v.3, p. 2255-2259, 2014.

Geankoplis, C. **Transport processes and separation process principles (includes unit operations)**. 4. ed., Prentice Hall Press, USA, 2003.

Giraldo, L.; Moreno, J. C. Determination of the Immersion Enthalpy of activated carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. **Instrum. Sci. Technol.** v. 28, n.2, p.171-178, 2000.

Gregg S.J.; Sing K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2 ed. Academic Press. London. 1982.

Guo, C.; Jin, S.; Wang, X.; Mu, Y.; Cheng, J.; Zhang, R.; Jin, M. Promoting effect of surface acidities on efficiency of copper modifier for ordered mesoporous carbon-SiO₂-nanocomposites in adsorptive desulfurization. **Microporous and mesoporous materials**. v.240, p.197-204. 2017.

Gupta, V. K.; Sharma, S.; Yadav, I. S.; Mohan, D. Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of phenol and p-nitrophenol from wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v.71, p.180-186, 1998.

Ho, Y. S.; McKay, G. A. Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Institution of Chemical Engineers**. v.76, part B, 1998.

Ho, Y. S.; Wase, D. A. J.; Forster, C. F. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Water Research**. v.29, p. 1327-1332, 1995.

Huber, L. **Validation and qualification in analytical laboratories**. 2 ed. Informa healthcare USA Inc. USA. 2010.

Huber, L. **Validation of analytical Methods**. Agilent Technologies, Alemanha, 2010.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro). **Orientação sobre validação de métodos analíticos**: Documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008. Coordenação Geral de Acreditação. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Revisão 03 Fevereiro 2010.

Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V. Density Functional Theory Methods for Characterization of Porous Materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.437, p.3–32, 2013.

Lee M. **X-Ray Diffraction for Materials Research: from fundamentals to applications**. Taylor & Francis Group. Boca Raton. 2016.

Lee, K. X.; Valla, J. A. Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 201, p. 359-369, 2017.

Levine, I. N. **Físico Química**. 5 ed, v.1, Mc Graw Hill, New York, 2002.

Liou, T.-H. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**. v. 158, p. 129-142. 2010

Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; **Thommes, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.** Springer Science + Business Media. New York. USA. 2004.

Ma, X.; Sun, L.; Song, C. New approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. **Catalysis Today.** v.2788, p.1-10, 2002.

Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. **Activated carbon.** Elsevier Science & Technology Books. 2006.

Martín M. J. M. **Adsorción física de gases y vapores por carbones.** Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante (Publicaciones). Espanha. Universidad de Alicante. 1990.

Mashkuri, A.; Saljooqi, A.; Tohidyan, Z.; Nano clay Ni/NiO nanocomposite new sorbent for separation and pre concentration dibenzothiophene from crude prior to UV-vis spectrophotometry determination. **Analytical Chemistry Research.** v.12, p.47-51 , 2017.

McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriott, P. **Operaciones unitarias en Ingeniería Química.** 4 ed., Mc Graw Hill, Madrid-España, 1991.

Menendez, J. A. On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons: A brief review. **Thermochimica Acta.** v.312, n.1,p.79-86, 1998.

Ministerio do meio ambiente. **Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve).** 2013. Disponível em: <Convenhttp://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/proconve_163.pdf>. Acesso em 02 março de 2017.

Ministério do Meio Ambiente. **Resolução 18 de 1986 do CONAMA.** 2002. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=41>. Acesso em 02 março 2017.

Ministério do Meio Ambiente. **Resolução 403 de 2009.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=591>. Acesso em: 02 março de 2017.

Ministério do Meio Ambiente. **Resolução 415 de 2009.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=615>. Acesso em: 02 março de 2017.

Monticello, D. J. Biodesulfurization of Diesel Fuels. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology.** v.28, p.38–45, 1998.

Moreno, M. **Estudo de catalisadores à base de vanádio e de lantânio suportados em nióbia e em titânia para dessulfurização oxidativa de óleo diesel.** Dissertação de mestrado. Recife: PE, Brasil, UFPE, 2014.

Moreno-Piraján, J. C. **Sólidos Porosos: Preparación, caracterización y aplicaciones**. Ediciones Uniandes. Bogotá: 2007.

Nadadur, S. S.; Hollingsworth, J. W. **Air Pollution and Health effects**. Humana Press, USA, 2015.

Namame A.; Hellal A. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon. **Journal of hazardous materials**. v. 137, p. 618-25, 2006.

Nascimento, G. E do. **Avaliação do processo adsorptivo para remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorvente do tipo MCM-41 modificado**. Tese de Doutorado. Recife:PE, Brasil, UFPE, 2016.

Noh, J. S.; Schwarz, J. A. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 130, p.157-164, 1988.

NOVACANA: **Vantagens da bioeletricidade do bagaço de cana para o Brasil**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/estudos/vantagens-da-bioeletricidade-do-bagaco-de-cana-para-o-brasil-120913/>>. Acesso em: 23 junho de 2017.

Olajire, A. A.; Abidemi, J. J.; Benson, L. N. U. Adsorptive desulphurization of model oil by Ag nanoparticles-modified activated carbon prepared from brewer's spent grains. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.5, p.147-159, 2017.

Petrobras. **Gasolina**, 2015. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/gasolina/>>. Acesso em 03 março de 2017.

Petrobras. **Óleo Diesel**. 2015. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/automotivos/oleo-diesel/>> Acesso em: 03 março de 2017.

Purnomo C. W.; Salim C.; Hinode H. Effect of the activation method on the properties and adsorption behavior of bagasse fly ash-based activated carbon. **Fuel Processing Technology**. v. 102, p.132-139, 2012.

Purnomo C. W.; Salim, C.; Hinode H. Preparation and characterization of activated carbon from bagasse fly ash. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 91, p. 257-262, 2011.

Purnomo, C. W.; Salim, C.; Hinode, H. Effect of the activation method on the properties and adsorption behavior of bagasse fly ash- based activated carbon. **Fuel Processing Technology**. v.102, p.132-139, 2012.

Puziy, A. M.; Poddubnaya, O. I.; Martínez-Alonso, A.; Suárez-García, F.; Tascón, J. M. D. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. **Carbon**. v. 43, p. 2857-2868, 2005.

Qiu H.; LV L.; Pan B.; Zhang Q.; Zhang W.; Zhang Q. Review: Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**. v.10, p.716-724, 2009.

Reymond, J. P.; Kolenda, F. Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration. **Powder Technology**, v. 103, p. 30-36, 1999.

Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. F. S.; Melo, L. F. C. V. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**. v.27, p.771-780, 2004.

Rouessac, F.; Rouessac, A. **Chemical Analysis: Modern instrumentation Methods and Techniques**. 2 ed. John Wiley & Sons. Chichester, England. 2007.

Ruthven, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons. USA, 1984.

Saleh T. A.; Danmaliki G. I. Influence of acidic and basic treatments of activated carbon derived from waste rubber tires on adsorptive desulfurization of thiophenes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.60, p.460-468, 2016.

Sales, A.; Lima, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete assand replacement. **Waste Management**. v.30, n. 6, p.1114-1122, 2010.

Sales, A.; Lima, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**. v.30, n.6, p.1114-1122, 2010.

Seredych, M.; Badosz, T. J. Investigation of the enhancing effects of sulfur and/or oxygen functional groups of nanoporous carbons on adsorption of dibenzothiophenes. **Carbon**. v.49, p.1216-1224, 2011.

Seredych, M.; Lison, J.; Jans, U.; Badosz, T. J. Textural and chemical factors affecting adsorption capacity of activated carbon in highly efficient desulfurization of diesel fuel. **Carbon**. v.47, p.2491-2500, 2009.

Shi, Y.; Liu, G.; Wang, L.; Zhang, X. Efficient adsorptive removal of dibenzothiophene from model fuel over heteroatom-doped porous carbons by carbonization of an organic salt. **Chemical Engineering Journal**. v.259, p.771-778, 2015.

Shoaib, M.; Al-Swaidan, H. M. Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation. **Biomass and Bioenergy**. v.73, p.124-134, 2015.

Sing, K. S. W; Everett, D. H.; Haul, R. A.; Moscou, L., Pieroti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure & Applied Chemistry**. v.57, p.603-619, 1985.

Smith B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2 ed. Taylor & Francis Group. Boca Raton. 2011.

Soudani, N.; Souissi-najar, S.; Ouederni, A. Influence of Nitric Acid Concentration on Characteristics of Olive Stone Based Activated Carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.21, p.1425-1430, 2013.

Speight, J. **The chemistry and technology of Petroleum**. Taylor & Francis Group, USA, 2014.

Speight, J.G. **Handbook of Petroleum Refining**. Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA, 2017.

Speight, J.G. **The Refinery of the Future**. Gulf Professional Publishing, Elsevier, Oxford, UK, 2011.

Srivastava, V. C.; Mahadeva, M. S.; Mall, D. I.; Prasad, B.; Mishra, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**. v.272, p.89-104, 2006.

Strezov, V.; Patterson, M.; Zymła, V.; Fisher, K.; Evans, T. J.; Nelson, P. F. Fundamental aspects of biomass carbonization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.32, p.649-661, 2003.

Subramanian, S.; Pande, G.; De Weireld, G.; Giraudon, J.; Lamonier, J.; Batra, V. S. Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source for VOC removal on porous carbon. **Industrial Crops and Products**. v.49, p.108-116, 2013.

Thomas, W.J.; Crittenden, B. **Adsorption technology and design**. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.

Thommes, M.; Cychoz, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. **Adsorption**. v. 20, p. 233-250, 2014.

Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**. v. 87, 2015.

Thompsons M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R. Harmonized Guidelines for singles laboratory validation of methods of analysis. IUPAC Technical Report. **Pure and Applied Chemistry**. v.74, n.5, p.835-855, 2002.

Vallero, D. **Fundamentals of Air Pollution**. 5 ed. Academic Press, USA, 2014.

Verma, S.; Prasad, B.; Mishra, I. M. Treatment of purified terephthalic acid wastewater using a bio-waste adsorbent bagasse fly ash (BFA). **Environmental Science and Pollution Research**. v.24, p.1953-1966, 2017.

Wang, J.; Wei, J. Selective and simultaneous removal of dibenzothiophene and 4-methyldibenzothiophene using double-template molecularly imprinted polymers on the surface of magnetic mesoporous silica. **Journal of Materials Chemistry A**. v.5, p.4651 2017.

Wang, Q.; Liang, X.; Qiao, W.; Liu, C.; Liu, X.; Zhang, R.; Ling L. Modification of polystyrene-based activated carbon spheres to improve adsorption of dibenzothiophene. **Applied Surface Science**. v. 255, p.3499-3506, 2009.

White, R. J. **Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors**. Royal Society of Chemistry. Cambridge-UK. 2015.

World Health Organization. **Air quality guidelines** – global update 2005. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf>. Acesso em: 02 Março de 2017.

Yakout, S. M.; El-Deen, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**. v.9, p. S1155-S1162, 2012.

Yaumi, A. L.; Hussien, I. A.; Shawabkeh, R. A. Surface modification of oil fly ash and its application in selective capturing of carbon dioxide. **Applied Surface Science**. v. 266, p. 118-125, 2013.

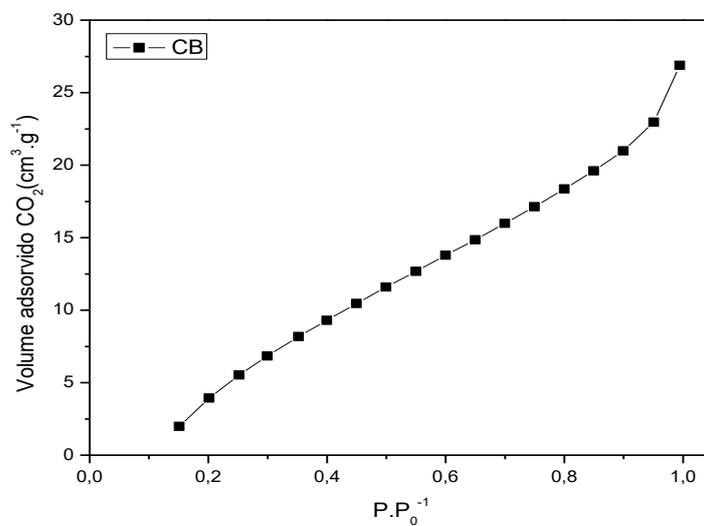
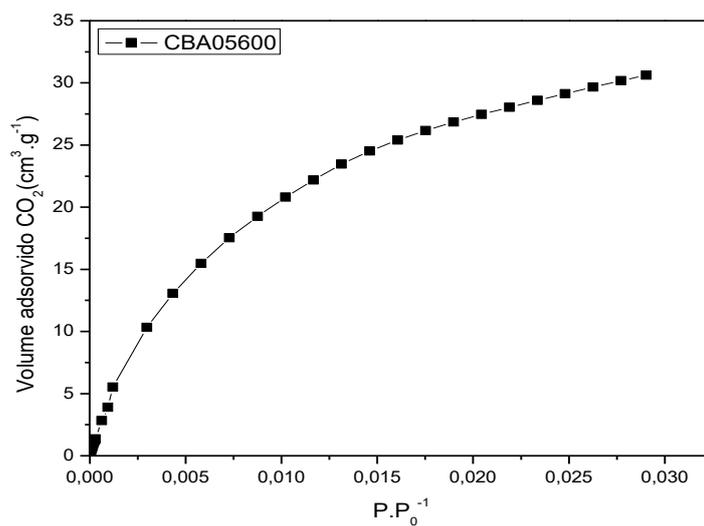
Yang, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and applications**. Wiley Interscience. USA. 2003.

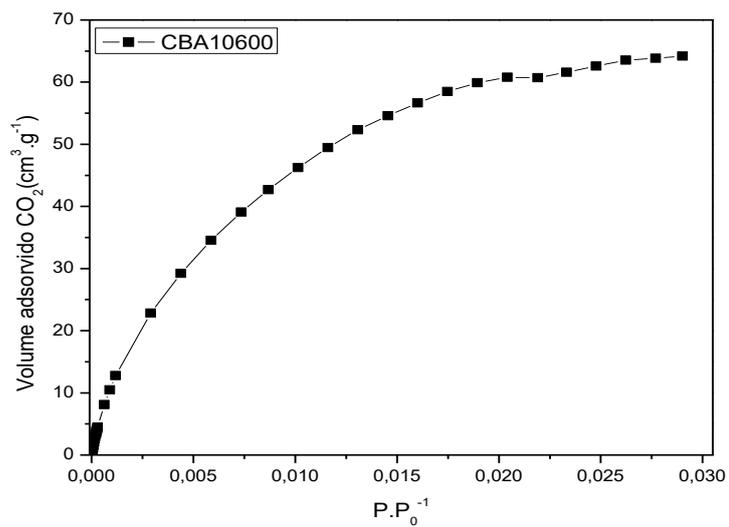
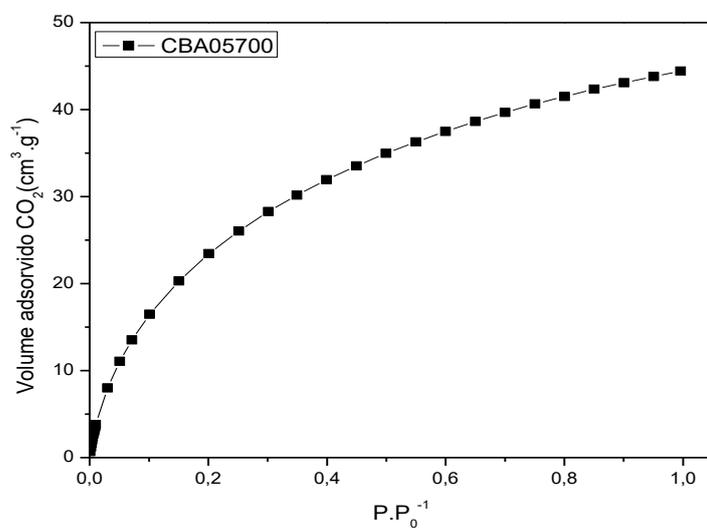
Yao, S.; Zhang, J.; Shen, D.; Xiao, R.; Gu, S.; Zhao, M.; Liang, J. Removal of Pb(II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.463, p.118-127, 2015.

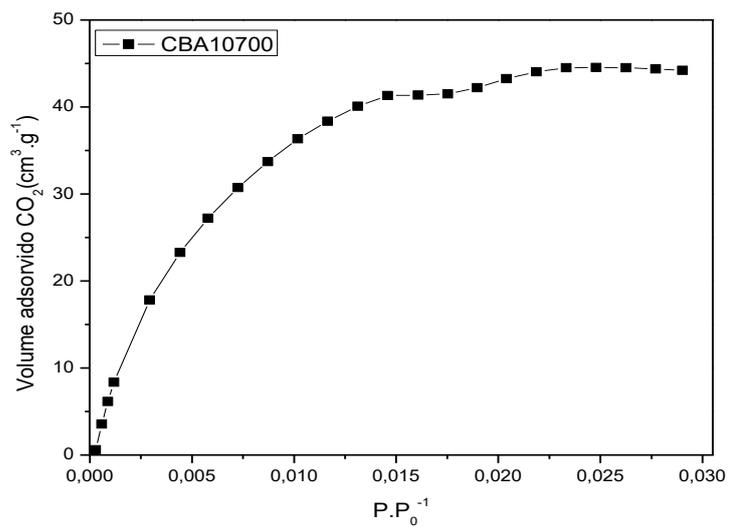
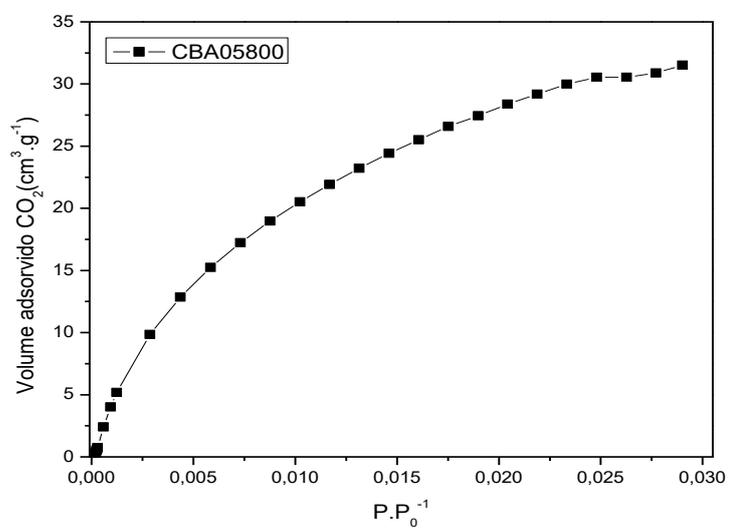
Yu, C.; Fan, X.; Yu, L.; Badosz, T. J.; Zhao, Z.; Qiu, J. Adsorptive Removal of Thiophenic Compounds from Oils by Activated Carbon Modified with Concentrated Nitric Acid. **Energy & Fuels**. v.27, p.1499-1505. 2013.

Zhu, G.; Deng, X.; Hou, M.; Sun, K.; Zhang, Y.; Li, P.; Liang, F. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues. **Fuel Processing Technology**. v.144, p.255-261, 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Isotermas de adsorção de CO₂ a 273 K.**A1 – Isoterma de adsorção de CO₂ a 273 K para CB.****A2 – Isoterma de adsorção de CO₂ a 273 K para CBA05600.**

A3 – Isoterma de adsorção de CO₂ a 273 K para CBA10600.**A4 – Isoterma de adsorção de CO₂ a 273 K para CBA05700.**

A5 – Isotherma de adsorção de CO₂ a 273 K para CBA10700.**A6 – Isotherma de adsorção de CO₂ a 273 K para CBA05800.**

A6– Isoterma de adsorção de CO₂ a 273 K para CBA10800.