

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Matheus Antoniel Félix de Carvalho

**AVALIAÇÃO DO USO DE CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE
COMPOSTOS NITROGENADOS BÁSICOS EM DIFERENTES
DERIVADOS DO PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado

**Goiânia
Fevereiro – 2020**

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

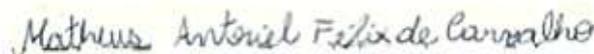
Nome completo do autor: Matheus Antoniel Félix de Carvalho

Título do trabalho: AVALIAÇÃO DO USO DE CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS BÁSICOS EM DIFERENTES DERIVADOS DO PETRÓLEO

3. Informações de acesso ao documento:

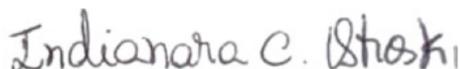
Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.



Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:



Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 20 / 03 / 2020

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

² A assinatura deve ser escaneada.

Matheus Antoniel Félix de Carvalho

**AVALIAÇÃO DO USO DE CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO
DE COMPOSTOS NITROGENADOS BÁSICOS EM DIFERENTES
DERIVADOS DO PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Indianara Conceição Ostroski

**Goiânia
2020**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

de Carvalho, Matheus Antoniel Félix

Avaliação do uso de carvão ativado na remoção de compostos nitrogenados básicos em diferentes derivados do petróleo [manuscrito]
/ Matheus Antoniel Félix de Carvalho. - 2020.
57 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Indianara Conceição Ostroski.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Goiânia, 2020.

Bibliografia.
Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Adsorção. 2. Carvão ativado de dendê. 3. desnitração. 4. indolina. 5. planejamento estatístico. I. Ostroski, Indianara Conceição, orient. II. Título.

CDU 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 40 da sessão da Defesa de Mestrado de **Matheus Antoniel Félix de Carvalho**, que confere o título de **Mestre em Engenharia Química**, na área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Aos **vinte e oito de fevereiro de dois mil e vinte**, a partir das **14h00m**, no **Anfiteatro do IQ II**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado do discente **Matheus Antoniel Félix de Carvalho** intitulada **"AVALIAÇÃO DO USO DE CARVÃO ATIVADO NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS BÁSICOS EM DIFERENTES DERIVADOS DO PETRÓLEO"**. Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, **Profª. Drª. Indianara Conceição Ostroski (IQ - UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira (IFG) e Drª. Laiane Alves de Andrade (IQ - UFG). Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Mestrado, tendo sido o candidato **aprovado** pelos seus membros. Proclamados os resultados pela Profª. Drª. Indianara Conceição Ostroski, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos vinte e oito de fevereiro de dois mil e vinte.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski, Professor do Magistério Superior**, em 28/02/2020, às 15:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sérgio Botelho de Oliveira, Usuário Externo**, em 28/02/2020, às 15:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Laiane Alves de Andrade, Usuário Externo**, em 28/02/2020, às 15:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1190042** e o código CRC **12E2CAAE**.

Referência: Processo nº 23070.008454/2020-52

SEI nº 1190042

*“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem
perder entusiasmo”. (Winston Churchill)*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela força a mim concedida, para não desanimar e desistir diante das dificuldades enfrentadas durante as disciplinas, as pesquisas e a escrita do artigo e dissertação do mestrado.

Aos meus pais, Antônio e Zélia, pela educação, carinho e amor que sempre me foi dado, pelo exemplo de caminhada e por fazerem dos meus sonhos os seus sonhos.

À minha irmã, Danielle, pelo apoio e companheirismo.

À professora Dr^a. Indianara Conceição Ostroski, pela oportunidade, pelo apoio, pela confiança na minha capacidade de desenvolver esse trabalho e, principalmente, pela sua paciência, disponibilidade e ensinamentos, tão essenciais para o bom andamento de toda a pesquisa.

À Dr^a. Laiane por toda a ajuda na preparação e entendimento do planejamento estatístico, com conselhos e sugestões que foram de grande valia para a melhoria e engrandecimento deste trabalho.

À todos os meus amigos e colegas de pós-graduação, em especial os companheiros de laboratório LANPA, Debora, Ketley, Gabriela, Cristiane e Felipe, pela oportunidade de conhecê-los e por todos os momentos de aprendizado, sufoco e felicidade que dividimos durante esse tempo.

À todos os professores do curso de mestrado em Engenharia Química pelos ensinamentos e experiências transmitidos.

À todas as pessoas que de alguma forma ajudaram ou torceram por essa conquista.

À CAPES, pelo apoio financeiro concedido.

Muito Obrigado!

RESUMO

Nas reservas de óleos mais pesados, são encontradas altas concentrações de compostos nitrogenados que, em geral, trazem problemas para o processo de refino e para o meio ambiente. A remoção desses compostos por meio de processo adsorptivo, associado posteriormente ao processo tradicional de hidrodessnitrogenação, é uma técnica promissora e favorável, sobretudo do ponto de vista econômico e operacional. Neste contexto, esta pesquisa buscou estudar a desnitrificação de amostras de petróleo, por meio de processo adsorptivo em sistema batelada, utilizando carvão ativado ácido tratado quimicamente. Inicialmente a solução de indolina em tolueno foi usada como carga sintética e diferentes carvões ativados foram avaliados quanto à capacidade de remoção do composto. A partir do teste preliminar, o emprego do carvão ativado da casca de dendê tratado com ácido sulfúrico (CDAS), resultou na remoção de 97,95% da indolina presente na solução, e foi selecionado para estudo cinético e de equilíbrio. A cinética de adsorção revelou um processo relativamente rápido para as diferentes concentrações estudadas. Os dados cinéticos foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem e os dados de equilíbrio foram melhor ajustados ao modelo de Freundlich. Também foram realizados testes de adsorção competitiva entre dois nitrogenados, quinolina e indolina, sendo observado maiores quantidades de remoção nas soluções com maior proporção de indolina. Posteriormente, foi realizado o estudo de adsorção de compostos nitrogenados básicos em amostra de petróleo bruto utilizando a técnica de planejamento composto central e metodologia de superfície de resposta. A análise dos principais efeitos mostrou que o mais significativo no processo de adsorção foi a massa de adsorvente. Com as variáveis otimizadas (54°C, 150 rpm e 1,104g) foi obtida uma remoção de 30,77% de nitrogenados básicos no petróleo. Com as condições ótimas, foram realizados ensaios de adsorção utilizando resíduo de vácuo, diesel S-10 e diesel S-500, em que as remoções obtidas foram de 21,56%, 44,44% e 62,09% respectivamente. Por fim, as análises de espectrometria de massas e termogravimetria comprovaram qualitativamente que ocorreu a adsorção de compostos nitrogenados presentes nas amostras.

Palavras-chave: Adsorção; carvão ativado de dendê; desnitrificação; indolina; planejamento estatístico.

ABSTRACT

In the reserves of heavier oils, high concentrations of nitrogenous compounds found, which, in general, cause problems for the refining process and for the environment. The removal of these compounds through an adsorptive process, later associated with the traditional hydrodesnitrogenation process, is a promising and favorable technique, especially from an economic and operational point of view. In this context, this research sought to study the denitrogenation of oil samples, through an adsorptive process in a batch system, using chemically treated acid activated carbon. Initially, the solution of indoline in toluene was used as a synthetic filler and different activated carbons were evaluated for the ability to remove the compound. From the preliminary test, the use of activated carbon from coconut shell treated with sulfuric acid (CDAS), resulted in the removal of 97.95% of the indoline present in the solution, and was selected for kinetic and equilibrium study. The adsorption kinetics revealed a relatively fast process for the different concentrations studied. The kinetic data were better adjusted to the pseudo-second order model and the balance data were better adjusted to the Freundlich model. Competitive adsorption tests were also carried out between two nitrogenous, quinoline and indoline, with greater removal amounts being observed in solutions with a higher proportion of indoline. Subsequently, the study of adsorption of basic nitrogenous compounds in a crude oil sample was carried out using the central composite planning technique and response surface methodology. The analysis of the main effects showed that the most significant in the adsorption process was the mass of adsorbent. With the optimized variables (54°C, 150 rpm and 1.104g), a removal of 30.77% of basic nitrogenous compounds in oil was obtained. With the optimal conditions, adsorption tests were performed using vacuum residue, diesel S-10 and diesel S-500, in which the removals obtained were 21.56%, 44.44% and 62.09% respectively. Finally, the analysis of mass spectrometry and thermogravimetry proved qualitatively that the adsorption of nitrogen compounds present in the samples occurred.

Keywords: adsorption; activated carbon from coconut shell; denitrogenation; indolina; statistical design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de refinaria de alta conversão	6
Figura 2 - Estrutura molecular dos principais compostos nitrogenados presentes no petróleo.....	8
Figura 3 - Processo de adsorção.....	10
Figura 4 - Mecanismos de adsorção.....	12
Figura 5 - Tipos de Isotermas de adsorção.....	14
Figura 6 - Tipos de Isotermas de Adsorção proposto por BET (1938)	15
Figura 7 - Tipos de histereses de adsorção.....	17
Figura 8 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ para os adsorventes.....	27
Figura 9 - Estrutura planar da quinolina (a) e indolina (c). Estrutura tridimensional da quinolina (b) e indolina (d).....	30
Figura 10 - Cinética de adsorção da indolina em CDAS, ajustadas aos modelos cinéticos para a concentração de: (a) 500 mg L ⁻¹ , (b) 2000 mg L ⁻¹ e (c) 5000 mg L ⁻¹	32
Figura 11 - Dados experimentais de equilíbrio e seu ajuste em diferentes modelos.....	34
Figura 12 - Gráfico de Pareto.....	40
Figura 13 - Superfície de resposta em função da temperatura (°C) e rotação (rpm)	40
Figura 14 - Superfície de Resposta em função da temperatura (°C) e massa de adsorvente (g) .	41
Figura 15 - Superfície de Resposta em função da rotação (rpm) e massa de adsorvente (g).....	42
Figura 16 - Curvas de TG para o carvão ativado da casca do coco de dendê tratado com H ₂ SO ₄ antes (CDAS) e após (pCDAS) a adsorção em amostra de petróleo.....	45
Figura 17 - Espectros de ESI-FT-ICR MS para as amostras de diesel S-500 (a) e resíduo de vácuo (b), antes e depois da adsorção.....	46

Figura 18 - Gráficos de distribuição de classe, DBE e número de carbonos, antes e depois da adsorção, em amostra de diesel S-500.....	47
Figura 19 - Gráficos de distribuição de classe e DBE, antes e depois da adsorção, em amostra de resíduo de vácuo.....	48
Figura 20 - Gráficos de distribuição de classe e DBE, antes e depois da adsorção, para o petróleo bruto.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição Elementar Média do Petróleo.....	3
Tabela 2 - Classificação do petróleo de acordo com o grau API	4
Tabela 3 - Parâmetros da Adsorção Física e Adsorção Química	11
Tabela 4 - Classificação dos poros de um carvão ativado.....	20
Tabela 5 - Condições adotadas no Planejamento Composto Central, nas escalas codificada e original	25
Tabela 6 - Teste inicial com os carvões ativados da casca do coco de dendê. A concentração inicial do contaminante (C0 em mg L-1) corresponde a $3082,67 \pm 13,85$	29
Tabela 7 - Área superficial, volume e diâmetro de poros dos adsorventes	28
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais.....	33
Tabela 9 - Parâmetros dos diferentes modelos para o processo de adsorção	34
Tabela 10 - Ensaio de competição entre indolina e quinolina em diferentes proporções. A concentração inicial de nitrogenados totais na solução corresponde a 3000 mg L^{-1}	36
Tabela 11 - Matriz do planejamento experimental fatorial com os resultados da porcentagem de remoção de nitrogenados básicos no petróleo.....	37
Tabela 12 - Análise dos efeitos das variáveis de estudo	38
Tabela 13 - Análise dos efeitos das variáveis de estudo significativas	39
Tabela 14 - Otimização das variáveis do processo adsortivo.....	43
Tabela 15 - Remoção de compostos nitrogenados em diferentes amostras de derivados de petróleo	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil)
- API – American Petroleum Institute
- BET – Brunauer–Emmett–Teller
- BJH – Barrett-Joyner-Halenda
- CDAN – Carvão ativado de casca de dendê modificado quimicamente com ácido nítrico
- CDAS – Carvão ativado de casca de dendê modificado quimicamente com ácido sulfúrico
- CDB – Carvão ativado de casca de dendê bruto
- CNR – Compostos nitrogenados reativos
- DBE – Índice de Deficiência de Hidrogênios
- ESI – Ionização por Electrospray
- FCC – Craqueamento catalítico fluidizado
- FT-ICR MS – Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier
- GLP – Gás liquefeito de petróleo
- HDN – Hidrodenitrogenação
- HDS – Hidrodessulfurização
- HDT – Hidrotratamento
- HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência
- IND – Indolina
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
- MOF – Estrutura metalorgânica
- NO_x – Óxidos de nitrogênio
- pCDAS – Carvão ativado de casca de dendê modificado quimicamente com ácido sulfúrico pós-adsorção
- QUI – Quinolina
- RAT – Resíduo atmosférico
- TG – Termogravimetria
- TPD-NH₃ – Dessorção à temperatura programada de amônia
- UOP 269-10 – Metodologia padrão da Universal Oil Product

NOMENCLATURA DE SÍMBOLOS

C_0	Concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1})
k_2	Constante cinética de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
$q_{eq,cal}$	Quantidade adsorvida obtida pelo modelo (mg g^{-1})
$q_{eq,exp}$	Quantidade adsorvida obtida experimentalmente (mg g^{-1})
q_{eq}	Quantidade de adsorvato retida no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
q_{max}	Capacidade de adsorção máxima (mg g^{-1})
Å	Angstrom
C_t	Concentração do adsorvato no tempo t (mg L^{-1})
Da	Dalton
k_1	Constante cinética de primeira ordem (min^{-1})
K_F	Constante de Freundlich [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$]
K_L	Constante de Langmuir (mg L^{-1})
m	Massa
n	Constante que representa a intensidade de adsorção
N	Tamanho da população
F	Taxa de perturbação
Cr	Probabilidade de cruzamento
P	Pressão
P_0	Pressão de saturação
q_t	Quantidade de adsorvato retida no adsorvente no tempo t (mg g^{-1})
r^2	Coefficiente de correlação
t	Tempo
V	Volume
X_1	Temperatura no planejamento experimental ($^{\circ}\text{C}$)
X_2	Rotação no planejamento experimental (rpm)
X_3	Massa de adsorvente no planejamento experimental (g)
Y	Remoção de nitrogenados básicos no planejamento experimental (%)
p	Nível de significância
m/z	Relação massa/carga

c	Número de átomos de carbono
h	Número de átomos de hidrogênio
n	Número de heteroátomos

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Petróleo.....	3
2.1.1 Processo de Refino.....	5
2.1.2 Compostos Nitrogenados	8
2.2 Adsorção.....	9
2.2.1 Cinética de Adsorção.....	11
2.2.2 Isotermas de Adsorção	14
2.3 Carvão Ativado.....	19
2.4 Adsorção de Compostos Nitrogenados	20
3. Materiais e Métodos	22
3.1 Materiais e Reagentes.....	22
3.2 Métodos.....	22
3.2.1 Alteração da Polaridade do Adsorvente.....	22
3.2.2 Ensaios preliminares de Adsorção	23
3.2.4 Cinética de Adsorção.....	23
3.2.5 Isotermas de Adsorção	23
3.2.6 Ensaios de Competição.....	24
3.2.7 Planejamento Fatorial.....	24
3.2.8 Otimização.....	25
3.2.9 Análise termogravimétrica (TG).....	26
3.2.10 Análise de espectrometria de massas	26
3.3 Caracterização dos Adsorventes.....	27
4. Resultados e Discussão	29
4.1 Teste Inicial em Adsorção	29
4.3 Cinética de Adsorção.....	31
4.4 Isotermas de Adsorção	34
4.5 Ensaios de Adsorção Competitiva.....	36
4.6 Planejamento Experimental de adsorção no Petróleo.....	37
4.7 Superfícies de Resposta.....	40
4.8 Otimização.....	42
4.9 Análise Termogravimétrica	45
4.10 Análise por Espectrometria de Massa	45
5 Conclusão.....	50
6 Referências Bibliográficas	51

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as reservas mundiais de óleos leves têm diminuído gradativamente, enquanto que a descoberta de novas reservas e o refino de óleo pesado ($API < 22^\circ$) têm aumentado. Petróleos mais pesados trazem maiores obstáculos para o processamento nas refinarias do que os petróleos leves, pois necessitam de tratamentos mais severos e complexos para produzir produtos de alto valor agregado (SOUSA JUNIOR, 2008). Os campos do pré-sal, por exemplo, apresentam um petróleo classificado como médio, $22 < ^\circ API < 31$ (ANP, 2019).

Quanto mais pesado é o petróleo, maior é o teor de contaminantes. Entre os contaminantes presentes naturalmente no petróleo e em suas frações estão os compostos orgânicos nitrogenados, que podem ser básicos e não-básicos. Os compostos básicos são os compostos nitrogenados com anéis piridínicos, como as quinolinas, indolinas e acridinas e os compostos não-básicos são os compostos que possuem anéis pirrólicos, como os indóis e carbazóis (SIMÕES, 2008; LIU e NG, 2010).

Apesar de serem encontrados em baixas concentrações, os compostos nitrogenados são uma problemática para o processo de refino. Os compostos nitrogenados básicos apresentam um efeito negativo no processo de hidrodessulfurização (HDS), pois ao adsorverem nos sítios ácidos do catalisador causam o envenenamento dos mesmos e conseqüentemente reduzem a remoção de enxofre do processo (ALMARRI *et al.*, 2009). Os compostos de nitrogênio também podem afetar a estabilidade dos derivados finais com a formação de gomas, além do problema ambiental causado pela emissão de poluentes, em especial os óxidos de nitrogênio (NO_x) liberados no meio ambiente durante a combustão incompleta dos combustíveis fósseis (PARKASH, 2010).

Atualmente o processo utilizado nas refinarias para remoção dos compostos nitrogenados é a hidrodessnitrogenação (HDN), um processo de custo elevado, que necessita de condições extremas de pressão e temperatura, além da inibição competitiva com a hidrodessulfurização (ALMARRI *et al.*, 2009; LIU; NG, 2010). Os pesquisadores Yang *et al.* (2005) e Sano *et al.* (2004) verificaram que ao remover o nitrogênio das cargas petroquímicas, o processo de hidrodessulfurização ocorria mais rapidamente e com maior eficiência. Por essas razões, inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas como alternativa para substituir ou complementar o tratamento para remoção dos compostos nitrogenados presentes nos derivados de petróleo.

Um desses processos estudados é a adsorção, por se tratar de uma alternativa econômica, pois os adsorventes são bem mais baratos que os catalisadores, além das condições de operação serem mais brandas, pois o processo adsorptivo pode operar sob condições ambientes de temperatura e pressão. Dentre os adsorventes, o carvão ativado têm sido o mais utilizado por apresentar elevada área superficial, porosidade desenvolvida e baixos custos de produção, ao utilizar como materiais precursores rejeitos agrícolas e industriais.

Dentro deste contexto, o presente estudo teve por objetivo avaliar o processo adsorptivo em batelada utilizando carvão ativado na remoção de compostos nitrogenados básicos presentes em amostras de combustível modelo e real. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Modificar via tratamento químico a superfície do melhor carvão ativado com soluções concentradas de ácido sulfúrico e ácido nítrico;
- Realizar testes preliminares de adsorção utilizando a indolina em tolueno visando determinar o melhor dentre os carvões ativados testados;
- Obter a cinética de adsorção do sistema indolina e tolueno;
- Obter e avaliar os dados de equilíbrio, por meio das isotermas de adsorção;
- Realizar testes de adsorção competitiva entre dois compostos nitrogenados básicos: indolina e quinolina;
- Avaliar diferentes variáveis de controle na adsorção em amostra de petróleo, por meio de um planejamento fatorial;
- Avaliar a remoção de compostos nitrogenados advindos de amostras reais de frações de petróleo;
- Avaliar qualitativamente a adsorção dos compostos nitrogenados presentes nas amostras de petróleo e derivados, por espectrometria de massas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Petróleo

Segundo Speight (2002) o petróleo é um combustível fóssil de ocorrência natural, constituído por uma mistura rica em hidrocarbonetos saturados. Outros compostos orgânicos também são encontrados no petróleo, mas em menor quantidade, como os hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos (VAZ, 2010). A proporção dos componentes do petróleo não é fixa, variando de acordo com a localização geográfica e com a profundidade do campo petrolífero (HUNT, 1995). Apesar da variação na composição dos petróleos, as composições elementares se enquadram em faixas estreitas, como pode ser verificado na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição Elementar Média do Petróleo

Elemento Químico	(% massa/massa)
Carbono	83 – 87
Hidrogênio	10 – 14
Enxofre	0,05 – 6
Nitrogênio	0,1 – 2,0
Oxigênio	0,05 – 2,0
Metais (Ferro, Níquel, Vanádio)	< 1000 ppm

Fonte: Adaptado de SPEIGHT, 2014.

Os hidrocarbonetos são as moléculas constituídas apenas por carbono e hidrogênio. Sendo que no petróleo são classificados em: parafinas, naftênicos e aromáticos (TISSOT, 1984). As parafinas são hidrocarbonetos saturados de cadeia linear ou ramificada, a temperatura ambiente (25 °C) de 1 a 4 carbonos são gasosos, líquidos entre 5 e 17 carbonos na estrutura e sólidos a partir de 18 átomos de carbono. Os compostos naftênicos são hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais anéis não-aromáticos, geralmente são estáveis e estão presentes em maior proporção nas frações leves do petróleo. Os compostos aromáticos são hidrocarbonetos que apresentam um ou mais anéis aromáticos, como o benzeno, tolueno e naftaleno (WINTER, 2007; RIAZI, 2005).

Os asfaltenos são macromoléculas de alta massa molar, formados por anéis aromáticos policondensados e que apresentam elevada quantidade de heteroátomos (N, O, S) e de metais em sua composição. As resinas são moléculas polares policíclicas e aromáticas, suas cadeias são menores e menos polares que os asfaltenos e também contém heteroátomos e traços de metais na sua composição (CALEMMA *et al.*, 1995).

Como se tem variados tipos de petróleo, foi convencionado a classificação de acordo com a sua densidade, o sistema foi baseado nas normas do American Petroleum Institute e foi denominado como grau API. O grau API é de extrema importância, pois o seu valor influencia nos derivados que serão obtidos e nas operações de refino a serem realizadas (SPEIGHT, 2014; MACHADO, 2012). O grau API é determinado pela Equação 1:

$$API = \frac{141,5}{dr\left(\frac{60}{60}\right)} - 131,5 \quad (1)$$

em que, $dr(60/60)$ é a densidade da amostra a 60°F em relação à densidade da água a 60°F.

Segundo Speight (2014) quanto maior a densidade do petróleo, menor o grau API. Assim quanto maior o grau API do petróleo, mais leve ele é, e de forma geral, petróleos leves apresentam maior valor comercial, pois conseguem dar origem à derivados mais nobres, como a gasolina e o diesel. A Tabela 2 apresenta a classificação dos petróleos de acordo com o grau API segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil)).

Tabela 2 - Classificação do petróleo de acordo com o grau API

Classificação	°API
Leve	$\geq 31,1$
Médio	22,3 – 31,1
Pesado	12,0 – 22,3
Ultrapesado	$\leq 12,0$

Fonte: ANP, 2016.

O petróleo brasileiro provém de inúmeros campos, localizados principalmente nas regiões nordeste e sudeste. A maior parte das reservas nacionais de petróleo são do tipo pesado, apresentando grau API em valores próximos a 19,0. Valores baixos de grau API,

refletem na geração de derivados de menor valor agregado e em inúmeras limitações tecnológicas no processo de refino (ANP, 2016).

2.1.1 Processo de Refino

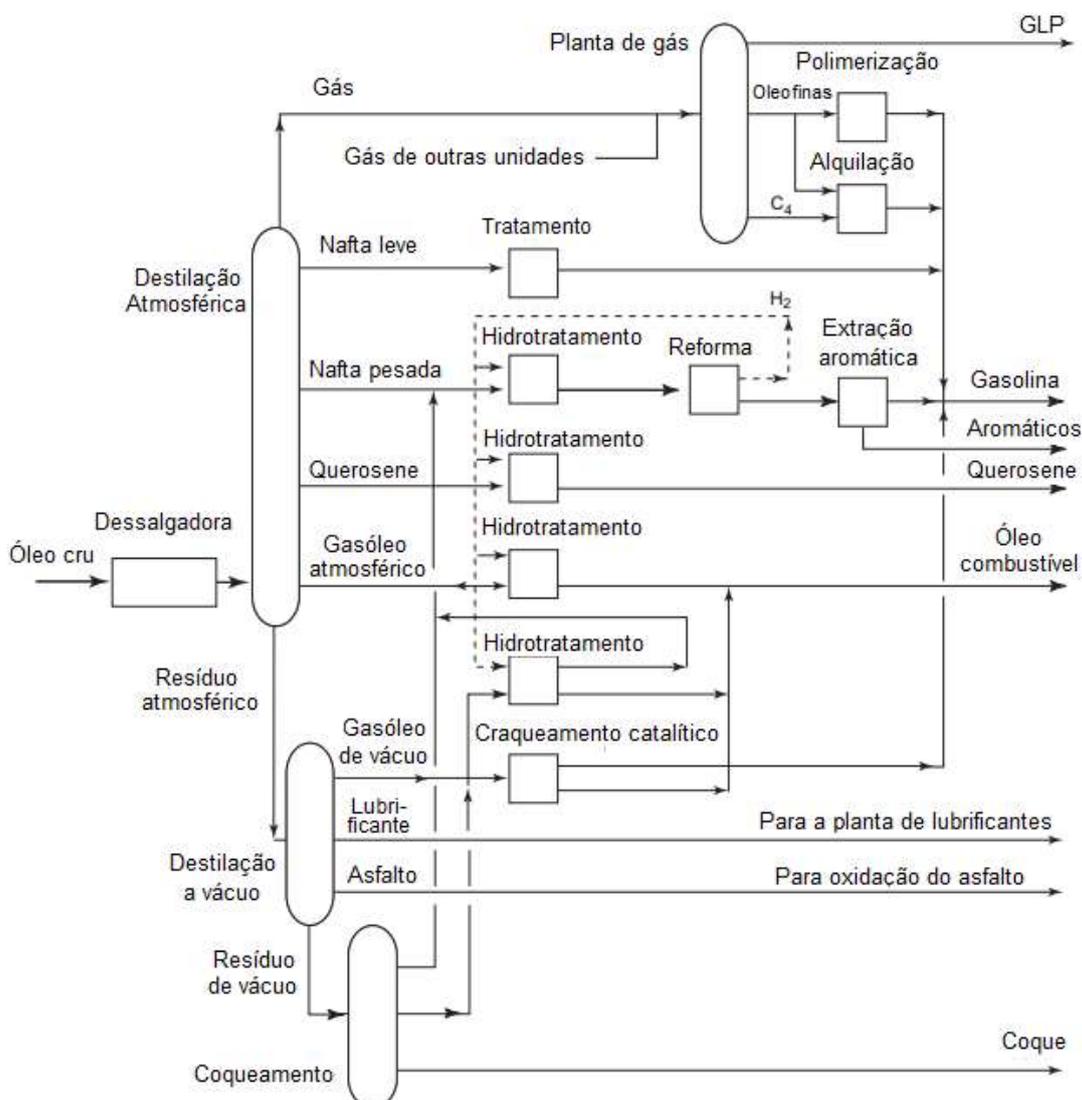
O petróleo, no estado em que é extraído dos poços petrolíferos, apresenta pouca aplicação. Por isso, o processamento do petróleo bruto é necessário para sua conversão em derivados com maior aproveitamento energético e comercial. Como a composição química e as propriedades do petróleo variam de acordo com o campo produtor, as unidades de processamento são diferentes e assim cada refinaria possui um arranjo próprio, que também leva em consideração as exigências do mercado (SPEIGHT, 2002; CLEWS, 2016).

De modo geral, o processo de refino pode ser dividido em quatro grupos principais (AITANI, 2004; SZKLO *et al.*, 2012):

- **Processos de Separação:** São processos de natureza física e que têm por objetivo dividir o petróleo em suas frações básicas, mantendo inalterada a natureza das moléculas do petróleo já que não ocorre reação química;
- **Processos de Conversão:** São processos de natureza química e que visam à produção dos derivados a partir das frações básicas, por meio de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular;
- **Processos de Tratamento:** São processos que têm por finalidade remover ou transformar os compostos contaminantes presentes nos derivados, de modo a garantir a qualidade e a estabilidade química do produto final;
- **Processos Auxiliares:** São processos que se destinam a fornecer insumos ou a tratar rejeitos dos processos anteriormente citados.

A Figura 1 apresenta um diagrama ilustrativo de uma refinaria de petróleo de alta conversão.

Figura 1 - Diagrama de refinaria de alta conversão



Fonte: Aitani, 2004.

A destilação é a operação unitária de separação mais importante dentro das refinarias, estando sempre presente independente de qual seja o arranjo de refino. O processo de destilação consiste na separação de frações básicas presentes no petróleo com base na diferença de seus respectivos pontos de ebulição (GARY *et al.*, 2007). Além das torres de destilação atmosférica, em geral, há a presença de torres de destilação a vácuo.

Nas unidades de destilação atmosférica, o petróleo é fracionado em diferentes correntes de hidrocarbonetos. Pelo topo das torres saem as frações mais leves como o gás liquefeito (GLP) e nafta leve, pelas saídas laterais são retiradas as frações intermediárias como o querosene, nafta pesado e gasóleo atmosférico. Já o resíduo da destilação atmosférica é retido no fundo da torre e utilizado como carga da torre de destilação a

vácuo. As torres de destilação a vácuo operam a uma pressão reduzida de aproximadamente 100 mmHg (a pressão atmosférica é de 760 mmHg) e fracionam o resíduo atmosférico (RAT) em correntes de gasóleo leve, gasóleo pesado, óleo asphaltado e resíduo de vácuo (SZKLO *et al.*, 2012; MAPLES, 2000).

Outro processo de separação importante nas refinarias é a desasfaltação a propano, na qual o óleo asphaltado obtido na destilação a vácuo é submetido a uma extração seletiva a alta pressão utilizando propano como solvente. Como produto principal desse processo obtém-se o óleo desasfaltado, que pode ser incorporado ao gasóleo pesado para a conversão em combustível ou utilizado como óleo básico para a produção de lubrificantes (SZKLO *et al.*, 2012).

Os processos de conversão são fundamentais para a obtenção de derivados de maior valor agregado a partir das frações básicas provenientes das unidades de separação. Segundo Abadie (2002) e Speight (2014) os processos de maior destaque são:

- Alquilação: Consiste na junção de duas moléculas leves, em geral utiliza-se componentes do gás liquefeito de petróleo (GLP), para a formação de uma molécula de maior peso molecular, como a gasolina de alta octanagem. A reação é catalisada por ácido fluorídrico (HF) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄);
- Reforma Catalítica: Por meio de reações catalíticas de aromatização, ocorre o rearranjo molecular dos hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos presentes na nafta pesada. Esse processo de aromatização visa a produção de gasolina de alta octanagem e de compostos aromáticos leves (benzeno, tolueno e xileno);
- Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC): É um processo de quebra molecular, em que cargas de gasóleo e resíduo de vácuo são submetidas a condições severas de temperatura e pressão na presença de catalisador de forma a serem decompostos em frações mais leves e de maior valor agregado como gás combustível, gasolina, óleo diesel e óleo combustível.

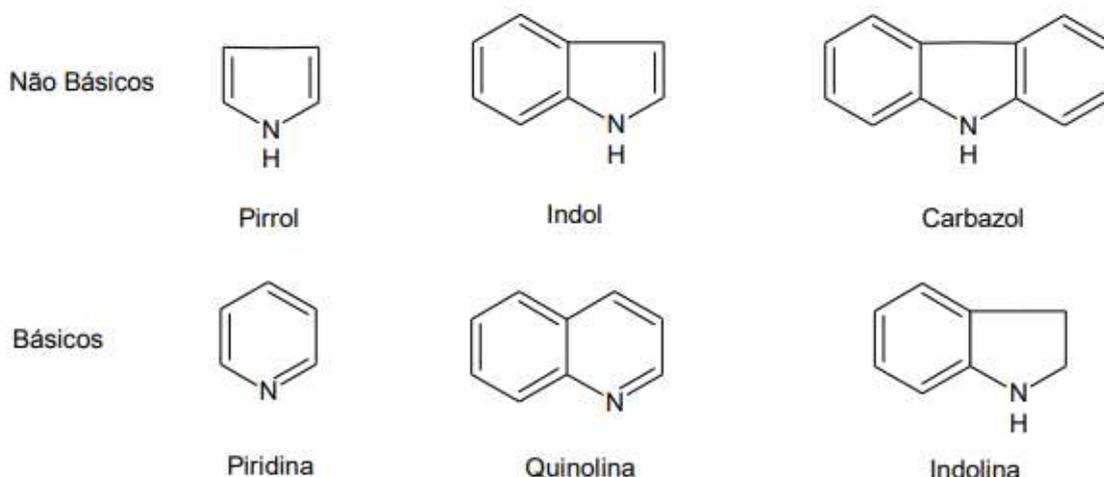
Dentre os processos de tratamento em uma refinaria, o hidrotratamento (HDT) merece destaque. Presente na maioria dos arranjos de refino, visa remover impurezas como os compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio e promover a hidrogenação de compostos insaturados reativos, de modo a estabilizar essas frações (GARY & HANDWERK, 2001).

2.1.2 Compostos Nitrogenados

Como já mencionado, no petróleo bruto e nos derivados obtidos no processo de refino, são encontrados naturalmente compostos orgânicos nitrogenados. O teor de compostos nitrogenados varia de 0,01 a 0,8% em massa total do petróleo, sendo que são encontrados em maior proporção nas frações mais pesadas, com ponto de ebulição superior a 345°C (VAZ, 2010).

Os compostos nitrogenados são classificados em básicos e não-básicos, como exemplificado na Figura 2. Todos os compostos nitrogenados presentes no petróleo são heterocíclicos aromáticos ou poliaromáticos, a diferença entre eles está na estrutura molecular dos mesmos. Os compostos nitrogenados básicos possuem um anel piridínico em sua estrutura molecular, já os compostos não-básicos possuem um anel pirrólico em sua estrutura molecular (SIMÕES, 2008).

Figura 2 - Estrutura molecular dos principais compostos nitrogenados presentes no petróleo



A remoção dos compostos nitrogenados presentes nas frações do petróleo é de suma importância, pois a presença desses compostos é um fator que dificulta a realização de diversos processos subsequentes à destilação, como a reforma catalítica, craqueamento catalítico fluido e o hidrotreatamento (CHOI *et al.*, 2004).

Nas unidades de FCC, por exemplo, os compostos nitrogenados básicos adsorvem fortemente nos sítios ácidos dos catalisadores, ocasionando a desativação dos mesmos, o que acarreta em um aumento no consumo de catalisadores e em uma menor conversão do processo. Já os compostos nitrogenados não-básicos são responsáveis pela formação de

gomas de polimerização que obstruem queimadores e injetores de unidades de processamento (LIU; NG, 2010; ZHANG *et al.*, 2010).

No processo de hidrotratamento, como as reações de hidrodessnitrogenação e hidrodessulfurização ocorrem sob as mesmas circunstâncias (consumo de hidrogênio e alta pressão de operação), a presença dos compostos nitrogenados e sulfurados causa o fenômeno de inibição competitiva pelo mesmo sítio ativo do catalisador. Como as reações de HDN são mais lentas e no caso de catalisadores ácidos os compostos nitrogenados adsorvem fortemente, os compostos sulfurados apresentam dificuldade em acessar os sítios ativos dos catalisadores, acarretando em uma baixa eficiência das reações de hidrodessulfurização (MADUREIRA, 2012; MACIEL, 2016).

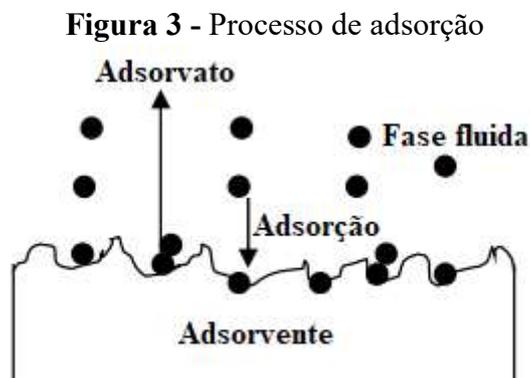
Os compostos nitrogenados heterocíclicos ainda prejudicam a qualidade dos produtos finais, tais como combustíveis e óleos lubrificantes. Por serem compostos instáveis, atuam como precursores de reações de polimerização que levam a formação de gomas e ainda podem ser responsáveis, juntamente com compostos aromáticos oxigenados, pela deterioração do combustível, modificação da cor e odor (PEDLEY, 1989; OKUMURA, 2007). Os compostos nitrogenados também são iniciadores de problemas relacionados à poluição ambiental, a combinação do nitrogênio presente no combustível com o oxigênio necessário para a combustão, forma compostos nitrogenados reativos (CNR), tais como o óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂) que promovem a destruição fotoquímica da camada de ozônio (HEEB *et al.*, 2008).

Além da hidrodessnitrogenação (HDN), outras técnicas como a extração líquido-líquido, a neutralização e a adsorção podem ser utilizadas com o objetivo de reduzir o teor de compostos nitrogenados, principalmente nas frações mais pesadas. Dentre essas técnicas, o processo de adsorção tem sido amplamente investigado como uma forma alternativa para a remoção de compostos nitrogenados, principalmente por ser um processo de baixa demanda energética, baixo custo operacional e alta eficiência (HAN *et al.*, 2015; WEN *et al.*, 2010; YANG, 2003, FERREIRA *et al.*, 2019).

2.2 Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa, na qual estuda-se a tendência de um sólido em atrair e reter, de forma espontânea, em sua superfície moléculas presentes em uma fase fluida, de modo a separar componentes presentes na mesma. Os componentes da fase fluida que se unem à superfície são denominados de

adsorvatos ou adsorbatos, e a fase sólida na qual o adsorvato é retido é denominada de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984). A Figura 3 apresenta como ocorre o processo de adsorção em um sólido poroso.



Fonte: Adaptado de BUTT et al. (2006).

O fenômeno de adsorção ocorre devido às interações entre o sólido e as moléculas da fase fluida. Essas interações podem ocorrer por dois tipos de mecanismos: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção), dependendo da natureza das forças de superfície envolvidas (RUTHVEN, 1984; SALIM, 2005).

A fisissorção caracteriza-se por uma fraca interação entre o adsorvato e o adsorvente, envolvendo as forças de van der Waals e no caso de adsorventes de estrutura iônica, como as zeólitas, as interações eletrostáticas de polarização, dipolo e quadrupolo são significativas. O calor de adsorção é muito baixo, da mesma ordem de um calor de condensação, energia insuficiente para promover uma ligação química, preservando a natureza química do adsorvato (RUTHVEN, 1984; ATKINS, 2006).

Já a quimissorção caracteriza-se por interações fortes, ocorrendo transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando na formação de ligações químicas e por isso, o calor de adsorção é alto, da mesma ordem do calor de reação (RUTHVEN, 1984; ATKINS, 2006). Na Tabela 3 apresentam-se, resumidamente, os principais parâmetros que diferenciam a fisissorção da quimissorção.

Tabela 3 - Parâmetros da Adsorção Física e Adsorção Química

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de adsorção	Não ocorre transferência de elétrons	Transferência de elétrons com formação de ligação química
Entalpia de adsorção	Baixo (10 a 40 kJ/mol)	Alto (40 a 400 kJ/mol)
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Natureza da fase adsorvida	Geralmente multicamadas	Somente monocamadas
Faixa de temperatura	Significante a temperaturas baixas	Significante em uma ampla faixa de temperatura
Reversibilidade	Rápida e reversível	Lenta e irreversível

Fonte: Adaptado de RUTHVEN (1984).

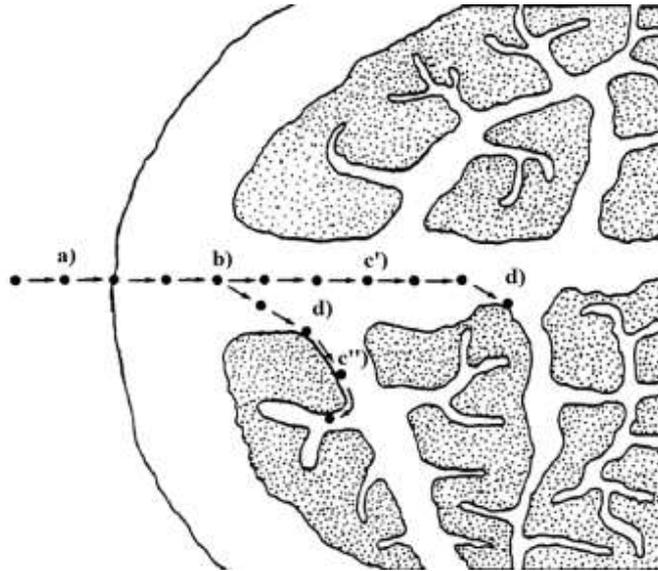
2.2.1 Cinética de Adsorção

Segundo Plazinski *et al.* (2009) e Weber e Smith (1986), a velocidade em que ocorre uma adsorção depende da velocidade relativa entre as etapas de migração do adsorvato da fase fluida para o sítio ativo do adsorvente.

- a) Transporte no seio da solução: Ocorre a difusão do adsorvato do fluido para a camada limite existente próxima à superfície externa do adsorvente;
- b) Transporte por difusão através da camada limite: Ocorre a difusão externa do adsorvato através da camada limite para os poros internos do adsorvente;
- c) Transporte entre os poros da partícula: Ocorre difusão do adsorvato no líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície dos poros;
- d) Adsorção: O adsorvato liga-se a um sítio disponível do adsorvente.

Geralmente, as etapas de transporte no seio da solução e a adsorção nos sítios ativos, são etapas rápidas e por isso não são consideradas limitantes do processo. Já as etapas de difusão externa e difusão intrapartícula, são etapas lentas, sendo as etapas limitantes da cinética de adsorção (DUDAMEL *et al.*, 2010). As etapas descritas acima podem ser visualizadas na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismos de adsorção



Fonte: Adaptado de Weber e Smith (1986)

Nota: c') difusão porosa; c'') difusão superficial.

De acordo com Coulson (2002) a capacidade de adsorção, avaliada na cinética, envolve três fatores principais: a concentração inicial do adsorvato na solução, a concentração do adsorvato no adsorvente e a temperatura do sistema. Mas outros fatores como pH da solução, solubilidade do adsorvato e a velocidade de agitação também podem influenciar na capacidade de adsorção do sistema (HAGHSERESHT *et al.*, 2002).

O estudo da cinética de adsorção é essencial para determinação do tempo de contato, entre adsorvato e adsorvente, necessário para alcançar o equilíbrio. A partir dessa influência do tempo é possível prever informações sobre os possíveis mecanismos do processo (PLAZINSKI *et al.*, 2009). A influência do tempo de contato sobre a quantidade adsorvida, pode ser determinada calculando-se a massa de adsorvato retida no adsorvente por unidade de massa de adsorvente, q_t (mg g^{-1}), por meio da Equação 2.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

Em que, m (g) é uma massa conhecida do adsorvente, V (mL) é o volume de solução de soluto com uma concentração inicial C_0 (mg L^{-1}) sob agitação durante um tempo de contato e uma dada temperatura pré-determinados e C_t (mg L^{-1}) é a concentração final de soluto na solução após o processo adsortivo.

Diferentes modelos cinéticos foram estudados para ajustar os dados experimentais do processo de adsorção com relação ao tempo, permitindo assim verificar qual o mecanismo de transferência de massa limitante em cada processo de adsorção. Dentre os diferentes modelos, os de maior destaque são a cinética de pseudo-primeira ordem e a cinética de pseudo-segunda ordem.

2.2.1.1 Modelo Cinético de pseudo-primeira ordem

Em 1898, Lagergren apresentou na literatura o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, um dos modelos pioneiros para descrever a cinética de adsorção em sistema sólido-líquido com base na capacidade de adsorção (HO, 2004). Esse modelo considera que a cada sítio ativo do adsorvente pode ser atribuído apenas uma molécula do adsorvato, conseqüentemente a taxa de adsorção será proporcional a quantidade de sítios ativos livres (LOGNATHAN *et al.*, 2014). O modelo de Lagergren, em sua forma diferencial, é dado a partir da Equação 3,

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_{eq} - q_t) \quad (3)$$

em que, K_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_{eq} é a massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) e q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida (mg g^{-1}) em um tempo t (min). Utilizando na equação 3 o método de integração da separação de variáveis, nas condições $q_t(0) = 0$ e $q_t(t) = q_t$, obtém-se:

$$q_t = q_{eq}(1 - e^{-K_1 t}) \quad (4)$$

2.2.1.2 Modelo Cinético de pseudo-segunda ordem

Diferentemente do modelo proposto por Lagergren, o modelo de pseudo-segunda ordem é baseado nas interações químicas entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente, ou seja, a cinética da adsorção é controlada pelo mecanismo de quimissorção (Srivastava *et al.*, 2008). O modelo cinético, em sua forma diferencial, é representado pela equação 5,

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (5)$$

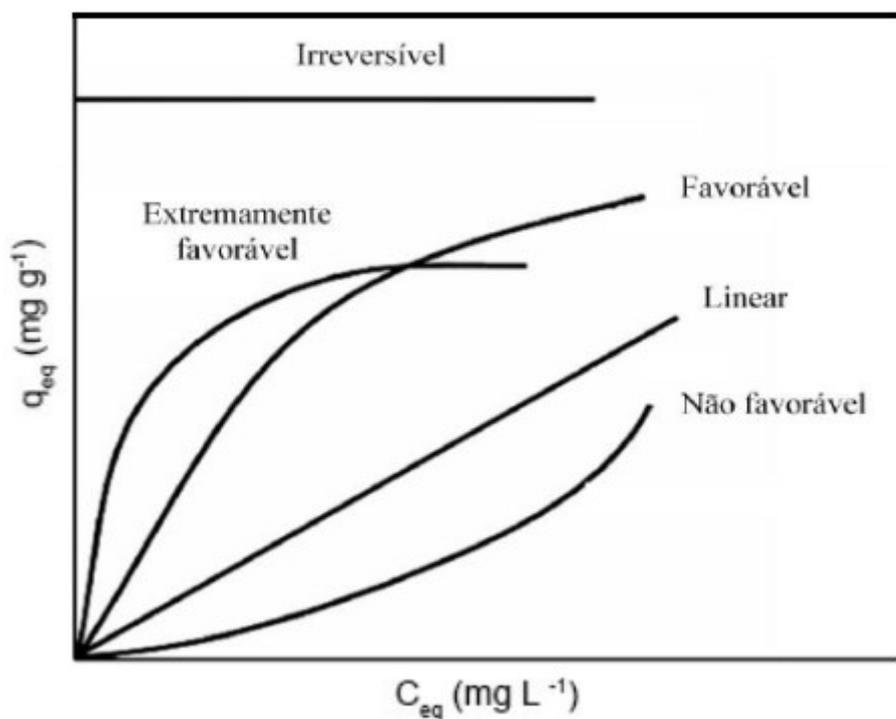
em que, K_2 é a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Integrando nas mesmas condições do modelo anterior, tem-se:

$$q_t = \frac{q_{eq}^2 K_2 t}{(q_{eq} K_2 t + 1)} \quad (6)$$

2.2.2 Isotermas de Adsorção

O estudo das isotermas de adsorção tem como objetivo estabelecer uma relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração da fase sólida, a uma dada temperatura (DABROWSKI, 2001). As isotermas de adsorção podem apresentar-se de variadas formas, fornecendo informações acerca do mecanismo de adsorção e da viabilidade do processo adsorativo (MCCABE *et al.*, 2000). As formas mais comuns de isotermas estão representadas na Figura 5.

Figura 5 - Tipos de Isotermas de adsorção



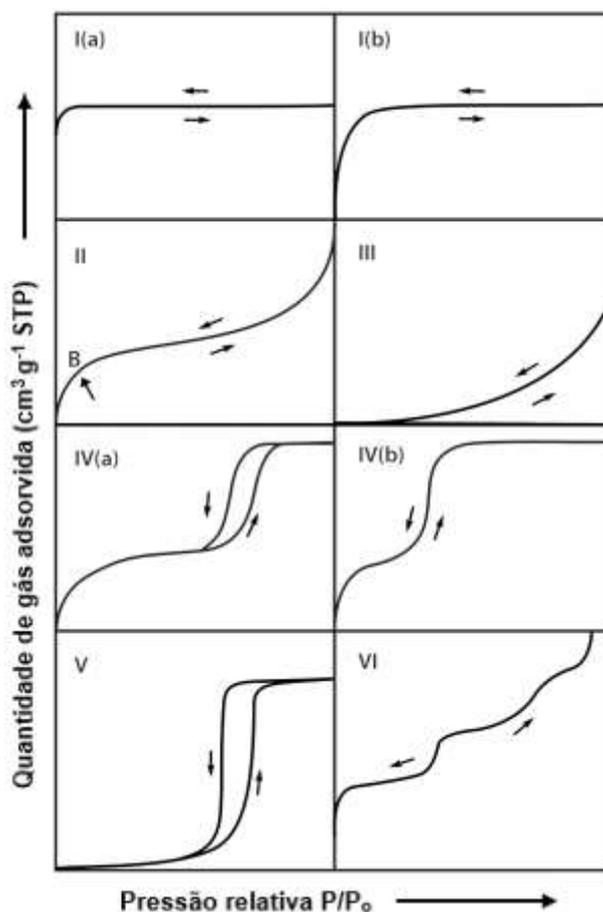
Fonte: Adaptado McCabe *et al.* (2000)

A forma das curvas de equilíbrio apresentadas na Figura 5 traduzem informações relevantes sobre o processo de adsorção. A isoterma linear indica que há uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de adsorvato retida e a concentração de adsorvato na solução. Tanto a isoterma favorável quanto a extremamente favorável

indicam que mesmo para baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na solução consegue-se uma capacidade de remoção relativamente alta. A isoterma não favorável apresenta comportamento oposto, sendo necessário altas concentrações de adsorvato na solução para que a capacidade de adsorção seja satisfatória. Por fim, a isoterma irreversível é um caso limite, em que a capacidade de adsorção independe da concentração do adsorvato na solução (MCCABE *et al.*, 2000).

Em um equilíbrio gás-sólido, as isotermas podem ser enquadradas em seis grandes tipos, propostos originalmente por Brunauer, Emmett e Teller (1938) e atualizadas pela IUPAC em 2015 (THOMMES *et al.*, 2015), as isotermas são baseadas na fisissorção e dessorção de N₂. As isotermas de BET relacionam a quantidade de gás adsorvida e dessorvida por um adsorvente em função da pressão relativa do gás, e a partir delas é possível obter informações acerca das propriedades dos poros dos adsorventes. O formato das isotermas de BET está representado na Figura 6.

Figura 6 - Tipos de Isotermas de Adsorção proposto por BET (1938)



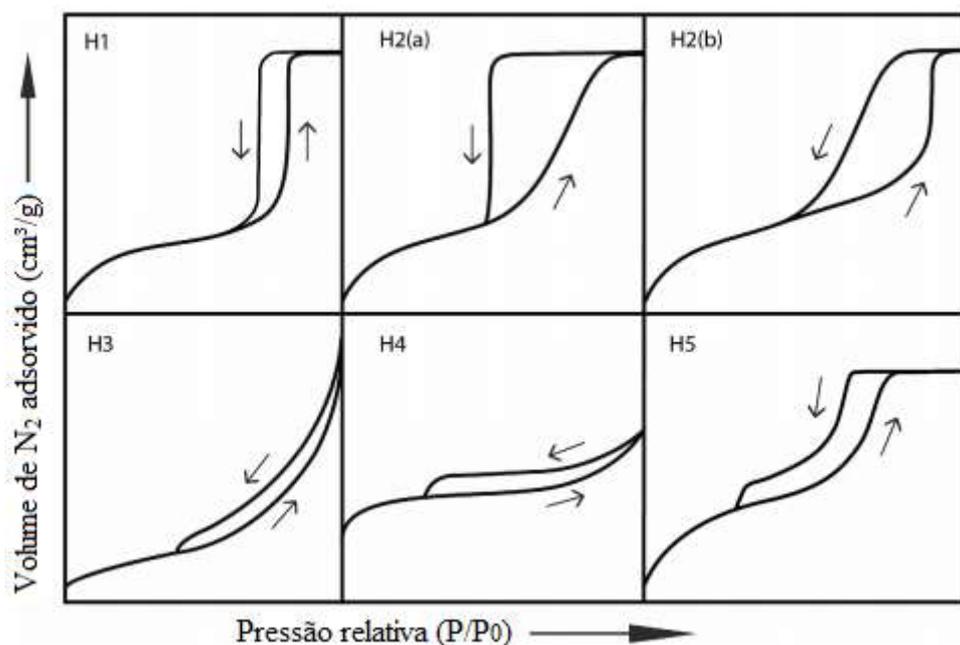
Fonte: THOMMES *et al.*, 2015.

As isotermas de tipo I descrevem o processo de adsorção em adsorventes microporosos com pouca área superficial externa, sendo que a isoterma de tipo I(a) indica que os microporos são estreitos e a de tipo I(b) indica uma distribuição de microporos a mesoporos estreitos. Em ambas as isotermas de tipo I, as partes praticamente constantes indicam que ocorre saturação dos poros do adsorvente. As isotermas de tipo II e III são características de sólidos não-porosos ou macroporosos. Na isoterma de tipo II ocorre uma transição da adsorção em monocamada para adsorção em multicamadas, enquanto na isoterma de tipo III não é identificada a formação de monocamada (THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas de tipo IV indicam que o processo adsorptivo ocorre em adsorventes mesoporosos, apresentando comportamento inicial similar à isoterma de tipo II seguido pelo fenômeno de condensação de poros. Na isoterma de tipo IV(a) a condensação capilar é acompanhada por histerese, enquanto a isoterma de tipo IV(b) é completamente reversível por ocorrer em adsorventes com mesoporos de menor largura. A isoterma de tipo V apresenta formato similar à de tipo III quando em baixa pressão relativa, devido às interações adsorvente-adsorvato serem relativamente fracas. Esse tipo de isoterma é característico de processos de adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos micro e mesoporosos. Por fim, a isoterma do tipo VI é característica de uma adsorção camada a camada em um sólido não poroso e altamente uniforme (THOMMES *et al.*, 2015).

As histereses apresentadas nas isotermas de tipo IV(a) e de tipo V são decorrentes da não reversibilidade dos processos de adsorção e dessorção. Segundo classificação mais recente da IUPAC seis formas de histereses, mostradas na Figura 7, estão associadas a características da estrutura porosa e ao mecanismo de adsorção.

Figura 7 - Tipos de histereses de adsorção



Fonte: THOMMES *et al.*, 2015.

A histerese de tipo H1 é praticamente vertical e paralela e está associada a adsorventes com uma faixa de distribuição uniforme de mesoporos. As histereses de tipo H2 são dadas por estruturas de poros mais complexas, na histerese H2(a) o ramo de dessorção é quase vertical, indicando o bloqueio dos poros que apresentam corpo largo e gargalo estreito, já na histerese H2(b) o bloqueio é reduzido indicando a presença de poros com gargalo mais largo. O tipo H3 está associado a aglomerados de partículas em forma de placas paralelas, resultando em poros semelhantes a fendas. O tipo H4 indica a presença de microporos além de mesoporos, verifica-se que a adsorção é mais forte a baixa pressão relativa devido ao enchimento dos microporos. O tipo H5 é o menos comum e está associado a materiais adsorventes contendo mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (THOMMES, 2015; WANG *et al.*, 2013).

A adsorção de um composto em um adsorvente é avaliada quantitativamente por meio das isotermas. Quando o adsorvente entra em contato com uma determinada quantidade de fase fluida, a concentração de adsorvato na solução decresce com o tempo até que se estabeleça o equilíbrio, cessando o processo de adsorção. Nesse estágio, como a concentração de adsorvato (C_{eq} em $mg L^{-1}$) na fase fluida é constante, diz-se que o sistema atingiu o equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_{eq} em $mg g^{-1}$) é determinada (COONEY, 1999). Em experimentos do tipo batelada, a capacidade de adsorção é dada pela Equação 7.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (7)$$

As isotermas de adsorção podem ser descritas por modelos matemáticos, alguns baseados em modelos físicos simplificados de adsorção e dessorção e outros empíricos que apenas correlacionam os dados experimentais (SUZUKI, 1990). Os modelos de Langmuir e de Freundlich têm se mostrados eficientes em pesquisas das mais diversas áreas e por isso são os mais utilizados para descrever o processo de adsorção.

2.2.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir é considerado o modelo teórico mais simples para ajustar dados de uma adsorção em monocamada. Esse modelo assume que a adsorção é uniforme, ou seja, os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes, que cada sítio retém apenas uma molécula de adsorvato e que não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (RUTHVEN, 1984). A Equação 8 representa matematicamente a isoterma de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (8)$$

O parâmetro q_{max} ($mg\ g^{-1}$) representa a capacidade máxima de adsorção e K_L ($L\ mg^{-1}$) é um parâmetro de interação entre o adsorvato e o adsorvente.

2.2.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e que a superfície do sólido adsorvente é heterogênea (FREUNDLICH, 1906). Um problema do modelo é o fato de não conseguir prever a saturação do adsorvente, pois quando a concentração da solução no equilíbrio (C_{eq}) tende ao infinito, a capacidade de adsorção (q_{eq}) também tende ao infinito. Assim, quando os dados experimentais apresentam C_{eq} elevados o modelo não apresenta um bom ajuste (SUZUKI, 1990). A Equação 9 descreve o modelo.

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (9)$$

em que, $K_f [(mg\ g^{-1}) (L\ mg^{-1})^{1/n}]$ é a constante que indica a capacidade de adsorção e $1/n$ é o parâmetro relacionado à intensidade de adsorção, a qual é influenciada pela distribuição dos sítios ativos do sólido adsorvente. Segundo Delle-Site (2001) o

parâmetro $1/n$ quando pequeno (menor que 1) reflete que a interação entre adsorvato e adsorvente é forte e a adsorção é considerada favorável, já quando o valor de $1/n$ é maior que 1 o adsorvente tem maior interação com o solvente do que com o adsorvato, resultando em um processo de adsorção não-favorável.

2.3 Carvão Ativado

Os adsorventes são materiais sólidos que possuem grande volume de poros e elevada área superficial que possibilitam a sua aplicação em processos adsorptivos (RUTHVEN, 1984). Diversos materiais são utilizados como adsorventes, destacando-se as zeólitas, resinas trocadoras, alumina ativada e carvão ativado. Dentre todos os tipos de adsorventes, o carvão ativado tem sido o mais empregado em processos de adsorção com o objetivo de remover impurezas e contaminantes presentes nos mais diversos fluidos (DELGADO, 2019; KAMEDA, 2020; IRURETAGOYENA, 2020).

Segundo Claudino (2003) os carvões ativados são materiais carbonosos porosos, de formato microcristalino e que apresentam porosidade interna comparável a uma extensa rede de túneis que se ramificam em canais menores. De acordo com Ruthven (1984), a superfície do carvão ativado é essencialmente apolar, embora possa apresentar uma pequena polaridade devido a sua oxidação e por isso tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos.

O carvão é obtido a partir da carbonização de materiais com elevado teor de carbono como ossos de animais, madeira, casca de coco, resíduos de petróleo, resíduos agroindustriais e polímeros sintéticos.

A ativação do carvão é necessária para desenvolver a porosidade e área superficial e pode ocorrer por método físico ou químico. Na ativação química, utilizam-se agentes químicos tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico e hidróxido de sódio. Já na ativação física, realiza-se uma gaseificação parcial com CO_2 e vapor à temperaturas na faixa de $700^\circ\text{-}1000^\circ\text{C}$ (YANG, 2003).

As condições de carbonização e ativação dos materiais precursores do carvão ativado são de extrema importância para determinar a área superficial específica e o tamanho dos poros (RUTHVEN, 1984). Na Tabela 4 é apresentada a classificação dos poros em função do diâmetro.

Tabela 4 - Classificação dos poros de um carvão ativado

Tipo de Poro	Diâmetro (nm)	Área Superficial (m² g⁻¹)
Microporos	< 2	100 – 1000
Mesoporos	2 – 50	10 – 100
Macroporos	> 50	0,5 – 2,0

Fonte: Adaptado de Ruthven (1995).

Os macroporos atuam basicamente como dutos de transporte, possibilitando a difusão intramolecular das partículas de adsorvato até os poros mais internos. Como a área superficial específica dos macroporos é mínima, considera-se que esses poros não influenciam diretamente na capacidade de adsorção (DO, 2008). Os mesoporos além de possibilitarem a difusão do adsorvato para o interior dos microporos, também contribuem para a capacidade adsortiva, principalmente nos casos em que o adsorvato apresenta grandes dimensões. Já os microporos são responsáveis por 90 a 95% da área superficial específica, contribuindo predominantemente para a capacidade adsortiva (DO, 2008; CENDOFANTI, 2005).

2.4 Adsorção de Compostos Nitrogenados

A remoção de compostos nitrogenados utilizando a adsorção como processo alternativo tem sido objeto de estudo de alguns pesquisadores. Em geral, os trabalhos abordam a adsorção desses compostos em misturas contendo contaminantes sulfurados, principalmente em diesel, gasolina e gasóleo.

Wen *et al.* (2010) realizaram um estudo de equilíbrio, cinético e termodinâmico sobre a adsorção de compostos nitrogenados e sulfurados por carvão ativado utilizando solução de diesel modelo e óleo de xisto. A investigação apontou que a adsorção de compostos de nitrogênio foi favorecida em ambas as soluções e que comparando os compostos nitrogenados, os compostos básicos apresentaram uma taxa de remoção maior que os compostos não-básicos, devido às forças atrativas resultantes dos pares elétrons livres.

Li *et al.* (2011) estudaram a capacidade de adsorção de compostos nitrogenados utilizando soluções sintéticas de indol e quinolina em doze carvões ativados. Os autores verificaram que as propriedades físicas dos adsorventes não eram o principal fator para a remoção e que as características superficiais ácidas do carvão ativado, em especial a

presença de grupos de ácido carboxílico, influenciou altamente a adsorção de compostos nitrogenados básicos e neutros.

Arcibar-Orozco e Rangel-Mendez (2013) estudaram a remoção de indolina e quinolina em uma solução modelo de diesel, utilizando decano e hexadecano como solvente e os compostos sulfurados, dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Os autores observaram que o carvão ativado modificado com Fe, foi mais seletivo para compostos nitrogenados do que para os sulfurados, pois os compostos nitrogenados tem probabilidade maior de formar ligações de hidrogênio com a superfície dos oxidróxidos de ferro.

Silva et al. (2014) estudaram a capacidade de adsorção de compostos nitrogenados e sulfurados presentes em combustível modelo e em amostra de diesel de uma refinaria brasileira utilizando sílica, alumina e sílica-alumina comerciais e os resultados demonstraram que a sílica-alumina comercial foi mais eficiente na remoção de compostos nitrogenados, devido à maior quantidade de sítios ácidos de Bronsted.

Zarker et al. (2018) utilizaram uma estrutura metal-orgânica altamente porosa (MOF) modificada com nucleobase adenina e posteriormente protonada, p-Ade-MIL-101, para a remoção adsortiva de compostos nitrogenados básicos e neutros de um combustível modelo. Os resultados mostraram que o MOF apresenta um desempenho de adsorção competitivo com o de outros adsorventes e que as interações ácido-base foram consideradas responsáveis pela adsorção do composto nitrogenado básico.

Ferreira *et al.* (2019) estudaram a adsorção de quinolina solubilizada em tolueno em carvões ativados comerciais de casca de coco de babaçu e de dendê, nas formas originais e tratados quimicamente. Os resultados obtidos mostraram que o carvão de dendê tratado com ácido sulfúrico apresentou a maior capacidade de remoção de quinolina, porém na remoção de nitrogenados de amostra de resíduo de vácuo, os adsorventes utilizados não foram efetivos (FERREIRA, 2017).

Até o presente momento não foi encontrado nenhum trabalho que estudou o processo de adsorção de compostos nitrogenados básicos utilizando amostra de petróleo bruto. Sendo assim, a inovação deste trabalho está na utilização deste adsorvato para o estudo da eficiência na remoção dos nitrogenados presentes no petróleo e alguns derivados, como uma alternativa preliminar aos processos de remoção presentes na indústria petroquímica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Reagentes

Durante o desenvolvimento do projeto foi utilizado como adsorvente o carvão ativado da casca do coco de dendê (*Elaies guineenses*) cedido pela empresa Bahiacarbon Agroindustrial. Para os ensaios de adsorção foram preparadas soluções sintéticas de destilado de petróleo contendo tolueno como solvente e indolina (99%), adquiridos respectivamente da Synth e Sigma-Aldrich. Para o tratamento químico do carvão ativado de casca de dendê em meio ácido foram utilizados ácido sulfúrico e ácido nítrico qualidade P.A. adquiridos da Synth.

Foram utilizadas amostras reais de petróleo bruto, resíduo de vácuo, diesel S-10 e diesel S-500. As amostras de diesel foram adquiridas diretamente de um posto de combustível e as amostras de petróleo bruto e resíduo de vácuo foram fornecidas por uma indústria petroquímica.

3.2 Métodos

3.2.1 Alteração da Polaridade do Adsorvente

Visando aumentar a especificidade adsortiva de compostos nitrogenados no carvão ativado, este último foi submetido a um tratamento químico em meio ácido concentrado, de acordo com a metodologia descrita por Gomes et al. (2010). Esse método consistiu em adicionar 200 mL de uma solução 5 mol L⁻¹ de HNO₃ em 10 g do carvão ativado ou seguir o mesmo procedimento para uma solução 5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Dessa forma, as amostras foram colocadas em um shaker rotativo e mantidas sob agitação de 120 rpm por 3 horas. Posteriormente, as amostras foram lavadas com água destilada, até pH 4,0, para remover o excesso de ácido e então secas em estufa à 110°C por 24 horas. O carvão ativado bruto de casca de dendê foi denominado como CDB e seus correlatos tratados com HNO₃ e H₂SO₄ foram respectivamente denominados como CDAN e CDAS.

Após o tratamento, todos os carvões foram peneirados. Para tal, utilizou-se peneiras padronizadas quanto a abertura das malhas, variando de 30 a 270 mesh.

3.2.2 Ensaios preliminares de Adsorção

Inicialmente foram realizados ensaios de adsorção em batelada com os diferentes tipos de carvão ativado (CDB, CDAN e CDAS) com o objetivo de determinar o mais eficiente dentre os testados. O procedimento consistiu em adicionar 2,0 g de cada carvão ativado em frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo 30 mL de solução de indolina (~3000 mg L⁻¹) solubilizada em tolueno. Dessa maneira, os frascos contendo as misturas foram mantidos sob agitação em shaker rotativo por um período de 24 horas, a 130 rpm e 30°C.

Em seguida, a solução de indolina foi separada do adsorvente por filtração em pressões negativas. Tanto a concentração da indolina, como dos nitrogenados presentes nas frações de petróleo foram determinadas por titulação potenciométrica, segundo método UOP 269-10, utilizado para quantificar nitrogenados básicos em destilados de petróleo. A porcentagem de remoção de compostos nitrogenados é dada pela equação 11.

$$REM (\%) = 100 \left(1 - \frac{c}{c_0} \right) \quad (11)$$

3.2.4 Cinética de Adsorção

Para o adsorvente de melhor eficiência, os dados da cinética de adsorção e o tempo de equilíbrio foram obtidos para três concentrações iniciais: 500, 2000 e 5000 mg L⁻¹. Foram preparadas inúmeras amostras em frascos Erlenmeyer de 125 mL cada uma contendo 1,0 g do melhor adsorvente e 50 mL de solução de indolina nas concentrações iniciais citadas anteriormente. As amostras foram colocadas em shaker rotativo a 130 rpm e 30°C e retiradas do mesmo em tempos pré-determinados, na faixa de 3 min a 24 horas.

A cada retirada de amostra, a solução era imediatamente separada do carvão ativado por meio de filtração para posterior quantificação. Os dados cinéticos obtidos foram ajustados aos modelos propostos na seção 2.2.1. A avaliação do ajuste dos modelos aos dados experimentais foi realizado por meio do coeficiente de correlação (r²).

3.2.5 Isotermas de Adsorção

Os ensaios de equilíbrio foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo 1,0 g do melhor adsorvente e 50 mL de solução de indolina em tolueno em 12 diferentes concentrações iniciais entre 500 e 10000 mg L⁻¹. Os frascos foram colocados em shaker rotativo sob as mesmas condições dos experimentos da cinética de adsorção e retirados nos tempos de equilíbrio encontrados na etapa anterior. Por fim, as amostras

foram filtradas e a concentração da solução sintética determinada por titulação potenciométrica. Os dados de equilíbrio obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, com o intuito de se obter os parâmetros dos modelos propostos.

3.2.6 Ensaios de Competição

Os ensaios de competição foram realizados em frascos Erlenmeyer de 125 mL contendo 2,0 g de cada carvão ativado anteriormente testado no ensaio preliminar e 30 mL da mistura de dois compostos nitrogenados básicos, indolina e quinolina, solubilizados em tolueno e nas seguintes proporções: 75% indolina e 25% quinolina; 50% indolina e 50% quinolina; 25% indolina e 75% quinolina. A concentração de compostos nitrogenados utilizada em cada ensaio foi de 3000 mg L⁻¹ e as condições experimentais foram iguais às dos ensaios preliminares. A concentração dos nitrogenados básicos totais, na fase líquida, foi determinada por titulação potenciométrica segundo o método UOP 269-10 e a porcentagem de remoção foi determinada pela Equação 11.

3.2.7 Planejamento Fatorial

Com o objetivo de se aproximar mais ao sistema real, o adsorvente que apresentou o melhor resultado nos ensaios preliminares e de competição com as soluções sintéticas foi utilizado para o estudo da eficiência do processo de adsorção de compostos nitrogenados básicos presentes em amostra de petróleo bruto. Os testes foram realizados em sistema batelada com duração de 24 horas cada. Como já citado anteriormente, a porcentagem mássica (% m/m) de nitrogenados básicos totais presentes na amostra de petróleo, antes e depois da adsorção, foi determinada por titulação potenciométrica segundo o método UOP 269-10.

A Tabela 5 apresenta a matriz experimental segundo um planejamento composto central com fator de ortogonalidade de 1,41, 6 pontos axiais e 4 réplicas no ponto central. Os fatores de controle escolhidos para serem considerados nas análises estatísticas foram: a temperatura (°C), a rotação (rpm) e a massa de adsorvente (g); e como variável de resposta foi adotado a porcentagem de remoção, calculada pela equação 11. As superfícies de resposta do planejamento fatorial realizado foram geradas a partir dos valores da variável de resposta em função dos fatores de controle, utilizando um programa estatístico.

Tabela 5 - Condições adotadas no Planejamento Composto Central, nas escalas codificada e original

Teste	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Massa (g)
1	(-1) 30	(-1) 90	(-1) 0,500
2	(-1) 30	(-1) 90	(1) 1,000
3	(-1) 30	(1) 140	(-1) 0,500
4	(-1) 30	(1) 140	(1) 1,000
5	(1) 50	(-1) 90	(-1) 0,500
6	(1) 50	(-1) 90	(1) 1,000
7	(1) 50	(1) 140	(-1) 0,500
8	(1) 50	(1) 140	(1) 1,000
9	(-1,41) 26	(0) 115	(0) 0,750
10	(1,41) 54	(0) 115	(0) 0,750
11	(0) 40	(-1,41) 80	(0) 0,750
12	(0) 40	(1,41) 150	(0) 0,750
13	(0) 40	(0) 115	(-1,41) 0,396
14	(0) 40	(0) 115	(1,41) 1,104
15	(0) 40	(0) 115	(0) 0,750
16	(0) 40	(0) 115	(0) 0,750
17	(0) 40	(0) 115	(0) 0,750
18	(0) 40	(0) 115	(0) 0,750

Os intervalos de cada variável independente foram configurados de acordo com alguns critérios. A temperatura variou de 26 a 54°C, na qual a temperatura inferior foi considerada uma temperatura ligeiramente inferior à utilizada nos testes preliminares e a temperatura superior o valor máximo suportado pelo equipamento shaker rotativo. A rotação variou de 80 a 150 rpm, sendo que o limite inferior foi selecionado por ser a rotação mínima necessária para manter homogêneo o sistema sólido-líquido, já o limite superior também foi considerado respeitando o limite técnico imposto pelo equipamento.

3.2.8 Otimização

A partir dos resultados obtidos no planejamento composto central, foi realizada a otimização de modo a maximizar a remoção de compostos nitrogenados básicos presentes no petróleo via processo de adsorção. O problema de otimização foi uni-objetivo,

adotando a maximização da porcentagem de remoção como função objetivo. A metodologia de resolução baseou-se no uso combinado do algoritmo de evolução diferencial e da equação de regressão obtida na execução dos ensaios do planejamento composto central. O código foi implementado no software Matlab 15 e baseou-se no algoritmo implementado por Silva et al. (2012). Os parâmetros utilizados no algoritmo da evolução diferencial foram:

- Tamanho da população (N): 50 indivíduos;
- Taxa de perturbação (F): 0,8;
- Probabilidade de cruzamento (Cr): 0,8;
- Critério de parada: atingir o número de gerações (250).

Além do experimento realizado com o petróleo sob as condições ótimas, estas também foram empregadas nos experimentos de adsorção de amostras de resíduo de vácuo, diesel S-10 e diesel S-500. Para as amostras de diesel foi necessário a adição de compostos nitrogenados básicos, indolina e quinolina, em igual proporção, devido à baixa concentração dos mesmos na amostra comercial o que impossibilitaria a utilização da técnica de titulação potenciométrica para a quantificação.

3.2.9 Análise termogravimétrica (TG)

O comportamento térmico do carvão ativado antes e depois do processo de adsorção de compostos nitrogenados presentes no petróleo foi observado por análise termogravimétrica (TG). A análise mede as mudanças de massa em um material em função da temperatura, sob atmosfera controlada. As curvas termogravimétricas foram obtidas utilizando o analisador térmico DTG 60/60H da Shimadzu instalado na Central de Análises Multiusuários, IQ-UFG. Foi utilizada uma faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob ar sintético.

3.2.10 Análise de espectrometria de massas

Aproximadamente 300 µL de cada amostra de combustível foram solubilizadas em 1 mL de tolueno, em que 200 µL foram coletados e diluídos em uma mistura de MeOH/Tol (50/50) basificada com hidróxido de amônio a 0,2%. As amostras foram analisadas no Thermo Scientific Orbitrap Q-Exactive (Bermem, Alemanha) instalado no Laboratório de cromatografia e espectrometria de massa (LaCEM), IQ, UFG. Utilizou-se a fonte comercial de eletropulverização e as condições de análise foram as seguintes:

tensão de pulverização: 3 kV; faixa de massa: 100 a 800 m/z); gás de banho: 0; Lente S: 50; temperatura capilar: 275° C. Os espectros obtidos foram processados no software Composer ® (Sierra Analytics, Pasadena, CA, EUA) versão 1.0.6 (2013) e para simplificar a interpretação dos dados, foram construídos os gráficos de distribuição de classes, DBE (do inglês *Double Bond Equivalent*) e de número de carbonos.

3.3 Caracterização dos Adsorventes

A caracterização dos adsorventes utilizados neste trabalho, tanto química como física, foi realizada em um trabalho anterior do grupo e os resultados obtidos no estudo de Ferreira *et al.* (2019) são apresentados a seguir.

Ferreira *et al.* (2019) apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos três carvões em estudo. Na Figura 8 são apresentadas as isotermas e na Tabela 6 são apresentadas as propriedades texturais dos adsorventes.

Figura 8 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂ para os adsorventes (Ferreira *et al.*, 2019)

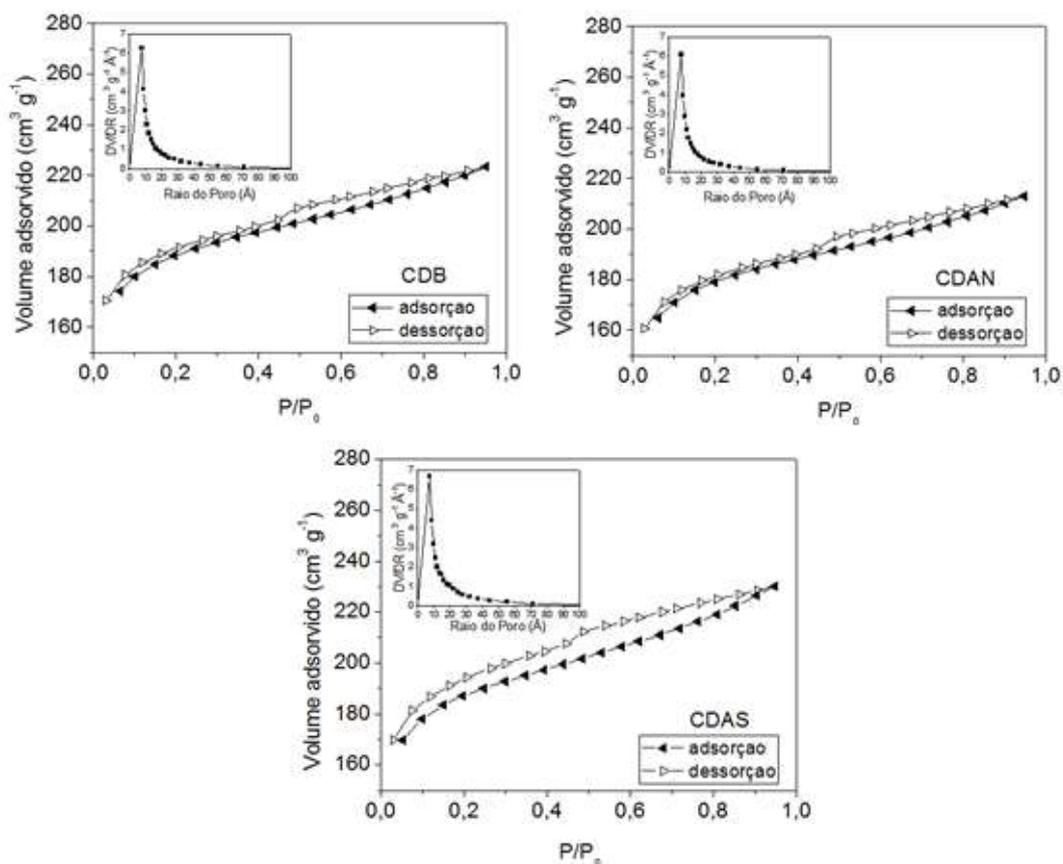


Tabela 6 - Área superficial, volume e diâmetro de poros dos adsorventes

Adsorvente	Área total de poros ^(a) (m ² g ⁻¹)	Área de microporos ^(b) (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros ^(c) (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros ^(d) (Å)
CDB	513,2	385,9	0,3130	37,8
CDAN	469,9	346,9	0,3020	37,7
CDAS	492,9	365,8	0,3127	37,4

^(a) área superficial calculada utilizando o método BET

^(b) área de microporos calculados utilizando o modelo t-method

^(c) calculado em p/p₀ = 0,95

^(d) diâmetro de poros calculado utilizando o método BJH

Fonte: Ferreira *et al.*, 2019

A partir das isotermas mostradas na Figura 8, é possível verificar que as amostras de adsorventes CDB, CDAN e CDAS apresentaram isotermas do tipo IV(a), que são características de adsorventes mesoporosos, com ciclo de histerese do tipo H4, indicando uma distribuição de poros estreita do tipo fenda e a presença de microporos (THOMMES *et al.*, 2015). Observa-se ainda que o tratamento ácido realizado na superfície do carvão ativado da casca de dendê, para a criação e modificação de grupos funcionais, não ocasionou em mudanças significativas no formato das isotermas e no perfil das curvas de histerese. Analisando os resultados de distribuição de tamanho de poros dos carvões, observa-se uma alta incidência com diâmetro entre 20 e 40 Å.

Já na Tabela 6 é possível verificar que ambos os carvões ativados apresentam uma elevada área superficial e um vasto volume de poros, parâmetros importantes para caracterizar um adsorvente como promissor para adsorção. Como já era esperado, a área total de poros e de microporos dos carvões tratados em meio ácido foram menores do que o observado para o carvão sem tratamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teste Inicial em Adsorção

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos nos experimentos preliminares de adsorção em batelada para a indolina utilizando os diferentes adsorventes, bruto e tratados quimicamente. A porcentagem de remoção da indolina foi calculada de acordo com a Equação 11 e os resultados obtidos são a média de duas repetições do experimento sob as mesmas condições.

Tabela 7 - Teste inicial com os carvões ativados da casca do coco de dendê. A concentração inicial do contaminante (C_0 em mg L^{-1}) corresponde a $3082,67 \pm 13,85$

Adsorventes	C_{eq} (mg L^{-1})	% Remoção
CDB	$636,73 \pm 15,91$	79,34
CDAN	$93,22 \pm 18,24$	96,98
CDAS	$63,23 \pm 18,24$	97,95

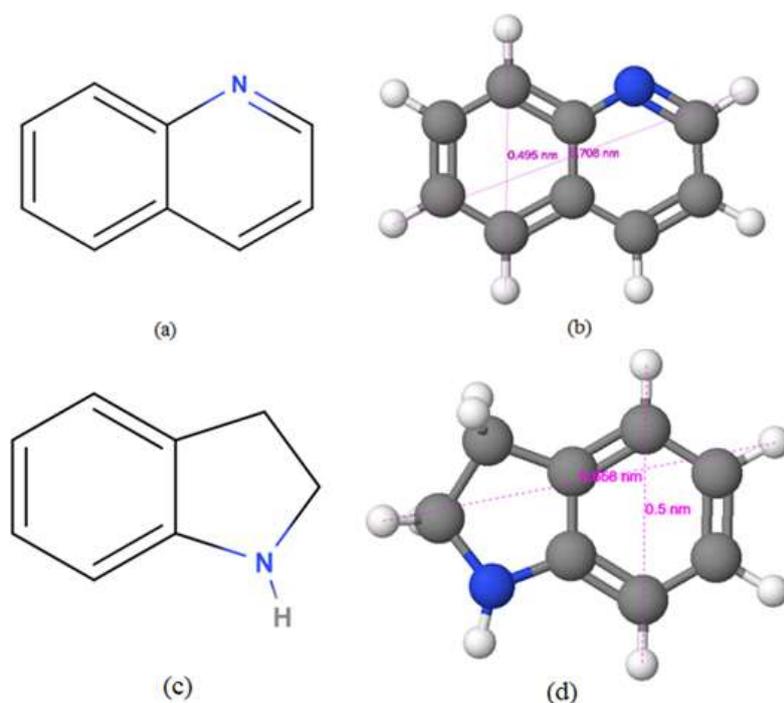
Analisando os dados da Tabela 7, nota-se que os tratamentos ácidos realizados no carvão ativado de casca de dendê resultaram em uma melhor eficiência na remoção da indolina presente na solução sintética quando comparados ao carvão sem tratamento. Segundo Ferreira et al. (2019) a maior capacidade de remoção de compostos nitrogenados básicos dos carvões ativados CDAN e CDAS frente ao carvão CDB, devem-se a maior atração eletrostática entre as moléculas de indolina e a superfície mais polarizada dos carvões tratados.

Uma análise apenas dos carvões ativados de dendê tratados, mostra que o carvão submetido ao tratamento com H_2SO_4 apresentou um resultado ligeiramente melhor comparado ao carvão submetido ao tratamento com solução concentrada de HNO_3 . Essa pequena diferença pode ser explicada pela maior força ácida apresentada pelo ácido sulfúrico ($\text{pK}_a = -3$) em relação ao ácido nítrico ($\text{pK}_a = -1,3$), resultando em uma superfície mais ácida do carvão, favorecendo a adsorção do composto nitrogenado básico. Assim, dentre os carvões testados o CDAS se mostrou o carvão mais eficiente na remoção de indolina no teste inicial de adsorção em batelada, sendo então o escolhido para utilização nos experimentos cinéticos e de equilíbrio.

Ferreira et al. (2019), também utilizando carvões ativados da casca de dendê, realizaram o estudo da adsorção de quinolina e obtiveram os seguintes resultados de

remoção da quinolina presente na solução: o carvão CDAS foi o mais efetivo, sendo capaz de remover 67,08%, já os carvões CDAN e CDB removeram 61,78% e 45,75%, respectivamente. Comparando a adsorção dos dois compostos nitrogenados, na adsorção de indolina consegue-se obter maiores valores de quantidades retidas nos adsorventes testados. De acordo com Arcibar-Orozco & Rangel-Mendez (2013) isso ocorre, pois a configuração sp^3 do nitrogênio da indolina permite a rotação da molécula, viabilizando mais interações polares entre o nitrogênio e a superfície do carvão, o que não ocorre com a quinolina, por se tratar de uma molécula planar devido à configuração sp^2 de seu nitrogênio. Para efeito de comparação, as moléculas de quinolina e indolina estão representadas na Figura 9. As dimensões das moléculas foram calculadas utilizando o software Molview versão 2.4.

Figura 9 - Estrutura planar da quinolina (a) e indolina (c). Estrutura tridimensional da quinolina (b) e indolina (d).



Pela estrutura tridimensional obtida no software, tem-se que a molécula de quinolina possui comprimento longitudinal de 7,08 Å e axial de 4,95 Å e a molécula de indolina possui comprimento longitudinal de 6,58 Å e axial de 5,00 Å.

Como o diâmetro médio dos poros da superfície dos carvões ativados, apresentados na Tabela 6, é maior do que o tamanho médio das moléculas de quinolina e indolina, Figura 9, pode-se deduzir que os carvões utilizados são favoráveis ao processo

de adsorção das moléculas de nitrogenados básicos em questão. Esta observação é importante, pois ambas espécies estão presentes nas frações de petróleo e estudos comparativos serão realizados ao longo deste trabalho.

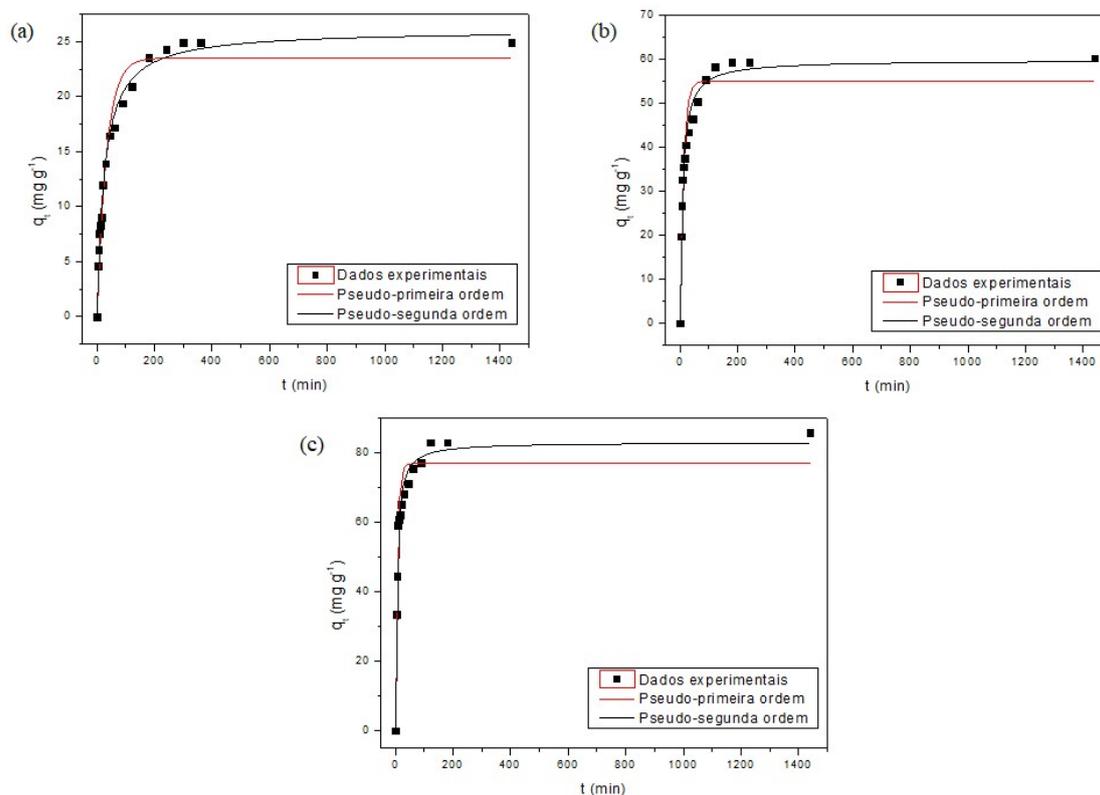
4.3 Cinética de Adsorção

O estudo cinético foi realizado com o objetivo de determinar o comportamento adsorvato-adsorvente e a eficiência do processo adsorativo em relação a indolina. Na Figura 10 são apresentados os dados cinéticos ajustados nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem na forma não linearizada, como descrito na seção 2.2.1, para as três concentrações de indolina estudadas (500, 2000 e 5000 mg L⁻¹) e utilizando CDAS como adsorvente.

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que a cinética de adsorção para os sistemas estudados é relativamente rápida. Nota-se que a taxa de adsorção cresce rapidamente nos primeiros 30 minutos, para as três concentrações de indolina estudadas, o que pode ser explicado pela elevada força motriz para a transferência de massa e a grande disponibilidade de sítios ativos vazios disponíveis para a adsorção.

A cinética de adsorção foi realizada em três diferentes concentrações de indolina na solução, de modo a observar a influência da concentração no tempo de equilíbrio. Para a concentração de 500 mg L⁻¹ o equilíbrio foi alcançado após 240 min de tempo de contato e para as concentrações de 2000 mg L⁻¹ e 5000 mg L⁻¹ estabeleceu-se o equilíbrio após 180 min e 120 min, respectivamente. A partir desses resultados, pode-se concluir que ocorreu uma diminuição no tempo de equilíbrio em função do aumento da concentração de contaminante, o que pode ser devido ao preenchimento mais rápido dos poros por parte das soluções mais concentradas de indolina, reduzindo a disponibilidade de superfícies de poros para a adsorção de mais contaminantes.

Figura 10 - Cinética de adsorção da indolina em CDAS, ajustadas aos modelos cinéticos para a concentração de: (a) 500 mg L⁻¹, (b) 2000 mg L⁻¹ e (c) 5000 mg L⁻¹



Os parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais são apresentados na Tabela 8.

A partir dos parâmetros cinéticos é possível observar que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para as três diferentes concentrações de indolina analisadas, apresentando os valores de r^2 mais próximos a 1,0 e também uma maior proximidade entre os valores de $q_{eq,cal}$ e $q_{eq,exp}$.

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais

Concentração inicial (mg L⁻¹)	q_{eq,exp} (mg L⁻¹)	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
500	24,90	q _{eq,cal} = 23,52 ± 0,68	q _{eq,cal} = 26,06 ± 0,46
		k ₁ = 0,0303 ± 0,0031 r ² = 0,95756	k ₂ = 0,0015 ± 0,0001 r ² = 0,98919
2000	59,28	q _{eq,cal} = 55,01 ± 1,86	q _{eq,cal} = 59,76 ± 1,12
		k ₁ = 0,0846 ± 0,0110 r ² = 0,91844	k ₂ = 0,0020 ± 0,0002 r ² = 0,9818
5000	82,99	q _{eq,cal} = 76,89 ± 2,14	q _{eq,cal} = 83,02 ± 1,32
		k ₁ = 0,1405 ± 0,0172 r ² = 0,93824	k ₂ = 0,0025 ± 0,0002 r ² = 0,98548

q_{eq} = mg g⁻¹, k₁ = min⁻¹, k₂ = g mg⁻¹ min⁻¹

Tian et al. (2019) realizaram a remoção de compostos nitrogenados por adsorção em zeólitas NaY e YY e obtiveram capacidades de adsorção de compostos nitrogenados em 12,20 e 12,37 mg g⁻¹, respectivamente. O volume de poros da zeólita NaY obtida pelos pesquisadores foi de 0,34 cm³ g⁻¹ enquanto que para a YY um volume de apenas 0,19 cm³ g⁻¹. Apesar da diferença no volume de poros, os valores de capacidade de adsorção de ambos os adsorventes foram próximos, fato atribuído pela maior quantidade de sítios ácidos de Bronsted presentes em YY, favorecendo a adsorção de nitrogenados básicos devido à interação ácido-base. O volume de poros do adsorvente CDAS do presente estudo é similar ao da zeólita NaY, 0,3127 cm³ g⁻¹ (Ferreira *et al.*, 2019), mas comparando ambos os processos adsorptivos, a capacidade de adsorção do carvão ativado funcionalizado quimicamente foi superior, o que pode ser explicado pela maior atração eletrostática entre as moléculas do contaminante e a elevada quantidade de grupos polares adsorvidos na superfície do CDAS.

Segundo Ho e McKay (1999) quando os dados cinéticos são melhor ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, predomina no processo de adsorção o mecanismo quimissorptivo, envolvendo compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente (HO e MCKAY, 1999; VILELA et al, 2019). No entanto, o ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem apresentou resultados substanciais, o que de acordo com Hoppen et al. (2019) indica a influência da fisissorção no processo. Esse comportamento observado é típico de adsorventes com superfícies que apresentam grupos funcionais

heterogêneos, fato este confirmado pela Espectrometria no Infravermelho (FTIR) obtida por Ferreira (2017), devido à presença de bandas características de grupos hidroxila, carbonilas, ácidos carboxílicos e lactonas.

4.4 Isotermas de Adsorção

A Figura 11 apresenta os dados experimentais de equilíbrio e os correspondentes ajustes nos modelos de Langmuir e Freundlich. Na Tabela 9 são apresentados os resultados dos parâmetros ajustados pelos modelos de isotermas.

Figura 11 - Dados experimentais de equilíbrio e seu ajuste em diferentes modelos

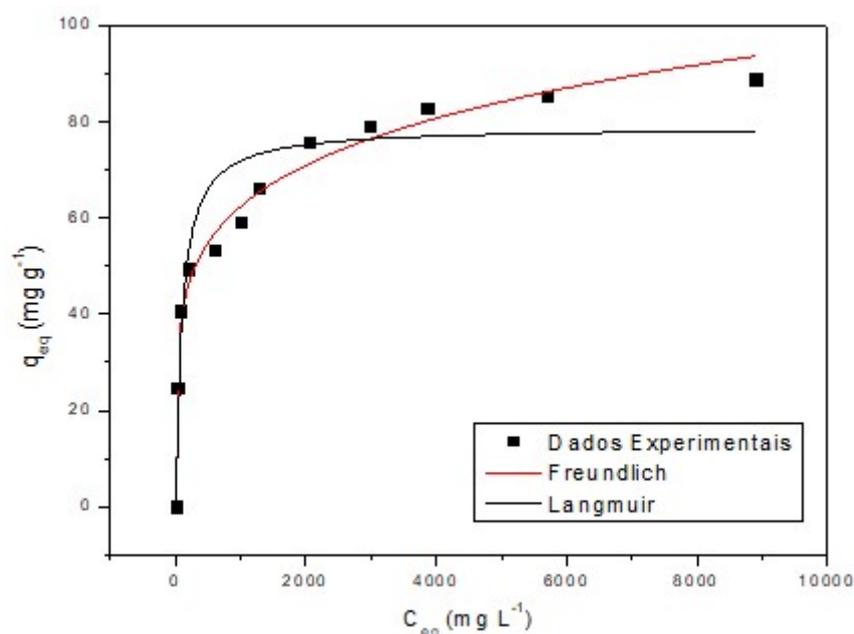


Tabela 9 - Parâmetros dos diferentes modelos para o processo de adsorção

Modelos	Parâmetros	
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	78,884 ± 3,911
	K_L (L mg ⁻¹)	0,0103 ± 0,0035
	r^2	0,8882
Freundlich	K_F [mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n}]	17,302 ± 1,739
	n	5,385 ± 0,376
	r^2	0,9807

Analisando os coeficientes de correlação (r^2) em conjunto com a interpretação das curvas de isotermas, Figura 11, tem-se que a isoterma de Freundlich é o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais de equilíbrio. O modelo de Freundlich considera que a adsorção ocorre em sistemas heterogêneos com interação entre as moléculas adsorvidas.

Segundo Vargas et al. (2011) o parâmetro n indica como estão distribuídos energeticamente os sítios de adsorção. Tendo em vista que para o CDAS o valor de n foi superior a 1, pode-se inferir que os sítios ativos do adsorvente são energeticamente heterogêneos e que os sítios de maior energia são ocupados antes dos sítios menos energéticos. Além disso, o parâmetro n indica que a adsorção de indolina em CDAS é um processo favorável.

A constante de adsorção do modelo de Freundlich, K_f , está relacionada com a afinidade e a intensidade das interações adsorvato-adsorvente. Avaliando o valor de K_f em conjunto com n , percebe-se que os dois valores foram elevados, o que segundo Eckenfelder (1980) indica que a adsorção foi elevada na faixa de concentração estudada.

Ferreira *et al.* (2019) avaliaram a adsorção de quinolina em carvão ativado de casca de dendê, sob condições iguais à deste trabalho. A isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados quando comparada aos outros modelos utilizados. O parâmetro n apresentou valor de 2,35 e o K_f encontrado foi de 0,97. Comparando a adsorção da quinolina e da indolina em CDAS, por meio dos parâmetros do modelo de Freundlich, tem-se que a indolina apresenta maior afinidade com o adsorvente.

Observa-se ainda na Figura 11 e Tabela 9 que os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir de uma forma satisfatória (com r^2 de 0,89), cabendo assim, a análise dos parâmetros do respectivo modelo. O parâmetro q_{max} indica a máxima capacidade de adsorção do adsorvente, e geralmente é usado para comparação de eficiências dos materiais. Em se tratando da indolina, até o presente momento não foi encontrado trabalhos que avaliaram a sua remoção monocomponente por adsorção. No entanto, comparando com diferentes pesquisadores que utilizaram o nitrogenado quinolina em adsorventes como carvões ativados, resíduos agroindustriais e argilas (FENG *et al.*, 2015, ALMARRI *et al.*, 2009, AHMED E AHMARUZZAMAN 2016, MAMBRINI *et al.*, 2013), o maior valor de q_{max} foi obtido neste trabalho. Ferreira *et al.* (2019) atingiram um valor de 56,63 mg g⁻¹ com a quinolina utilizando o CDAS.

4.5 Ensaio de Adsorção Competitiva

Na Tabela 10 são apresentados os resultados da remoção via processo de adsorção de dois compostos nitrogenados básicos, indolina e quinolina, presentes na solução em diferentes concentrações mássicas iniciais e utilizando como adsorventes o carvão ativado da casca do coco de dendê e seus correlatos tratados quimicamente.

Tabela 10 - Ensaio de competição entre indolina e quinolina em diferentes proporções. A concentração inicial de nitrogenados totais na solução corresponde a 3000 mg L⁻¹

Adsorventes	% Remoção em diferentes proporções de nitrogenados		
	75%IND + 25%QUI	50%IND + 50%QUI	25%IND + 75%QUI
CDB	76,19	65,30	48,57
CDAN	88,13	83,61	71,48
CDAS	90,66	84,12	76,00

Observa-se que o adsorvente CDAS apresentou uma maior porcentagem de remoção do que os outros adsorventes, independente da proporção de compostos nitrogenados utilizados na mistura. Mostrando que os resultados obtidos nos ensaios de adsorção competitiva estão em concordância com os resultados apresentados nos testes preliminares de adsorção única da indolina e da quinolina (Ferreira et al., 2019). Nota-se ainda que, quanto maior a proporção mássica de indolina presente na solução, maior foi a porcentagem de remoção.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 10 com a Tabela 6 e ainda com os resultados obtidos por Ferreira et al. (2019) para a adsorção de quinolina, verifica-se uma pequena diminuição na remoção quando a indolina está presente em 75% de massa comparada à sua adsorção única e um ligeiro aumento na remoção quando a quinolina está presente em 75% de massa comparada à sua adsorção única, 67,08%. A partir dessa observação, pode-se concluir que a presença de quinolina na solução apresenta um efeito inibitório na adsorção da molécula de indolina. Segundo Arcibar-Orozco et al. (2013), esse efeito pode ser devido à configuração estrutural da molécula de quinolina, que por apresentar geometria planar ocupa um maior espaço na superfície do adsorvente, dificultando o acesso da indolina aos sítios ativos do mesmo.

Mas mesmo com a diminuição da porcentagem de remoção, os resultados da competição dos nitrogenados foram favoráveis, em que para o CDAS um mínimo de 76% de remoção foi alcançada. Assim, o adsorvente pode ser considerado seletivo para estes contaminantes, mesmo que mais compostos estejam competindo pelos sítios ativos.

4.6 Planejamento Experimental de adsorção no Petróleo

O adsorvente CDAS foi utilizado nos ensaios de adsorção com o óleo bruto por ter apresentado os melhores resultados para remoção de compostos nitrogenados básicos em solução sintética, nos testes preliminares e de competição adsortiva. E o óleo bruto foi escolhido devido a presença de inúmeros contaminantes, inclusive os nitrogenados básicos, e assim o processo de adsorção se aproxima mais de um sistema real. Primeiramente foi determinada por titulação a porcentagem mássica de compostos nitrogenados básicos totais presentes na amostra e obteve-se um valor de 0,29 % m/m. Os resultados experimentais obtidos nos testes de adsorção segundo o planejamento composto central são apresentados na Tabela 11, em que Y é a porcentagem de remoção; X₁ é a temperatura; X₂ é a rotação e X₃ é a massa de adsorvente.

Tabela 11 - Matriz do planejamento experimental fatorial com os resultados da porcentagem de remoção de nitrogenados básicos no petróleo

Teste	X ₁ (°C)	X ₂ (rpm)	X ₃ (g)	Y (%)
1	30	90	0,500	17,053
2	30	90	1,000	22,414
3	30	140	0,500	16,991
4	30	140	1,000	22,341
5	50	90	0,500	17,429
6	50	90	1,000	25,428
7	50	140	0,500	20,394
8	50	140	1,000	29,201
9	26	115	0,750	19,462
10	54	115	0,750	23,966
11	40	80	0,750	20,345
12	40	150	0,750	23,241
13	40	115	0,396	12,403
14	40	115	1,104	23,824
15	40	115	0,750	22,337
16	40	115	0,750	22,442

17	40	115	0,750	21,379
18	40	115	0,750	22,240

Examinando a Tabela 11 observa-se que o maior valor para a porcentagem de remoção, de 29,201%, se deu no teste 8 no qual são encontrados os valores de temperatura (50°C), rotação (140 rpm) e massa de adsorvente (1,000 g). Já no teste 6 tem-se que a porcentagem de remoção foi de 25,428%, para temperatura (50°C), rotação (90 rpm) e massa de adsorvente (1,000 g). Nos dois testes citados são apresentados os melhores resultados da variável de resposta e ao analisar-se os valores dos fatores independentes nota-se, em comum, que nestes testes a temperatura e a massa de adsorvente são elevadas.

Na Tabela 12 estão apresentadas as análises de todos os efeitos principais e as interações de regressão múltipla, obtidos a partir dos dados da matriz de planejamento para a adsorção de compostos nitrogenados básicos. Os parâmetros significativos foram avaliados sob um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Tabela 12 - Análise dos efeitos das variáveis de estudo

Fatores	Coef. de Regressão	Nível de Significância (p)
Termo Independente	21,734	0
X₁ (°C) (L)	3,337	0,00023
X₁ (°C) (Q)	0,711	0,30392
X₂ (rpm) (L)	1,783	0,00974
X₂ (rpm) (Q)	0,791	0,25674
X₃ (g) (L)	7,278	0,00001
X₃ (g) (Q)	-2,889	0,00210
X₁ * X₂	1,718	0,02906
X₁ * X₃	1,524	0,04641
X₂ * X₃	0,199	0,76588

Após a análise da Tabela 12 obteve-se o modelo completo, Equação 12, que descreve a porcentagem de remoção de compostos nitrogenados básicos, com os fatores significativos e não significativos:

$$Y=21,734+3,337X_1+0,711X_1^2+1,783X_2+0,791X_2^2+7,278X_3-2,889X_3^2+1,718X_1*X_2+1,524X_1*X_3+0,199X_2*X_3 \quad (12)$$

O coeficiente de determinação (r^2) da Equação 12 foi de 0,9718. Analisando os valores apresentados na Tabela 12, para um nível de confiança de 95% ($p<0,05$), as seguintes variáveis independentes e suas interações não apresentaram efeito estatístico significativo: temperatura (Q), rotação (Q), rotação*massa. Sendo assim, na Tabela 13 são apresentados apenas os fatores estatisticamente significativos.

Tabela 13 - Análise dos efeitos das variáveis de estudo significativas

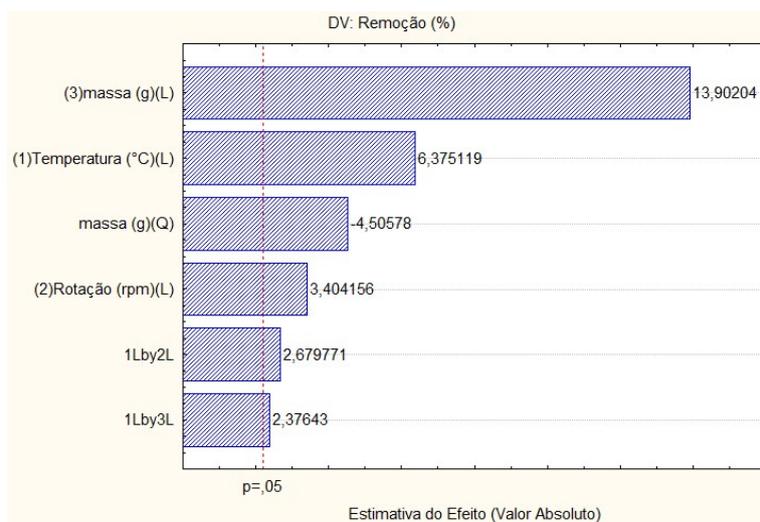
Fatores	Coef. de Regressão	Nível de Significância (p)
Termo Independente	21,734	0,00000
X₁ (°C) (L)	3,337	0,00023
X₂ (rpm) (L)	1,783	0,00974
X₃ (g) (L)	7,278	0,00001
X₃ (g) (Q)	-2,889	0,00210
X₁ * X₂	1,718	0,02906
X₁ * X₃	1,524	0,04641

Depois de ajustado o modelo de regressão com apenas os fatores significativos, obtém-se a Equação 13. O coeficiente de correlação (r^2) do modelo de regressão ajustado foi de 0,962, indicando um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo.

$$Y=22,234+3,337*X_1+1,783*X_2+7,278*X_3-2,889*X_3^2+1,718*X_1X_2+1,524X_1X_3 \quad (13)$$

O gráfico de Pareto é apresentado na Figura 12, a partir dele é possível observar a seguinte escala de significância dos fatores (em ordem crescente): Massa (L) > Temperatura (L) > Massa (Q) > Rotação (L) > Temperatura*Rotação > Temperatura*Massa. Sendo assim, infere-se que a massa de adsorvente é o fator que mais influencia no processo adsorativo dos contaminantes nitrogenados básicos.

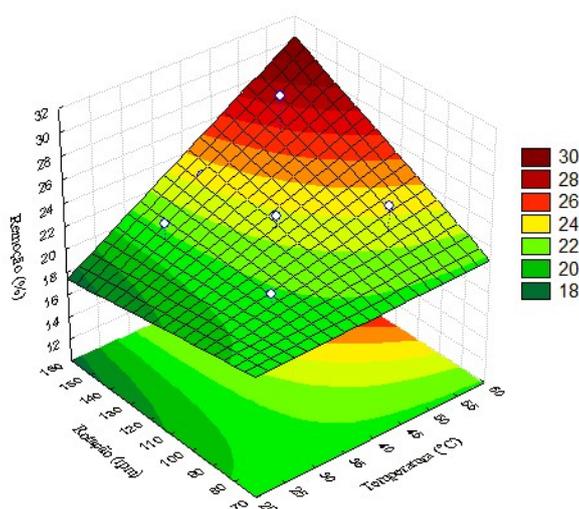
Figura 12 - Gráfico de Pareto



4.7 Superfícies de Resposta

A partir do modelo de regressão apresentado pela Equação 13, foram geradas as superfícies de resposta a fim de verificar as regiões experimentais que geram determinados resultados, considerando o planejamento composto central realizado. As Figuras 13, 14, 15 apresentam as superfícies de resposta para a variável de resposta, porcentagem de remoção.

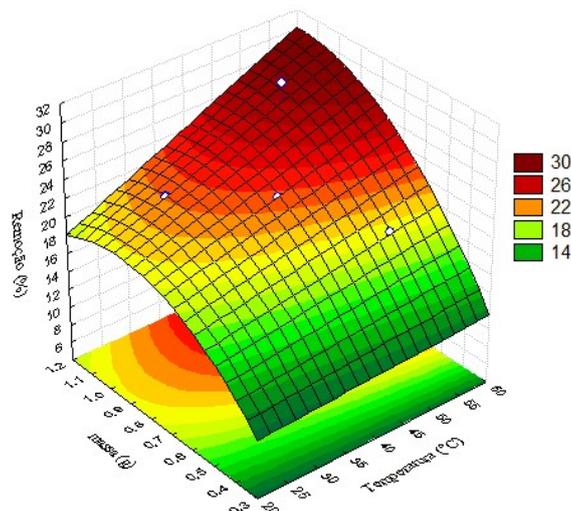
Figura 13 - Superfície de resposta em função da temperatura (°C) e rotação (rpm)



A Figura 13 apresenta o estudo da porcentagem de remoção em função das variáveis temperatura e rotação. Observa-se que para valores menores de temperatura o aumento da rotação praticamente não influencia na remoção, mantendo o valor entre 18-22%. O aumento da temperatura associado ao aumento da rotação reflete no aumento da

remoção, sendo que para valores extremos de ambos os fatores, a porcentagem de remoção alcança valores elevados, 28-30%.

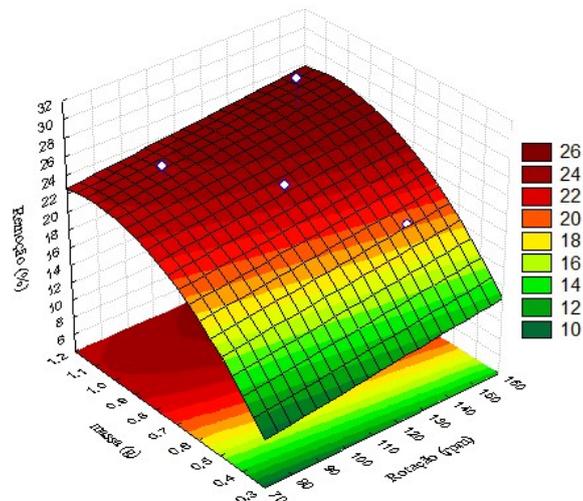
Figura 14 - Superfície de Resposta em função da temperatura (°C) e massa de adsorvente (g)



Na superfície de resposta apresentada na Figura 14, observa-se que valores mínimos de massa (0,3 a 0,5 g), a remoção de compostos nitrogenados é mínima, abaixo de 18%, independente do incremento de temperatura. Provavelmente, isso ocorre devido a quantidade de massa de adsorvente utilizada no experimento ter sido insuficiente para a adsorção dos compostos nitrogenados, saturando os sítios ativos do adsorvente sem atingir uma remoção considerável. Para valores de massa acima de 0,75 g a uma baixa temperatura observa-se que a remoção não foi efetiva e que o aumento da temperatura até atingir seu valor máximo resultou no aumento expressivo da remoção.

Esse efeito da temperatura no processo adsorptivo, observado nas Figuras 13 e 14, em que o aumento da temperatura, associado à outras condições, reflete diretamente no aumento da remoção de nitrogenados na amostra de petróleo, permite concluir que o processo adsorptivo realizado é de natureza endotérmica. Ahmadi et al. (2019) estudaram a capacidade de adsorção de compostos nitrogenados e sulfurados em estrutura metalorgânica modificada (MOF) e observaram que o processo adsorptivo destes compostos é de natureza endotérmica.

Figura 15 - Superfície de Resposta em função da rotação (rpm) e massa de adsorvente (g)



A Figura 15 apresenta o efeito da massa de adsorvente e da rotação do sistema sobre o processo de adsorção dos compostos nitrogenados. Nota-se que o aumento da massa de adsorvente resulta diretamente na porcentagem de remoção, independente do valor da rotação, que influencia minimamente na capacidade de remoção como pode ser observado pela baixa inclinação das linhas paralelas ao eixo da rotação. A superfície de resposta ainda sugere que o aumento da massa acima de 1,0 g não resulta em aumento expressivo da remoção, o que pode ser confirmado pelo gráfico de Pareto no qual o efeito da massa linear é positivo e o mais expressivo no modelo ajustado, porém o efeito quadrático da massa de adsorvente apresenta influência negativa no processo, o que leva à essa estabilização para valores elevados de massa. Rameshraj et al. (2012) também observaram que para quantidades menores de massa, o aumento da massa de adsorvente reflete em um rápido aumento da remoção do nitrogenado básico, e que para massas maiores, a porcentagem de remoção é praticamente constante. Fato esse que pode ser explicado pela aglomeração das partículas de adsorvente, não permitindo que as moléculas de compostos nitrogenados restantes na solução acessem os sítios ativos vazios.

4.8 Otimização

O resultado da otimização realizado para maximização da remoção de compostos nitrogenados básicos na amostra de petróleo é apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Otimização das variáveis do processo adsorptivo

Maximização da Remoção	
Variáveis de processo	Valores Otimizados
Temperatura (X₁)	1,41 (54°C)
Rotação (X₂)	1,41 (150 rpm)
Massa (X₃)	1,41 (1,104 g)

Observa-se que os níveis obtidos na otimização do processo estão em concordância com os perfis demonstrados pelas superfícies de resposta (Figuras 13, 14, 15). O valor da variável de resposta dado pelo programa utilizado para otimização foi de 32,51%. O teste de adsorção com as variáveis de processo no ponto ótimo foi realizado e obteve-se um valor de porcentagem mássica de 0,2008% de compostos nitrogenados básicos totais na amostra de petróleo, resultando em um valor ótimo da porcentagem de remoção de 30,77%. Dessa forma, a otimização realizada no processo adsorptivo com base no planejamento composto central pode ser considerada satisfatória, já que o erro relativo foi de apenas 5,3% e também que a porcentagem de remoção no experimento de adsorção nas condições ótimas apresentou resultado superior aos valores obtidos nos 18 experimentos do planejamento.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados da porcentagem de remoção de nitrogenados básicos, via processo de adsorção nas condições ótimas do processo, em diferentes derivados de petróleo.

Tabela 15 - Remoção de compostos nitrogenados em diferentes amostras de derivados de petróleo

Combustível	Remoção (%)	Adsorvente	Referência
Petróleo	30,77	CDAS	Este estudo
Resíduo de vácuo	21,56	CDAS	Este estudo
Diesel S-500	44,44	CDAS	Este estudo
Diesel S-10	62,09	CDAS	Este estudo
Diesel Comercial	68,22	Peneira molecular mesoporosa	Xin et al. (2016)
Diesel	42,18	Sílica mesoporosa modificada	Koriakin et al. (2010)

Observando os resultados de remoção de nitrogenados básicos obtidos neste estudo e por outros pesquisadores, tem-se que o processo de adsorção em derivados de petróleo mais leves foi mais eficiente que em derivados mais pesados. Esse resultado pode ser atribuído ao fato de que quanto mais pesado é um combustível, maior a quantidade de compostos heterocíclicos presentes, como sulfurados, aromáticos, oxigenados e nitrogenados neutros, compostos esses que podem adsorver competitivamente nos sítios ativos do adsorvente, reduzindo a remoção dos nitrogenados básicos.

No presente estudo, o Diesel S-10 apresentou resultado superior de adsorção dos compostos nitrogenados básicos do que o Diesel S-500. Segundo a legislação, o Diesel S-10 apresenta um limite de 10 ppm de compostos sulfurados enquanto para o Diesel S-500 o limite é de até 500 ppm, essa maior quantidade de compostos sulfurados presentes no Diesel S-500 pode acarretar em uma maior competição pelos poros do adsorvente, o que explica a menor adsorção observada no Diesel S-500. Arcibar-Orozco et al. (2013) observaram que a presença de compostos de enxofre em uma solução inicial contendo compostos nitrogenados, leva à diminuição de aproximadamente 30% da capacidade de adsorção de nitrogenados pelos adsorventes utilizados.

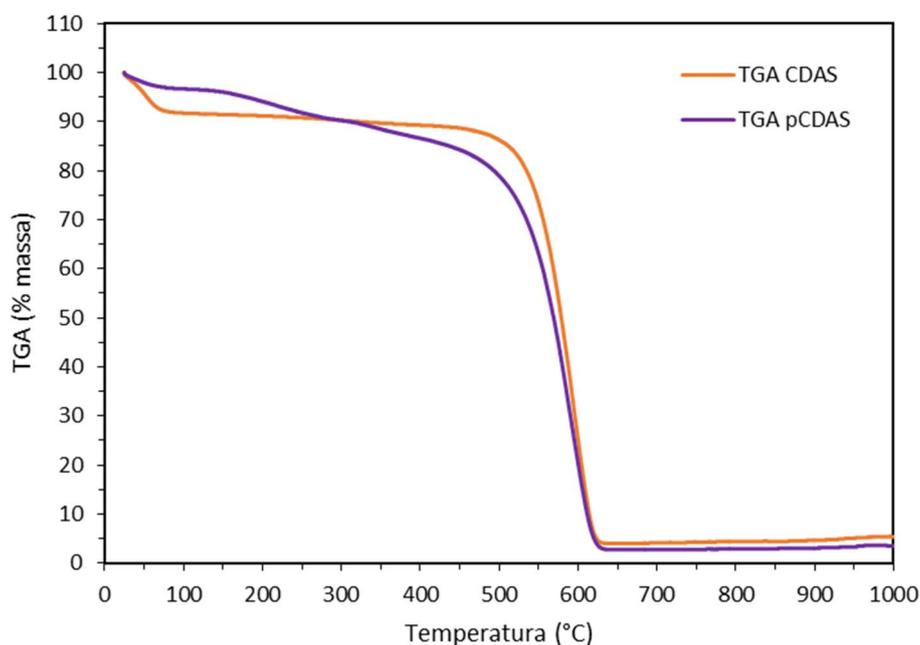
Koriakin et al. (2010) utilizaram sílica mesoporosa modificada com lítio (YSP-Li) para remover seletivamente compostos nitrogenados do diesel, que apresentava um teor de enxofre de 430,2 ppm e obtiveram resultado de remoção de nitrogenados básicos inferior ao do Diesel S-10 do presente estudo, mas apresentou resultado similar ao obtido para o Diesel S-500, o que pode ser explicado pela competição entre compostos nitrogenados e sulfurados pelos sítios ativos.

Xin et al. (2016) obtiveram remoção de 68,22% de nitrogenados básicos presentes em Diesel comercial utilizando peneira molecular mesoporosa modificada com cobalto (Co-MCM-41). A acidez desse adsorvente foi determinada por meio de análise de dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH₃) e o perfil TPD-NH₃ do Co-MCM-41 mostrou que o adsorvente apresenta sítios ácidos mais fortes e leves associados à espécie Co, aumentando a quantidade de ácido das amostras, resultando em uma maior seletividade por compostos básicos. O que explica a maior remoção obtida comparada ao presente estudo. No entanto, a síntese de peneiras moleculares é mais complexa e dispendiosa se comparadas a obtenção do carvão ativado de casca de dendê.

4.9 Análise Termogravimétrica

A termogravimetria (TG) foi realizada para o adsorvente CDAS antes e depois do processo adsortivo realizado na amostra de petróleo sob as condições ótimas determinadas anteriormente. O objetivo desta análise foi verificar uma possível perda de massa correspondente ao processo de adsorção dos nitrogenados básicos. Na Figura 16 são apresentadas as curvas de TG para o CDAS e pCDAS. Para o carvão ativado antes da adsorção (CDAS) nota-se que ocorre uma perda de massa entre 100°C e 350°C, referente à perda de umidade antes da combustão do carvão. Já para o carvão ativado após a adsorção (pCDAS) verifica-se um formato de curva da perda de massa diferente da observada no adsorvente bruto, fato esse que pode estar relacionado a adsorção de compostos de diferentes pontos de ebulição presentes no petróleo. Observa-se ainda que antes da temperatura de combustão de ambos os adsorventes (em torno de 500°C), há uma diferença de aproximadamente 10% de massa, indicando que de fato ocorreu a adsorção de contaminantes.

Figura 16 - Curvas de TG para o carvão ativado da casca do coco de dendê tratado com H₂SO₄ antes (CDAS) e após (pCDAS) a adsorção em amostra de petróleo



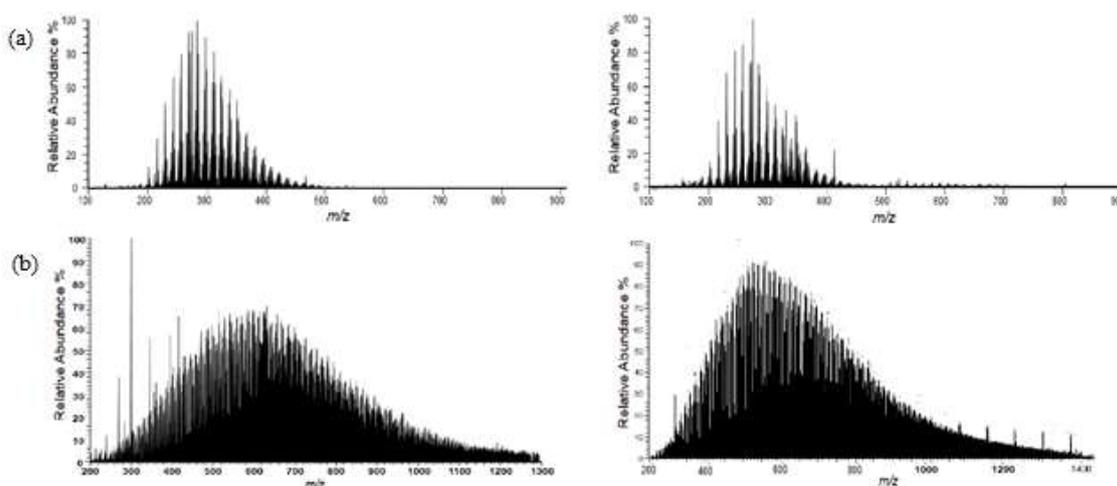
4.10 Análise por Espectrometria de Massa

A análise de espectrometria de massas foi realizada neste trabalho de maneira qualitativa, de modo a identificar se a adsorção de compostos nitrogenados básicos presentes no petróleo e derivados foi de fato efetiva. A técnica empregada foi a

espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por Transformada de Fourier acoplada a ionização por electrospray (ESI FT – ICR MS), que consiste na ionização de átomos ou moléculas e separação de acordo com a razão massa/carga (m/z).

Na Figura 17 são apresentados os espectros de ESI FTI – ICR MS do diesel S-500 (A) e do resíduo de vácuo (B), antes e depois da adsorção. Para o diesel S-500 é possível observar que ocorreu uma diminuição na intensidade da maioria dos íons, principalmente na faixa de m/z de 250-500 Da. Como o resíduo de vácuo é uma fração pesada de petróleo, apresenta um grande número de hidrocarbonetos complexos e grandes quantidades de contaminantes, como compostos nitrogenados e sulfurados, o que explica a grande faixa de m/z e a complexidade dos espectros gerados.

Figura 17 - Espectros de ESI-FT-ICR MS para as amostras de diesel S-500 (a) e resíduo de vácuo (b), antes e depois da adsorção



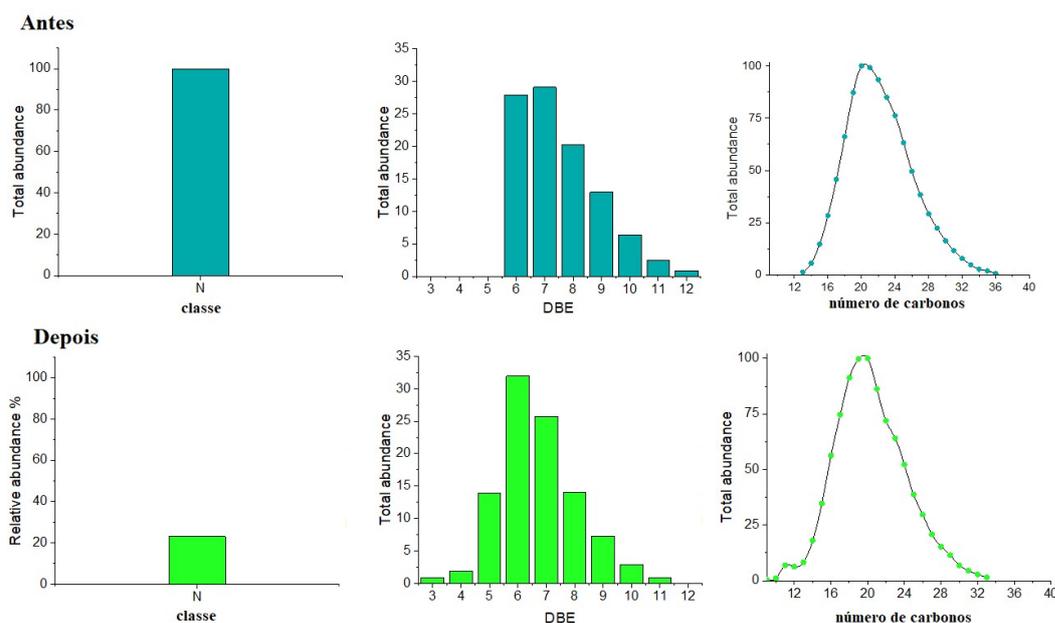
Geralmente os espectros são repletos de informações por vezes difíceis de serem analisadas. Logo, para facilitar a compreensão dos resultados, são utilizadas algumas ferramentas gráficas, tais como os gráficos de distribuição de classe, distribuição do DBE e número de carbonos. O DBE representa o número de ligações duplas e anéis em uma dada estrutura química e é calculado conforme a Equação 14:

$$DBE = c - (h / 2) + (n / 2) + 1 \quad (14)$$

em que c é o número de carbonos, h é o número de hidrogênios e n é o número de heteroátomos.

Na Figura 18 pode-se verificar a distribuição de classes, DBE e número de carbonos da amostra de diesel S-500, antes e após o processo de adsorção.

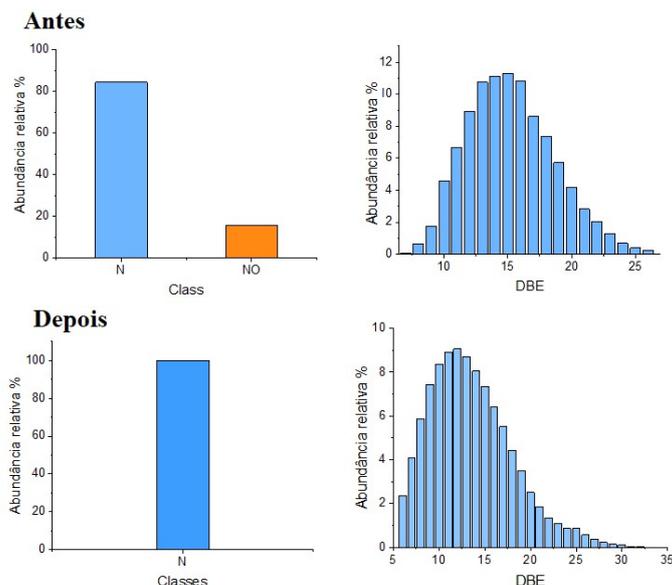
Figura 18 - Gráficos de distribuição de classe, DBE e número de carbonos, antes e depois da adsorção, em amostra de diesel S-500



As espécies da classe N foi a única classe de espécie de compostos nitrogenados encontrados na espectrometria de massas e é possível observar que ocorreu uma redução significativa na abundância total da classe, de aproximadamente 100% para 20%, após o processo de adsorção. Inicialmente os compostos da classe N encontram-se distribuídos, com relação à DBE e ao número de carbonos, na faixa de DBE=6-12 e de 12-36 carbonos. Após o processo adsortivo, os compostos encontram-se distribuídos na faixa de DBE=3-11 e de 10-32 carbonos. Nota-se que ocorreu uma redução na abundância de espécies da classe N com DBE 7 e 8 e um aumento na abundância das espécies com DBE abaixo de 6, a partir disso, suspeita-se que a adsorção de compostos nitrogenados em CDAS removeu preferencialmente os compostos nitrogenados básicos de maior DBE e maior número de carbonos. Segundo Li et al. (2015), o DBE das espécies da classe N pode ser piridínico (4 a 6) e quinolínico (≥ 7), comportamento esse também observado por Covas et al. (2019). Para cada redução de três unidades DBE significa que um anel aromático foi retirado da união com o núcleo aromático, a partir dessas informações pode-se concluir que ocorreu a adsorção de indolina devido à redução da abundância relativa de DBE 6 e também a adsorção de quinolina devido à redução de DBE acima de 7 e aumento das DBE baixas (4 e 5).

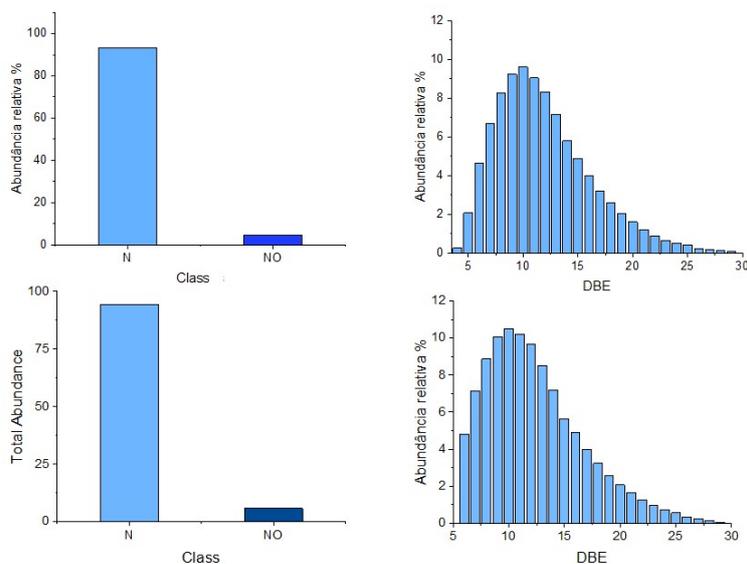
A distribuição de classes e a distribuição de DBE para a amostra de resíduo de vácuo, antes e depois da adsorção, são apresentadas na Figura 19.

Figura 19 - Gráficos de distribuição de classe e DBE, antes e depois da adsorção, em amostra de resíduo de vácuo



É possível observar na Figura 19 que as espécies da classe N são as mais abundantes, porém tem-se a presença de compostos nitrogenados com átomos de oxigênio (NO). Pela distribuição de classe verifica-se que não ocorreu diminuição na abundância relativa da classe N e que após a adsorção não foi possível detectar a presença de NO, classe que refere-se a compostos análogos as hidroxipiridinas e hidroquinolinas. As hidroxipiridinas, por exemplo, apresentam dois centros reativos, um átomo de oxigênio do grupo funcional hidroxila e um átomo de nitrogênio cíclico, podendo ambos atuarem como base de Lewis, o que contribui para a formação de ligações entre o contaminante e o adsorvente, enquanto os compostos da classe N apresentam apenas o centro reativo relacionado ao nitrogênio cíclico (KIM et al., 2014). Tal resultado indica que o carvão ativado utilizado apresenta uma maior seletividade para estes compostos do que para os compostos nitrogenados básicos. Confirmando o resultado obtido na Tabela 15, em que a porcentagem de adsorção dos nitrogenados básicos foi a menor para o resíduo de vácuo, com 21,56%.

Figura 20 - Gráficos de distribuição de classe e DBE, antes e depois da adsorção, para o petróleo bruto.



A Figura 20 mostra a distribuição de classes e o gráfico DBE para o petróleo bruto antes e depois da adsorção. Observa-se em ambos os gráficos a presença de espécies da classe N e NO. Comparando os gráfico da distribuição de classes, antes e depois da adsorção, observa-se um pequeno aumento na abundância de classe NO após a adsorção. Analisando o perfil DBE dos compostos contendo N, observa-se que o perfil de distribuição foi mantido mesmo após a adsorção. Note-se também que após a adsorção o pico do DBE 5 não é detectado. A partir disso, suspeita-se que a adsorção tenha removido preferencialmente os compostos nitrogenados básicos com menor DBE. A remoção preferencial desses compostos piridínicos explica a maior remoção de compostos nitrogenados obtidos na adsorção em uma amostra de óleo bruto em comparação com a amostra de resíduo a vácuo.

Contudo o CDAS se mostrou favorável na remoção de nitrogenados básicos para frações mais leves, e o mesmo pode ser usado como uma alternativa para a adsorção dos mesmo em filtros destinados aos tanques de combustível em veículos automotores ou até mesmo como um constituinte de catalisador para as reações de craqueamento catalítico.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudada a remoção do composto nitrogenado indolina em carvão ativado de casca de dendê bruto e tratado quimicamente, por meio de processo adsorptivo em sistema batelada. Os testes iniciais de adsorção revelaram que o carvão ativado de casca de dendê tratado com solução concentrada de ácido sulfúrico (CDAS), apresentou o melhor resultado na remoção de indolina. Pelo estudo cinético realizado em diferentes concentrações, foi verificado que a cinética de adsorção foi rápida, principalmente nos primeiros 30 minutos de contato, sendo que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Os dados de equilíbrio foram melhor ajustados pelo modelo de Freundlich, com uma quantidade retida de indolina próxima a 80 mg g^{-1} . O estudo da adsorção competitiva entre indolina e quinolina revelou que a remoção de compostos nitrogenados básicos é maior para a proporção de 75% indolina e 25% quinolina, com um valor de 90,66%.

Com o planejamento composto central foi obtido que a massa de adsorvente é o efeito de maior significância na remoção de compostos nitrogenados básicos presentes em amostra de petróleo bruto e que os pontos máximos de cada variável independente, temperatura (54°C), rotação (150 rpm) e massa de adsorvente (1,104 g) foram os pontos ótimos do processo de adsorção. Em relação aos derivados do petróleo, a maior remoção dos nitrogenados básicos foi no diesel S-10, com 62,09%, sendo composto por hidrocarbonetos mais leves e menor quantidade de contaminantes. A espectrometria de massas comprovou a ocorrência de uma efetiva adsorção de compostos quinolinicos e piridinicos para as amostras de diesel e óleo bruto. Por fim, os resultados de remoção de compostos nitrogenados básicos no petróleo e derivados foi considerada satisfatória e condizente com o observado na literatura.

Como perspectiva para trabalhos futuros, sugere-se a realização de ensaios de adsorção de compostos nitrogenados básicos em leito fixo, visando aproximar o estudo laboratorial ao regime contínuo implementado pela indústria petrolífera. Sugere-se ainda a utilização do adsorvente em filtros, de modo a avaliar a remoção dos compostos nitrogenados básicos dentro do sistema do tanque de combustível presente nos veículos automotores.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. Refino de Petróleo – Processo de Refinação, **Instituto Brasileiro de Petróleo**, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Boletim Mensal de Produção – BMP**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal-Producao_Petroleo_Gas_Natural/boletim-agosto-2019.pdf> Acesso em: janeiro de 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Boletim Mensal de Produção – BMP**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=82990&m=po%E7os&t1=&t2=po%E7os&t3=&t4=&ar>> Acesso em: dezembro de 2019.

AHMED, M. J. K.; AHMARUZZAMAN, M. Investigation on the effective remediation of quinoline at solid/solution interface using modified agricultural waste: an inclusive study. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 4, p. 1177–1188, 2016.

AITANI, A. M. Oil Refining and Products. In: CLEVELAND, C. J. (Ed.). **Encyclopedia of Energy**. New York: Elsevier, 2004. p. 715–729.

ALMARRI, M.; MA, X.; SONG, C. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon and alumina based adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 951-960, 2009.

ARCIBAR-OROZCO, J. A.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Model diesel denitrogenation by modified activated carbon with iron nanoparticles: Sulfur compounds effect. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 439–446, 2013.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. v.2. São Paulo: LTC, 2006.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. Physics and chemistry of interfaces. 2ª Ed. **Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA**, 2006.

CALEMMA, V.; IWANSKY, P.; NALI, M.; SCOTTI, R.; MONTANARI, L. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins. **Energy & Fuels**, v.9, p. 225-230, 1995.

CENDOFANTI, A. C. Minimização de resíduos de um processo de carvão ativado e de goma resina. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental)** – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

CHOI, K. H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I.; RYU, J. W.; MIN, W. Impact of removal extent of nitrogen species in gas oil its HDS performance: na eficiente approach to its ultra deep desulfurization. **Applied Catalysis B: Environmental** v.50, p. 9-16, 2004.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CLEWS, R. J. Chapter 7 - Petroleum Refining. In: CLEWS, R. J. (Ed.). Project Finance for the International Petroleum Industry. San Diego: **Academic Press**, 2016. p. 119–136.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. **Florida: CRC Press**, 1999.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. Particle Technology and Separation Processes. **Chemical Engineering**, 2002.

COVAS, T. R.; ROCHA, Y. S.; SPIGOLON, A. L. D.; PEREIRA, R. C. L.; VALENCIA-DÁVILA, J. A.; RANGEL, M. D.; VAZ, B. G. Evaluation of the effects of the simulated thermal evolution of a Type-I source rock on the distribution of basic nitrogen-containing compounds. **Fuel**, v. 254, 115685, 2019.

CURBELO, F. D. S. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativo. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)** – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DELGADO, N.; CAPPARELLI, A.; NAVARRO, A.; MARINO D. Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. **Journal of Environmental Management**, v. 236, p. 301-308, 2019.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187-439, 2001.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. **Imperial College Press: London**, v.2, 2008.

DUDAMEL, W. J. D.; WOLBERT, D.; DE CAZEAUDUMEC, Y. R. Modelado de la cinética de adsorción de plaguicidas em fase acuosa sobre carbono activado considerando efectos de la temperatura. **Interciencia**, v. 35, n.4, p. 255-262, 2010.

ECKENFELDER, W. W. Principles of water quality management, Ed. 1ª, Boston, USA, **CBI Publishing Company Inc.**, 1980.

FENG, X.; MA, X.; LI, N.; SHANG, C.; YANG, X.; CHEN, X. D. Adsorption of quinoline from liquid hydrocarbons on graphite oxide and activated carbons. **Rsc Advances**, v. 5, n. 91, p. 74684–74691, 2015.

FERREIRA, M. E. O; VAZ, B. G.; BORBA, C. E.; ALONSO, C. G.; OSTROSKI, I. C. Modified activated carbono as a promising adsorbente for quinoline removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 208-216, 2019.

FERREIRA, M. E. O. Adsorção de compostos nitrogenados utilizando carvão ativado. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)**, Universidade Federal de Goiás, 2017.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution, **Z. Phys. Chem.**, v. 57^a, p. 385-470, 1906.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E.; KAISER, M. J. Petroleum refining: technology and economics, 5^a Ed., USA: **CRC Press**, 2007.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. Petroleum Refining Technology and Economics, 4^a Ed., New York: **Marcel Dekker Inc.**, 2001.

GOMES, H. T.; MIRANDA, S. M.; SAMPAIO, M. J.; SILVA, A. M. T. T.; FARIA, J. L. Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1-2, p. 153-158, 2010.

IRURETAGOYENA, D.; BIKANE, K.; SUNNY, N.; LU, H.; KAZARIAN, S.; CHADWICK, D.; PINI, R.; SHAH, N. **Enhanced selective adsorption desulfurization on CO₂ and steam treated activated carbons: Equilibria and Kinetics**, v. 379, 122356, 2020.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J. J.; LU, G. Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbono. **Journal Physics Chemistry**, Washington, v. 106, n. 42, p. 10935-10943, 2002.

HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. The role of oxygen functional groups in the adsorption of heteroaromatic nitrogen compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 217-223, 2015.

HEEB, N. V.; SAXER, C. J.; FORSS, A. M.; BRUHLMANN, S. Trends of NO, NO₂ and NH₃ emissions from gasoline-fueled Euro-3-to Euro-4-passengers cars. **Atmospheric Environment**, Oxford, v.42, n.10, p. 2543-2554, 2008.

HO, Y. S.; McKAY, G. The sorption of lead (II) ions on peat. **Water Research**, v. 33, n.2, p. 578-584, 1999.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HOPPEN, M. I.; CARVALHO, K. Q.; FERREIRA, R. C.; PASSIG, F. H.; PEREIRA, I. CP.; RIZZO-DOMINGUES, R. C.; LENZI, M. K.; BOTTINI, R. CR. Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid onto activated carbon of babassu coconut mesocarp. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, 102862, 2019.

HUNT, M. J. Petroleum Geochemistry and Geology. 2 ed. **Nova York: W.H. Freedman**, 1995.

KAMEDA, t.; KORIKOSHI, K.; KUMAGAI S.; SAITO, Y.; YOSHIOKA, T. Adsorption of urea, creatinine, and uric acid onto spherical activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 237, 116367, 2020.

KIM, M.; LEE, M.; LEE, H. Adsorption selectivities between hidroxypyridine and pyridine adsorbed on the Ge(100) surface: conjugation and geometric configuration effects on adsorption structures. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 35, p. 581-586, 2014.

LI, N.; ALMARRI, M.; MA, X. L.; ZHA, Q. F. The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon. **Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials**, v. 26, n. 6, p. 470–478, 2011.

LI, Z.; ZONG, Z.; YAN, H.; WEI, Z.; LI, Y.; WEI, X. Identification of basic nitrogen compounds in etanol-soluble portion from Zhaotong lignite ethanolysis by positive-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance massa spectrometry. **Fuel**, v. 141, p. 268-274, 2015.

LIU, K.; NG, F. T. T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst. **Catalysis Today**, v. 149, n. 1–2, p. 28–34, 2010.

LOGNATHAN, S.; TIKMANI, M.; EDUBILLI, S.; MISHRA, A.; GHOSHAL, A. K. CO₂ adsorption kinetics on mesoporous sílica under wide range of pressure and temperature, **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 1-8, 2014.

MACHADO, L. E. Petróleo e Petroquímica. **Núcleo de Estudo de Economias de Baixo carbono, EBC**. São Paulo, 2012.

MACIEL, G. P. S. Extração de compostos nitrogenados do diesel e análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas (GCxGC/qMS), **Tese de Doutorado em Química – Pós-graduação em Química**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MADUREIRA, L. B. Adsorção calorimétrica de Quinolina em Sílica-Alumina a partir de soluções com n-hexadecano: Estudo da Cinética e da Isoterma. **Dissertação de Mestrado**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MAMBRINI, R. V.; SALDANHA, A. L. M.; ARDISSON, J. D.; ARAUJO, M. H.; MOURA, F. C. C. Adsorption of sulfur and nitrogen compounds on hydrophobic bentonite. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 286–293, 2013.

MAPLES, R. E. Petroleum Refinery Process Economics, 2^a Ed., Tulsa, Oklahoma, USA: **Pennwell Books**, 2000.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. **McGraw Hill International** Ed., 6 ed., p. 1132, 2000.

OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Simultaneous determination of neutral nitrogen compounds in gasoline and diesel by differential pulse voltammetry, **Talanta**, v. 72, p. 1106-1113, 2007.

PARKASH, S. Petroleum Fuels Manufacturing Handbook, USA: **Mc-Graw-Hill Companies**, 2010.

PEDLEY, J. F.; HILEY, R. W.; HANCOCK, R. A. Storage stability of petroleum derived fuel: synthesis of sediment precursor compounds and simulation of sediment formation using model system, **Fuel**, London, v. 68, p. 27-31, 1989.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surfasse reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2-13, 2009.

RAMESHRAJA D.; SRIVASTAVA V. C.; KUSHWAHA J. P.; MALL I. D. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash. **Chemical Engineering Journal**, v.181-182, p. 343-351, 2012.

RIAZI, M. R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. 1^a Ed. Philadelphia: **ASTM International**, v. 3, 2005.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: **John Wiley & Sons**, 1984.

RUTHVEN, D. M. Adsorption. In: Kirk-Othmer, **Encyclopedia of Chemical Technology**, 4^a Ed, v. 1, p. 251-268, 1995.

SALIM, V. M. M., BORGES, C.P., ALVEZ, T. L. M., “Fenômenos Interfaciais”, **Escola Piloto** – Programa de Engenharia Química – COPPE, UFRJ, 2005.

SANO, Y., CHOI, K., KORAI, Y., MOCHIDA, I. Effects of nitrogen and refractory sulfúfur species removal on the deep HDS of gas oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, n. 3, p. 169-174, 2004.

SILVA J. M. P. F.; SILVEIRA E. B.; COSTA A. L. H.; VELOSO C. O.; HENRIQUES C. A.; ZOTIN F. M. Z.; PAREDES M. L. L.; REIS R. A.; CHIARO S. S. X. Influence of the chemical composition of sílica-alumina adsorbents in sulfúfur and nitrogen compounds removal from hydrotreated diesel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 16000-16014, 2014.

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

SOUSA JUNIOR, C. S. Tecnologia de óleos pesados e ultrapesados. Dissertação de Mestrado. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis. 1ª Ed. New Jersey: **Wiley-Interscience**, v. 1, 2002.

SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. 5 ed. Boca Raton: **CRC Press**, 2014.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbono. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.47, n.8, p. 1275-1286, 2008.

SUZUKI, M. Adsorption and Engineering. **Chemical Engineering Monographs**, v.25. Japan: Kodansha, 1990.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. Fundamentos do Refino do Petróleo: Tecnologia e Economia. 3ªEd Rio de Janeiro: **Editora Interciência**, 2012.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surfasse área and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v.87, n.9-10, p. 1051-1069, 2015.

TIAN F.; SUN X.; LIU X.; ZHAND H.; LIU J.; GUO H.; ZHANG Y.; MENG C. Effective adsorptive denitrogenation from model fuels over yttrium ion-exchanged Y zeolite, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, in Press, 2019.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. 2 ed. Berlin: **Springer-Verlag**, 1984.

UOP Method 269-10. Nitrogen bases in hydrocarbons by titration. Conshohocken, PA: **American Society for Testing and Materials**, 2010.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, H. M.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of methylene blue on activated carbono produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models, **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 722-730, 2011.

VAZ, B. G. Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a Composição de Polares do Petróleo e Derivados. **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010, p.191.

VILELA P. B.; MATIAS C. A.; DALALIBERA A.; BECEGATO V. A.; PAULINO A. T. Polyacrylic acid-based and chitosan-based hydrogels for adsorption of cádmium: Equilibrium isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, Article 103327, 2019.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon: The State of the Art. **Environmental Science**, v. 29, p. 455-492, 1986.

WEN, J.; HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y.; CHU, W. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, p. 29-36, 2010.

WINTER, A. Caracterização de Frações Ultra-Pesadas de Petróleo Nacional por meio do Processo de Destilação Molecular. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007, 137 p.

YANG, R. T. Adsorbents: Fundamentals and Applications. **Wiley Interscience**. United States, p. 425, 2003.

YANG, H.; CHEN, J.; BRIKER, Y.; SZYNKARCZUK, R.; RING, Z. Effect of nitrogen removal from light cycle oil on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. **Catalysis Today**, v. 109, p. 16-23, 2005.

SARKER M.; NA H. J.; JHUNG S. H. Adsorptive removal of indole and quinoline from model fuel over various UiO-66s: Quantitative contributions of H-bonding and acid-base interactions to adsorption. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 4532-4539, 2018.

ZHANG, H.; LI, G.; JIA, Y.; LIU, H. Adsorptive Removal of Nitrogen-Containing Compounds from Fuel. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 1, p. 173-177, 2010.