

Dissertação de Mestrado

NOVOS ADSORVENTES PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ENXOFRE DE COMBUSTÍVEIS

Katherine Carrilho de Oliveira

Natal, fevereiro de 2015

Katherine Carrilho de Oliveira

**NOVOS ADSORVENTES PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO
DE ENXOFRE DE COMBUSTÍVEIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Recursos Humanos PRH – 14, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e coorientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Natal/RN, fevereiro de 2015

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Oliveira, Katherine Carrilho de.

Novos adsorventes para aplicação na remoção de enxofre de combustíveis /
Katherine Carrilho de Oliveira. - Natal, 2015.
96 f.: il.

Orientador: Tereza Neuma de Castro Dantas.

Coorientador: Afonso Avelino Dantas Neto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro
de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação
em Engenharia Química.

1. Adsorventes - Dissertação. 2. Diesel - Dissertação. 3. Enxofre - Dissertação. 4.
Diatomita - Dissertação. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Dantas Neto,
Afonso Avelino. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF

CDU 661.183(043.3)

OLIVEIRA, Katherine Carrilho - Novos adsorventes para aplicação na remoção de enxofre de combustíveis. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Área de Concentração: Engenharia Química, Natal/RN, Brasil.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

RESUMO:

Atualmente o mercado exige derivados de petróleo cada vez mais puros e, com isso, surge a necessidade de novos métodos para obtenção desses produtos que sejam mais eficientes e economicamente viáveis. Considerando a remoção do enxofre do diesel, a maioria das refinarias utiliza o processo de hidrogenação catalítica, a hidrodessulfurização. Esses processos são de elevado conteúdo energético e alto custo de produção, além de baixa eficiência na remoção do enxofre a baixas concentrações (abaixo de 500 ppm). A adsorção apresenta-se como uma alternativa eficiente e economicamente viável em relação às técnicas atualmente utilizadas. Com isso, o objetivo principal deste trabalho é desenvolver e otimizar a obtenção de novos adsorventes a base de diatomita, modificados com microemulsões de dois tensoativos não iônicos, agregando eficiência ao material, visando a sua aplicação na remoção do enxofre presente no diesel comercial. Para a modificação da diatomita, variou-se: os pontos de microemulsão para cada tensoativo (RNX 95 e UNTL 90), a fase aquosa da microemulsão através da utilização ou não de sais (CaCl_2 e BaCl_2), o tempo de contato durante a modificação e a forma de contato. Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, fluorescência de raios X, termogravimetria e adsorção de N_2 (BET) para a caracterização dos novos materiais obtidos. No estudo da capacidade de adsorção dos materiais obtidos, foi realizada uma modelagem estatística para avaliar a influência da concentração do sal na fase aquosa (20 ppm a 1500 ppm), da temperatura do banho finito (25 a 60°C) e da concentração de enxofre do diesel. Observou-se que a temperatura e a concentração de enxofre (300 a 1100 ppm) foram os parâmetros mais significativos, no qual aumentando-se seus valores aumenta-se a capacidade da argila modificada de adsorver o enxofre presente no diesel. A capacidade de adsorção aumentou de 0,43 mg/g para 1,34 mg/g com a otimização do ponto de microemulsão e com a adição de sais.

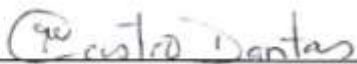
Palavras-chave: diesel, remoção de enxofre, adsorção, diatomita, tensoativos, microemulsão.

Katherine Carrilho de Oliveira

**NOVOS ADSORVENTES PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO
DE ENXOFRE DE COMBUSTÍVEIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

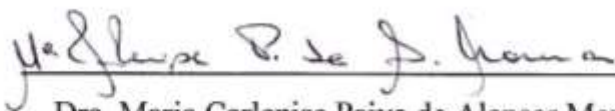
Aprovada em:



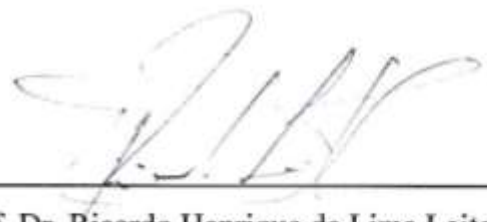
Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas
Orientadora – UFRN



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
Coorientador - UFRN



Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura
Membro Externo ao Programa – UFRN



Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite
Membro Externo a Instituição - UFRSA

ABSTRACT

APPLICATION OF NEW ADSORBENTS IN SULFUR REMOVAL FROM FUELS

Currently the market requires increasingly pure oil derivatives and, with that, comes the need for new methods for obtaining those products that are more efficient and economically viable. Considering the removal of sulfur from diesel, most refineries uses catalytic hydrogenation process, the hydrodesulfurization. These processes needs high energy content and high cost of production and has low efficiency in removing sulfur at low concentrations (below 500 ppm). The adsorption presents itself as an efficient and economically viable alternative in relation to the techniques currently used. With that, the main purpose of this work is to develop and optimize the obtaining of new adsorbents based on diatomite, modified with two non ionic surfactants microemulsions, adding efficiency to the material, to its application on removal of sulfur present in commercial diesel. Analyses were undertaken of scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), x-ray fluorescence (XRF), thermogravimetry (TG) and N₂ adsorption (BET) for characterization of new materials obtained. The variables used for diatomite modification were: microemulsion points for each surfactant (RNX 95 and UNTL 90), microemulsion aqueous phase through the use or non-use of salts (CaCl₂ and BaCl₂), the contact time during the modification and the contact form. The study of adsorption capacity of materials obtained was performed using a statistical modeling to evaluate the influence of salt concentration in the aqueous phase (20 ppm to 1500 ppm), finite bath temperature (25 to 60° C) and the concentration of sulphur in diesel. It was observed that the temperature and the concentration of sulphur (300 to 1100 ppm) were the most significant parameters, in which increasing their values increase the ability of modified clay to adsorb the sulphur in diesel fuel. Adsorption capacity increased from 0.43 to mg/g 1.34 mg/g with microemulsion point optimization and with the addition of salts.

Keywords: diesel, sulfur removal, adsorption, diatomite, surfactants, microemulsion.

Aos meus pais, José Dilson e Maria Elizabeth.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar esse trabalho e ter me dado muito força e muita luz.

À professora doutora Tereza Neuma de Castro Dantas, pela amizade, dedicação e orientação durante a realização desse trabalho e por me proporcionar crescimento individual e profissional.

Ao professor doutor Afonso Avelino Dantas Neto, o meu agradecimento pela orientação e pela amizade.

À Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura, por toda a ajuda durante o desenvolvimento desse trabalho e pela amizade.

Aos professores do PPGEQ, por todo o conhecimento passado, pela dedicação e paciência com os alunos.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos: Rayana, Natália, Yasmine, Tamyris, Ana Paula, Kaline e Kahildete, pelo apoio e troca de conhecimentos.

À Geneyse, pela ajuda na execução dos experimentos.

Aos meus amigos de mestrado: Laís, Marina, Daniel, Marcell, Igor e Mineiro, por me ajudarem em todas as fases do curso e pela amizade.

Aos demais amigos e amigas: Iane, Adolfo, Valdeir e Letícia, que direta ou indiretamente contribuíram nessa caminhada.

Ao NUPEG, NUPPRAR (especialmente a Mariela) e DEMat, pela colaboração nas análises indispensáveis ao desenvolvimento desse trabalho.

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e a Petrobras, em especial ao PRH-14, pelo incentivo financeiro e pela contribuição no desenvolvimento de estudos na área de petróleo e gás.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xv
NOMENCLATURAS	xvii
1. Introdução.....	2
2. Aspectos Teóricos e Estado da Arte	5
2.1. Aspectos gerais sobre o processo de remoção do enxofre.....	5
2.1.1. Introdução.....	5
2.1.2. Diesel.....	5
2.1.3. Concentração de enxofre no diesel.....	6
2.1.4. Efeitos tóxicos	7
2.1.5. Técnicas convencionais para a remoção do enxofre	8
2.2. Aspectos gerais sobre o processo de adsorção.....	8
2.2.1. Introdução.....	8
2.2.2. Definição	9
2.2.3. Tipos de adsorção	9
2.2.4. Fatores que afetam a adsorção.....	10
2.2.5. Tipos de adsorventes	11
2.2.6. Isotermas de Adsorção.....	11
2.2.6.1. Modelo de Langmuir.....	13
2.2.6.2. Modelo de Freundlich	14
2.2.6.3. Modelo de BET	15
2.2.7. Cinética de adsorção.....	16
2.2.8. Processo de dessorção	16
2.3. Modificação de argilas utilizando tensoativo	17
2.3.1. Introdução.....	17

2.3.2.	Tensoativo	17
2.3.2.1.	Definição	17
2.3.2.2.	Classificação dos tensoativos	17
2.3.2.3.	Propriedades dos tensoativos	18
2.3.2.4.	Microemulsões	21
2.3.3.	Argilominerais	23
2.3.3.1.	Diatomita.....	24
2.4.	Planejamento experimental.....	25
2.4.1.	Introdução.....	25
2.4.2.	Planejamento fatorial completo	25
2.5.	Estado da Arte.....	27
2.5.1.	Introdução.....	27
2.5.2.	Remoção do enxofre.....	27
2.5.3.	Diatomita e sua aplicação na dessulfurização	31
2.5.4.	Diatomita modificada com microemulsão.....	31
3.	Materiais e Métodos	34
3.1.	Introdução	34
3.2.	Materiais	34
3.2.1.	Equipamentos	34
3.2.2.	Reagentes.....	35
3.2.	Métodos	36
3.2.1.	Determinação da região de microemulsão.....	36
3.2.2.	Modificação do adsorvente.....	37
3.2.3.	Caracterização	38
3.2.3.1.	Fluorescência de raios X (FRX).....	38
3.2.3.2.	Difração de raios X (DRX)	38
3.2.3.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
3.2.3.4.	Análises térmicas (TG e ATD).....	40

3.2.3.5.	Adsorção de N ₂ (BET)	40
3.2.4.	Ensaio em banho finito e determinação do teor de enxofre	40
3.2.5.	Otimização dos parâmetros de adsorção	41
4.	Resultados e Discussões	44
4.1.	Introdução	44
4.2.	Determinação do sistema microemulsionado	44
4.2.1.	Caracterização dos sistemas microemulsionados	48
4.2.1.1.	Tensão superficial	48
4.2.1.2.	Reologia	50
4.3.	Adsorvente	50
4.3.1.	Caracterização da diatomita.....	50
4.3.1.1.	Fluorescência de raios X (FRX).....	51
4.3.1.2.	Difração de raios X	51
4.3.1.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54
4.3.2.	Análises térmicas (TG e ADT).....	57
4.3.3.	Adsorção de N ₂ (BET).....	62
4.3.4.	Modificação da superfície do adsorvente (diatomita)	62
4.3.4.1.	Influência do tipo de contato no tratamento da diatomita.....	63
4.3.4.2.	Influência do tempo de contato microemulsão/diatomita	63
4.3.4.3.	Influência do tensoativo e do ponto de microemulsão na capacidade de adsorção da diatomita	64
4.3.4.4.	Influência da fase aquosa da microemulsão na capacidade de adsorção do enxofre	67
4.4.	Ensaio de adsorção em banho finito.....	68
4.4.1.	Influência do tempo de contato do diesel com a diatomita modificada com microemulsão na capacidade de adsorção do enxofre.....	68
4.4.2.	Influência da concentração inicial de enxofre do diesel com a diatomita modificada com microemulsão na capacidade de adsorção do enxofre	69
4.5.	Otimização dos parâmetros da adsorção de enxofre em banho finito	71

5. Conclusões.....	86
Referências Bibliográficas.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Consumo de combustíveis selecionados no período de 2000 a 2011.	5
Figura 2.2. Compostos sulfurados: (a) benzotiofeno; (b) dibenzotiofeno.	6
Figura 2.3. Representação esquemática dos principais tipos de isotermas.	12
Figura 2.4. Principais isotermas de adsorção.	12
Figura 2.5. Molécula de tensoativo.	17
Figura 2.6. Formação de micelas.	19
Figura 2.7. Tipos de micela.	20
Figura 2.8. Técnicas utilizadas e o ponto de quebra para determinação da c.m.c.	20
Figura 2.9. Transições de fases de Winsor pelo aumento da temperatura (tensoativos não iônicos) e da salinidade (tensoativos iônicos).	22
Figura 2.10. Diagrama de fases pseudo ternário.	23
Figura 3.1. Analisador de enxofre Antek 9000NS.	41
Figura 4.1. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: água de torneira (ADT), n-Butanol/UNTL 90, hexano.	45
Figura 4.2. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: solução aquosa de CaCl ₂ 20 ppm, n-Butanol/UNTL 90, hexano.	45
Figura 4.3. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: solução aquosa de CaCl ₂ 1500 ppm, n-Butanol/UNTL 90, hexano.	46
Figura 4.4. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: água de torneira (ADT), n-Butanol/RNX 95, hexano.	46
Figura 4.5. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: solução aquosa de CaCl ₂ 20 ppm, n-Butanol/RNX 95, hexano.	47
Figura 4.6. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: solução aquosa de CaCl ₂ 1500 ppm, n-Butanol/RNX 95, hexano.	47
Figura 4.7. Difratoograma da diatomita natural.	52
Figura 4.8. Difratoogramas da diatomita modificada com a $\mu 2A$ (a) com fase aquosa ADT, (b) com fase aquosa CaCl ₂ 20 ppm e (c) com fase aquosa BaCl ₂ 1500 ppm.	52
Figura 4.9. Difratoogramas da diatomita modificada com a $\mu 1R$ (a) com fase aquosa ADT, (b) com fase aquosa CaCl ₂ 20 ppm e (c) com fase aquosa BaCl ₂ 1500 ppm.	53
Figura 4.10. Micrografias da diatomita natural: (a) com aumento de 1000 vezes; (b) com aumento de 2500 vezes e (c) com aumento de 8000 vezes.	54

Figura 4.11. Micrografias da diatomita modificada com $\mu 2A$ com fase aquosa ADT: (a) com aumento de 1500 vezes e (b) com aumento de 6000 vezes.	55
Figura 4.12. Micrografias da diatomita modificada com $\mu 2A$ com fase aquosa $CaCl_2$ 20 ppm: (a) com aumento de 1000 vezes e (b) com aumento de 2500 vezes.....	55
Figura 4.13. Micrografias da diatomita modificada com $\mu 2A$ com fase aquosa $BaCl_2$ 1500 ppm: (a) com aumento de 1200 vezes e (b) com aumento de 2500 vezes.	55
Figura 4.14. Micrografias da diatomita modificada com $\mu 1R$ com fase aquosa ADT: (a) com aumento de 1800 vezes e (b) com aumento de 6000 vezes.	56
Figura 4.15. Micrografias da diatomita modificada com $\mu 1R$ com fase aquosa $CaCl_2$ 20 ppm: (a) com aumento de 1500 vezes e (b) com aumento de 6000 vezes.....	56
Figura 4.16. Micrografias da diatomita modificada com $\mu 1R$ com fase aquosa $BaCl_2$ 1500 ppm: (a) com aumento de 1500 vezes e (b) com aumento de 4000 vezes.	56
Figura 4.17. Curvas TGA e DTA para a diatomita pura.	58
Figura 4.18. Curvas TGA e DTA para a diatomita modificada com $\mu 1R$ com fase aquosa (a) ADT; (b) $CaCl_2$ 20 ppm; e (c) $BaCl_2$ 1500 ppm.....	58
Figura 4.19. Curvas TGA e DTA para a diatomita modificada com $\mu 2A$ com fase aquosa (a) ADT; (b) $CaCl_2$ 20 ppm; e (c) $BaCl_2$ 1500 ppm.....	60
Figura 4.20. Capacidade de adsorção <i>versus</i> tempo de contato.	64
Figura 4.21. Estrutura do UNTL 90.	66
Figura 4.22. Estrutura do RNX 95.....	66
Figura 4.23. Capacidade de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a $\mu 1R$, com ADT em sua fase aquosa, em função do tempo.	68
Figura 4.24. Capacidade de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a $\mu 2A$, com ADT em sua fase aquosa, em função do tempo.	68
Figura 4.25. Estudo da capacidade de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a $\mu 1R$, com ADT em sua fase aquosa, em função da concentração inicial de enxofre no diesel.	70
Figura 4.26. Estudo da capacidade de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a $\mu 2A$, com ADT em sua fase aquosa, em função concentração inicial de enxofre no diesel. ...	70
Figura 4.27. Efeito das variáveis estudadas através do gráfico de pareto a 95% de confiança para o RNX 95 com fase aquosa $CaCl_2$	73
Figura 4.28. Efeito das variáveis estudadas através do gráfico de pareto a 95% de confiança para o UNTL 90 com fase aquosa $CaCl_2$	74

Figura 4.29. Valores preditos <i>versus</i> valores observados da capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita modificada com o RNX 95 com fase aquosa CaCl ₂	75
Figura 4.30. Valores preditos <i>versus</i> valores observados da capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita modificada com o UNTL 90 com fase aquosa CaCl ₂	75
Figura 4.31. Efeito das variáveis estudadas através do gráfico de pareto a 95% de confiança para o RNX 95 com fase aquosa BaCl ₂	77
Figura 4.32. Efeito das variáveis estudadas através do gráfico de pareto a 95% de confiança para o UNTL 90 com fase aquosa BaCl ₂	78
Figura 4.33. Valores preditos <i>versus</i> valores observados da capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita modificada com o RNX 95 com fase aquosa BaCl ₂	79
Figura 4.34. Valores preditos <i>versus</i> valores observados da capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita modificada com o UNTL 90 com fase aquosa BaCl ₂	79
Figura 4.35. Superfícies de isorespostas para os ensaios de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a μ 1R (a) fixando a concentração de enxofre em 700 ppm; (b) fixando BaCl ₂ 760 ppm e (c) fixando a temperatura 42,5°C.	81
Figura 4.36. Superfícies de isorespostas para os ensaios de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a μ 2A (a) fixando a concentração de enxofre em 700 ppm; (b) fixando BaCl ₂ 760 ppm e (c) fixando a temperatura 42,5°C.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Classificação da qualidade dos depósitos de diatomitas.....	24
Tabela 3.1. Propriedades do óleo diesel A - S1800.....	35
Tabela 3.2. Propriedades do óleo diesel A - S10.....	35
Tabela 3.3. Constituintes utilizados na construção dos diagramas de fases.....	37
Tabela 3.4. Níveis assumidos para os fatores estudados na adsorção do enxofre pela diatomita modificada com microemulsão.....	42
Tabela 3.5. Matriz do planejamento fatorial completo 2 ³	42
Tabela 4.1. Composições das microemulsões escolhidas para modificação das argilas com os tensoativos UNTL 90 e o RNX 95.	48
Tabela 4.2. Tensão superficial dos pontos de microemulsão, com UNTL 90 e RNX 95, com fase aquosa DT, CaCl ₂ e BaCl ₂ , com 20 e 1500ppm.....	49
Tabela 4.3. Viscosidade experimental aparente para os pontos μ 1A, μ 2A, μ 3A, μ 1R, μ 2R, μ 3R com ADT, e μ 2A e μ 1R com soluções aquosas de CaCl ₂ e BaCl ₂ , 20 e 1500ppm.	50
Tabela 4.4. Resultados de FRX da diatomita natural.	51
Tabela 4.5. Área superficial BET, volume de poros total e média dos diâmetros de poros para as amostras de diatomita natural, μ 2A com soluções 20 ppm de CaCl ₂ e 1500 ppm de BaCl ₂ e μ 1R com solução de 1500 ppm de BaCl ₂	62
Tabela 4.6. Influência do tipo de agitação na capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita modificada com a μ 1A.	63
Tabela 4.7. Influência do tempo de contato da μ 2A com a diatomita na capacidade de adsorção.	64
Tabela 4.8. Capacidades de adsorção do enxofre para a diatomita natural e modificada com solução de tensoativo e com microemulsão (μ 2A).....	65
Tabela 4.9. Comparação entre os tensoativos RNX 95 e o UNTL 90 em microemulsão na capacidade de adsorção da diatomita.....	65
Tabela 4.10. Variação da capacidade de adsorção com o ponto de microemulsão para o tensoativo UNTL 90 com razão C/T=0,5.	66
Tabela 4.11. Influência da fase aquosa da microemulsão na capacidade de adsorção.	67
Tabela 4.12. Parâmetros do modelo de Freundlich para a adsorção do enxofre do diesel pelas diatomitas modificadas com as μ 2A e μ 1R com fase aquosa ADT.	71
Tabela 4.13. Resultados do planejamento experimental para o RNX 95 (μ 1R) e o UNTL 90 (μ 2A), com solução aquosa de CaCl ₂ como FA da microemulsão.	72

Tabela 4.14. Resultados do planejamento experimental para o RNX 95 (μ 1R) e o UNTL 90 (μ 2A), com solução aquosa de $BaCl_2$ como FA da microemulsão.	72
Tabela 4.15. ANOVA para a capacidade de adsorção da diatomita modificada com μ 1R, com fase aquosa $CaCl_2$	76
Tabela 4.16. ANOVA para a capacidade de adsorção da diatomita modificada com μ 2A, com fase aquosa $CaCl_2$	76
Tabela 4.17. ANOVA para a capacidade de adsorção da diatomita modificada com μ 1R, com fase aquosa $BaCl_2$	80
Tabela 4.18. ANOVA para a capacidade de adsorção da diatomita modificada com μ 2A, com fase aquosa $BaCl_2$	80

NOMENCLATURAS

μ	- Microemulsão
A/O	- Microemulsão do tipo água em óleo
ADT	- Água de torneira
ANP	- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	- Modelo de isothermas desenvolvidos por Brunauer, Emmett e Teller
C/T	- Razão cotensoativo/tensoativo
C_0	- Concentração inicial de adsorbato
C_E	- Concentração final de adsorbato
CNP	- Conselho Nacional do Petróleo
CNTP	- Condições Normais de Temperatura e Pressão
DRX	- Difração de raios X
FA	- Fase aquosa
FO	- Fase orgânica
M_{ads}	- Massa de adsorvente
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
O/A	- Microemulsão do tipo óleo em água
RNX 95	- Nonilfenol etoxilado
UNTL 90	- Álcool laurílico etoxilado
WI	- Sistema de Winsor I
WII	- Sistema de Winsor II
WIII	- Sistema de Winsor III
WIV	- Sistema de Winsor IV

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. Introdução

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos que participa da matriz energética mundial. Existe, cada vez mais, uma demanda do mercado para a obtenção de derivados de petróleo mais puros e, com isso, surge a necessidade de desenvolver novos métodos, mais eficientes e economicamente viáveis, para obtenção desses produtos.

O óleo diesel é um derivado da destilação do petróleo bruto que é usado como combustível nos motores a diesel e é constituído, principalmente, de hidrocarbonetos e baixas concentrações de nitrogênio, oxigênio e enxofre. No ano de 2014, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, foram vendidos pelas distribuidoras mais de 63 milhões de m³ de óleo diesel no Brasil, um crescimento de 7,94% com relação ao ano de 2013.

Em 2013, a ANP aprovou as novas especificações para o óleo diesel (Resolução nº 50/2013 da ANP). Com esta resolução torna-se obrigatória a comercialização em todo o território nacional dos óleos diesel A (sem adição de biodiesel) e B (com adição de biodiesel) com teor de enxofre máximo de 500 ppm.

A alta concentração de enxofre presente nos combustíveis, em especial na gasolina e no diesel, ocasiona emissões elevadas de material particulado e óxidos de enxofre, além de aumentar a corrosividade do combustível. Esta mistura de materiais particulados e óxidos de enxofre é nociva ao meio ambiente e aos seres humanos.

Os processos desenvolvidos até hoje para a remoção do enxofre se mostraram eficientes em combustíveis com maior concentração de enxofre, conseguindo reduzir até, em torno de, 500 ppm a concentração desse contaminante. Para remoções mais completas e em combustíveis com concentrações de enxofre mais baixas, as tecnologias utilizadas ainda apresentam limitações, além de necessitarem de uma alta demanda energética.

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área da engenharia química, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica e as atuais exigências ambientais, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária economicamente viável nos processos de separação e purificação de materiais.

A abundância e o baixo custo das argilas, além do potencial que apresentam como materiais com propriedades catalíticas, principalmente quando modificadas, faz com que o seu uso se torne amplo e seja foco de diversos estudos.

Na literatura vários trabalhos científicos foram desenvolvidos com o objetivo de remover o enxofre do diesel e da gasolina. Considerando, por exemplo, a remoção do enxofre do diesel, a maioria das refinarias de petróleo utiliza o processo de hidrotreatamento por hidrogenação catalítica, mais especificamente, a hidrodessulfurização. Esses processos necessitam de uma elevada demanda energética, ocasionando elevado custo de produção, além de baixa eficiência na remoção do enxofre a baixas concentrações (abaixo de 500 ppm). Devido a essa baixa eficiência nos processos, vários trabalhos estão sendo desenvolvidos para otimizar esta remoção, pois há uma demanda crescente desses combustíveis mais limpos. Diante desse contexto, este trabalho aborda a modificação de uma argila utilizando tensoativo e seus sistemas, visando aplicar na remoção de enxofre do diesel, de forma a contribuir para a indústria de derivados de petróleo, propondo uma remoção inovadora, eficiente e economicamente viável em relação às técnicas atualmente utilizadas.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA

ARTE

2. Aspectos Teóricos e Estado da Arte

2.1. Aspectos gerais sobre o processo de remoção do enxofre

2.1.1. Introdução

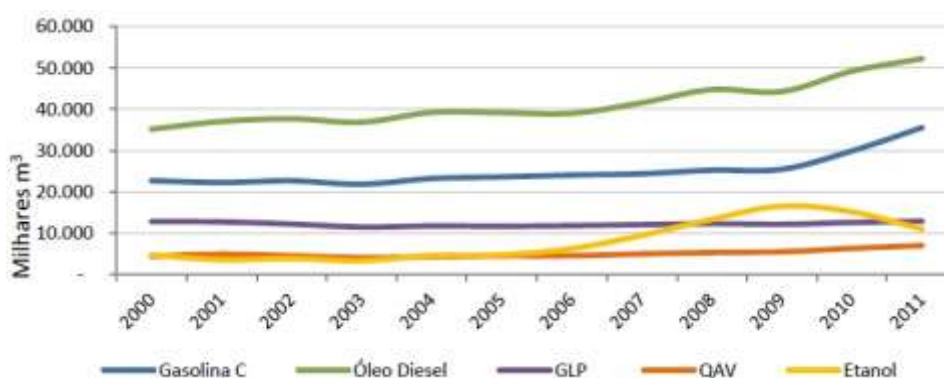
A dessulfurização é importante do ponto de vista ambiental e da vida útil dos componentes dos motores, e vem sendo bastante estudada, a fim de se adequar às normatizações atuais, que exigem a redução da concentração de enxofre nos principais combustíveis rodoviários. Com isso, tem-se buscado o desenvolvimento de novas tecnologias para a remoção do enxofre presente nos combustíveis. Estudos recentes utilizam o processo de adsorção para efetivar essa remoção, que tem se mostrado eficiente.

2.1.2. Diesel

O óleo diesel é um derivado do petróleo oriundo da destilação das frações pesadas, o qual é composto basicamente por hidrocarbonetos de cadeias com oito ou mais carbonos e baixas concentrações de enxofre, nitrogênio e oxigênio.

O óleo diesel foi um dos combustíveis que apresentou maior consumo durante os últimos anos, conforme pode ser visto na Figura 2.1. Com o crescimento no consumo do óleo diesel existe a necessidade da obtenção deste derivado cada vez mais limpo para atender as exigências ambientais e do mercado.

Figura 2.1. Consumo de combustíveis selecionados no período de 2000 a 2011.

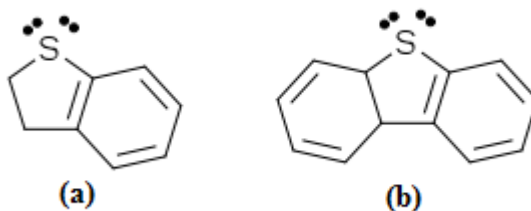


Fonte: Estatística anual da ANP, 2013.

2.1.3. Concentração de enxofre no diesel

O teor de enxofre presente no óleo diesel é principalmente devido a presença de benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos e seus derivados alquilados (Figura 2.2). São em torno de 42 benzotiofenos alquilados e 29 dibenzotiofenos alquilados.

Figura 2.2. Compostos sulfurados: (a) benzotiofeno; (b) dibenzotiofeno.



Fonte: Autor.

De acordo com a evolução das especificações obtidas com dados da ANP (2013b), o teor de enxofre máximo no Brasil já chegou a 13000 ppm entre os anos 1976 e 1980 devido a crise do petróleo de 1973 e a necessidade de garantir o abastecimento nacional (resolução CNP n°6 de 29/11/1973).

Com a criação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em 1981, iniciou-se um ciclo de melhorias na área ambiental e uma delas foi a criação do Programa de controle da poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE) que controla a poluição veicular no país. Devido a isso, houve a necessidade de melhorar a qualidade dos combustíveis para atender a estes novos padrões de emissões.

Novas especificações para o óleo diesel foram introduzidas em 2006, resolução n° 15 da ANP, que estabelecia duas especificações para o óleo diesel comercializado no Brasil: Metropolitano e Interior, com 500 e 2000 ppm de enxofre respectivamente. Esta resolução introduziu o controle da lubricidade para o diesel com 500 ppm, que é deteriorado quando o diesel passa pelo hidrotatamento para a remoção do enxofre. Com isso, surge a necessidade de uma expansão do refino, com um aumento da capacidade de hidrotatamento associada a redução significativa do teor de enxofre máximo de todo o óleo diesel produzido.

Em 2007, a Resolução n° 32 da ANP, de 17/10/2007, estabeleceu as características do óleo diesel com 50 ppm de enxofre (S50) que deveria entrar em vigor de acordo com a entrada no mercado destes veículos e da adequação logística para suprimento.

Para atendimento aos limites de emissões veiculares preconizados na Resolução nº315/2002 do CONAMA, o óleo diesel que deveria ser fornecido aos novos veículos pesados fabricados ou importados a partir de janeiro de 2009 seria o S50. Porém, a Petrobras e as montadoras alegaram impossibilidade de atender a resolução na data prevista e, no segmento rodoviário. A Petrobras comprometeu-se a introduzir o S50 gradualmente ao longo dos anos de 2009, 2010 e 2011. Além disso, em 2009 todo o óleo diesel com 2000 ppm de enxofre deveria ser substituído pelo diesel com 1800 ppm de enxofre, e, apenas em 2014 ao diesel com 500 ppm de enxofre. Assim, a ANP publicou as resoluções nº 41 e nº 43, ambas em 26/12/2008, determinando, respectivamente, a redução do teor de enxofre do diesel de 2000 para 1800 ppm e o cronograma de implantação do óleo diesel com 50 ppm de enxofre.

A resolução ANP nº 31, publicada em 15/10/2009, regulamentou a especificação do diesel S10 com 10 ppm de enxofre, estabelecendo também, a distribuição do óleo diesel S10 que seria de acordo com o Plano de Abastecimento definido pela ANP.

Na Resolução da ANP nº 50, de 23/12/2013, os combustíveis base diesel para uso rodoviário foram classificados como:

Óleo diesel A: combustível produzido nas refinarias, nas centrais de matérias-primas petroquímicas e nos formuladores, destinados a veículos dotados de motores ciclo Diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel.

Óleo diesel B: óleo diesel A adicionado de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

Os óleos diesel A e B são nomeados de S10 e S500 de acordo com o seu teor máximo de enxofre.

Com o diesel S10, a evolução das especificações de óleo diesel no Brasil se completa em termos de teor de enxofre, atingindo o valor mínimo encontrado pelas especificações de diesel espalhadas pelo mundo.

2.1.4. Efeitos tóxicos

A alta concentração de enxofre emitida com a queima do diesel traz prejuízos para o motor do veículo, para o meio ambiente e para a saúde das pessoas. O aumento da concentração de óxidos de enxofre e nitrogênio na atmosfera ocasiona o aumento da acidez na água da chuva pela tendência a formação de ácidos. O aumento da acidez das chuvas pode provocar a acidificação de lagos e do solo além do arraste de metais pesados do solo para lagos e rios. No motor do veículo pode ocasionar corrosão dos componentes internos,

reduzindo a vida útil e a sua eficiência. Para a saúde das pessoas, a emissão de SO₂ contribui para a formação de ácidos no corpo humano, podendo causar problemas respiratórios.

2.1.5. Técnicas convencionais para a remoção do enxofre

Nas refinarias utiliza-se o processo de hidrotreatamento por hidrogenação catalítica para a remoção dos contaminantes e para o ajuste da especificação dos combustíveis em relação ao teor de hidrocarbonetos instáveis e/ou aromáticos. Para a remoção específica do enxofre é utilizada a hidrodessulfurização (HDS), através de reações catalíticas com catalisadores com uma base de alumina impregnada com cobalto e molibdênio (CoMo) ou com níquel e molibdênio (NiMo).

A remoção dos compostos de enxofre se torna cada vez mais difícil quanto menor forem as suas concentrações. Os compostos remanescentes no diesel, em concentrações menores que 500 ppm, são em sua maioria os dibenzotiofenos (DBT), como o 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), que tem uma menor reatividade nos processos de hidrodessulfurização e é considerado o mais difícil de ser removido, sendo usualmente referido como composto de enxofre refratário (BHANDARI et al., 2006; BREYSSE et al., 2003; CRISTOL et al., 2004; HERNANDEZ-MALDONATO e YANG, 2004; MA et al., 2002; SONG e MA, 2003).

Devido a necessidade de atender as especificações de limites máximos de emissão para veículos leves novos, impostas pela resolução do CONAMA n° 415, de 24/09/2009, é preciso a utilização de outros processos para a remoção mais completa do enxofre, como, por exemplo, a adsorção.

O processo de adsorção para remover o enxofre apresenta a vantagem, em relação a hidrodessulfurização, de ser realizada a temperatura e pressão ambientes e por conseguir uma maior remoção mesmo a baixas concentrações.

2.2. Aspectos gerais sobre o processo de adsorção

2.2.1. Introdução

Estudos vêm demonstrando que a utilização de processos de adsorção para a remoção do enxofre e do nitrogênio do diesel é viável e eficiente desde que seja escolhido o adsorvente adequado e que as condições de operação sejam otimizadas (BU et al., 2011; HUSSAIN e TATARCHUK, 2013; SANTOS et al., 2012; WANG et al., 2014).

2.2.2. Definição

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gás, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. É um dos fenômenos de transporte no qual a transferência de massa se dá quando existe uma superfície de contato entre o sólido e o gás, ou o líquido, e a concentração de determinado componente deste gás, ou deste líquido, é maior nesta superfície do que no interior do gás ou do líquido. Esta é uma propriedade fundamental da matéria originada pelas forças atrativas entre as moléculas (GOMIDE, 1988; RUTHVEN, 1984).

Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção; adsorvato, o fluido em contato com o adsorvente; e adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente.

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsortivas dependem do tamanho e da distribuição do tamanho dos poros, bem como da natureza da superfície sólida.

2.2.3. Tipos de adsorção

As moléculas e átomos podem se ligar fisicamente ou quimicamente a uma superfície sólida. A adsorção física (também chamada de fisissorção) é proveniente de fracas interações (forças de van der Waals) entre o adsorvato e o adsorvente. As interações de van der Waals são de longo alcance, porém fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação. A entalpia da adsorção física pode ser medida pela determinação da elevação da temperatura da amostra, cuja capacidade calorífica seja conhecida. Valores típicos estão na faixa de 20 kJ/mol. Além disso, podem se formar camadas moleculares sobrepostas (MOURA, 2001).

Na adsorção química (também chamada de quimissorção) as moléculas (ou átomos) se unem a superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes) e forma-se apenas uma camada molecular adsorvida. A entalpia da adsorção química é muito maior do que a da adsorção física, e os valores representativos estão na faixa de 200 kJ/mol. A distância entre a superfície do adsorvente e o átomo mais próximo do adsorvato é menor na adsorção química do que na adsorção física (AIROLDI e FARIAS, 2000; RUTHVEN, 1984).

2.2.4. Fatores que afetam a adsorção

Vários fatores podem afetar a extensão na qual um dado adsorbato irá adsorver-se sobre uma superfície porosa, são eles: temperatura, natureza do solvente, presença de sais inorgânicos, natureza do adsorvente, área superficial do adsorvente e a estrutura do poro.

Normalmente, com a elevação da temperatura, há uma redução na adsorção, o que se deve, em parte, ao fato das moléculas adsorvidas terem maiores energias vibracionais, podendo, conseqüentemente, serem desorvidas da superfície. Contudo, deve-se considerar que alguns sistemas podem ter esta capacidade aumentada (COONEY, 1999).

Tendo em vista que a principal função do solvente, ou adsortivo, é criar uma interface líquido-sólido, a influência desse componente tem um efeito bastante relevante, e não deve competir com a superfície do sólido com relação à atração do soluto.

A taxa de adsorção é determinada principalmente pela tensão interfacial sólido-líquido e, sendo esta uma medida difícil de ser obtida, normalmente faz-se uma aproximação deste valor à tensão superficial do líquido com o ar (ROBERT, 1989).

Embora a adsorção física de gases ou vapores sobre adsorventes sólidos seja extremamente rápida, a adsorção em fase líquida ocorre de maneira bem mais lenta. A viscosidade da solução é um fator ativo sobre a velocidade de adsorção, sendo possível que, diminuindo a viscosidade por aquecimento, haja um aumento na velocidade.

Tendo em vista que a substância a ser adsorvida deve mover-se dentro de um solvente com certa viscosidade, o adsorvente a ser utilizado em fase líquida tem, em geral, características diferentes daqueles que são utilizados em fase gasosa.

A estrutura do poro é importante devido ao seu diâmetro, que pode agir como agente controlador no processo de adsorção, permitindo que partículas de diâmetros menores penetrem no interior do sólido, excluindo aquelas com diâmetro superior.

Nos adsorventes empregados em fase gasosa, uma elevada capacidade de adsorção está ligada a uma superfície interna bastante desenvolvida. O diâmetro dos capilares que produzem esta área deve ter abertura suficiente para permitir a penetração das moléculas de adsorbato.

Quando os adsorventes trabalham em meio líquido, sofrem ação inicialmente na superfície externa. Quanto à superfície interna, esta deve ser acessível através de poros ou capilares com diâmetros superiores aos necessários para uma adsorção rápida de gás (ROBERT, 1989).

Normalmente imagina-se que a quantidade de adsorbato que pode ser adsorvida é diretamente proporcional à área superficial interna, o que nem sempre é verdadeiro. Deve-se

ter em mente que a medida da área superficial é normalmente obtida através da quantidade de N_2 , que é uma molécula pequena, que pode ser adsorvida a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (ponto de ebulição do N_2). Quando o processo visa à adsorção de uma molécula maior, grande parte desta área superficial interna torna-se inacessível.

A superfície de alguns adsorventes e, portanto, suas capacidades adsorptivas, podem ser alteradas se algumas espécies são adsorvidas ou alguns tratamentos são efetuados visando modificar suas propriedades e sua carga superficial (COONEY, 1999).

Para alcançar uma significativa capacidade de adsorção, um adsorvente deve ter uma alta área específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa, com predominância de microporos. A superfície que corresponde a 1 g de adsorvente é denominada “área específica”, sendo esta grandeza normalmente expressa em m^2/g (GUERASIMOV et al., 1977).

Muitos sólidos possuem habilidade de adsorver espécies de gases e líquidos. Contudo, somente poucos possuem seletividade e capacidade suficientes para torná-los aptos a serem aplicados como adsorventes comerciais (SEADER e HENLEY, 1998).

2.2.5. Tipos de adsorventes

Os adsorventes podem ser classificados de acordo com suas características químicas (ácidas ou básicas), propriedades texturais (área específica, tamanho e volume de poros) e morfológicas (materiais amorfos, cristalinos, esféricos e fibriformes) (BIAZON, 2008).

Dentre as propriedades morfológicas, os materiais amorfos e cristalinos apresentam maior relevância no processo de adsorção.

Materiais amorfos são denominados aqueles que não possuem ordenação espacial a longa distância e, assim, não possuem estrutura cristalina definida. Os principais adsorventes amorfos são: carvão ativado, sílica-gel, alumina. Apresentam áreas específicas entre 200-1000 m^2/g e uma ampla faixa de distribuição de tamanho de poros.

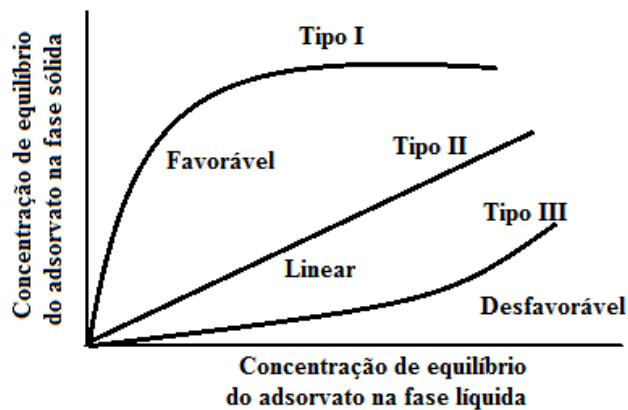
Os materiais cristalinos se caracterizam por apresentarem uma estrutura ordenada com o qual os átomos estão dispostos em posições fixas no espaço. Dentre eles temos as zeólitas, os materiais mesoporosos e a crisotila.

2.2.6. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção caracterizam o equilíbrio atingido pelo sistema em estudo e podem ser divididas, de uma forma geral, em dois grandes grupos: isotermas favoráveis e

desfavoráveis (DEVAULT, 1943). Na Figura 2.3 pode-se observar o comportamento dessas isotermas.

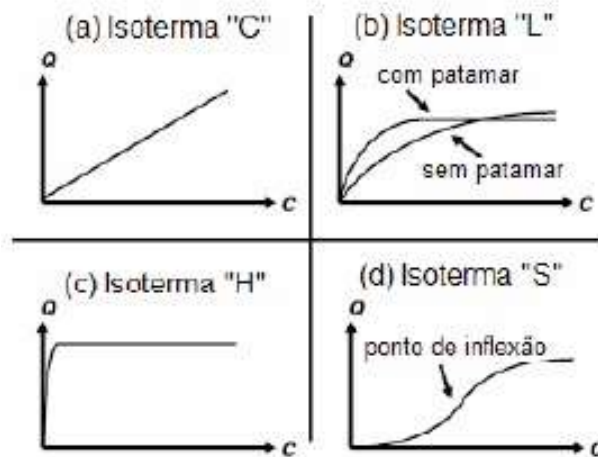
Figura 2.3. Representação esquemática dos principais tipos de isotermas.



Fonte: Autor.

Em 1974, Giles et al. propuseram uma modelagem geral para as isotermas de adsorção, nas quais quatro são as mais comumente observadas, de acordo com a Figura 2.4.

Figura 2.4. Principais isotermas de adsorção.



Fonte: (GOMES, 2009)

Na isoterma tipo C a curva é a linha reta partindo da origem. Observa-se que a taxa (coeficiente de distribuição ou partição) entre a concentração do composto remanescente na solução e adsorvido sobre o sólido é a mesma em qualquer concentração.

Na isoterma L a taxa entre a concentração de compostos remanescentes na solução e adsorvido sobre o sólido diminui quando a concentração de soluto aumenta, sugerindo a saturação progressiva do sólido.

A isoterma H é apenas um caso particular da isoterma L, no qual a inclinação inicial é muito alta devido a alta afinidade dos compostos com o sólido.

A isoterma S é uma curva sigmoidal apresentando um ponto de inflexão. Esse tipo de isoterma é sempre resultado de no mínimo dois mecanismos opostos.

Quando considera-se a adsorção em banho finito, utiliza-se um balanço de massa entre as condições iniciais, concentração inicial de adsorbato (C_0), e as condições finais, concentração final do adsorbato (C_E), levando-se em conta a massa do adsorvente utilizada (M_{ads}) e o volume de fluido (V), para se obter a quantidade de soluto adsorvida sobre o adsorvente, expressa pela equação (1):

$$q = \frac{V(C_0 - C_E)}{M_{ads}} \quad (1)$$

Diferentes modelos de equilíbrio foram desenvolvidos para descrever os fenômenos que ocorrem no processo de adsorção. Os principais modelos são os de: Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1907) e Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938).

2.2.6.1. Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir parte do pressuposto de existirem sítios livres, onde ocorre a adsorção das moléculas do adsorbato. É válida apenas para adsorção em monocamada e para sistemas nos quais o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro da molécula a ser adsorvida. Cada sítio ativo da superfície só pode acomodar uma molécula do adsorbato em um local fixo, ou seja, não existe mobilidade, e a adsorção máxima ocorre quando a monocamada é saturada pelas moléculas do adsorbato. Admite-se que a adsorção é energeticamente idêntica em todos os sítios ativos da superfície e independe da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança.

Na modelagem matemática do fenômeno tem-se a ligação da molécula, $M_{(aq)}$, a um sítio livre, L , do adsorvente, de acordo com a equação (2):



A equação representa o equilíbrio químico entre as espécies. A constante de equilíbrio de Langmuir (K_L), que é a razão entre a constante cinética de adsorção e dessorção, é definida como:

$$K_L = \frac{q_{\text{máx}}}{(q_E - q_{\text{máx}})C_E} \quad (3)$$

Explicitando a equação (3) para q_E , tem-se:

$$q_E = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_E}{1 + K_L C_E} \quad (4)$$

Onde,

C_E concentração de equilíbrio do adsorbato na solução, mg L^{-1} ;

K_L constante de equilíbrio de Langmuir, L mg^{-1} ;

$q_{\text{máx}}$ quantidade máxima de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente, mg g^{-1} ;

q_E quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, mg g^{-1} .

Este modelo tem sido útil na descrição dos dados de equilíbrio de sistemas, sendo assim, uma relação matemática capaz de correlacionar os pontos experimentais.

2.2.6.2. Modelo de Freundlich

No modelo de Freundlich considera-se a adsorção em multicamadas, sendo assim, ele é adequado para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas (APPEL, 1973). A equação de Freundlich foi originalmente desenvolvida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo derivada matematicamente mais tarde por Appel (1973) que admitiu uma distribuição logarítmica de sítios ativos, uma vez que não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_E) é expressa pela equação (5):

$$q_E = K_F C_E^{1/n} \quad (5)$$

Onde,

C_E concentração de equilíbrio do adsorbato na solução, mg L^{-1} ;

K_F constante de Freundlich, mg g^{-1} ;

n parâmetro empírico (para $1 \leq n \leq 10$ as condições de adsorção são favoráveis).

A isoterma de Freundlich vem sendo relatada por diversos autores como sendo a mais adequada para correlacionar os dados da adsorção dos compostos de enxofre do diesel em superfícies sólidas (ALHAMED e BAMUFLEH, 2009; BAMUFLEH, 2009; MUSTAFA et al., 2010; MUZIC et al., 2010).

2.2.6.3. Modelo de BET

A adsorção de um gás na superfície de um sólido é caracterizada por uma isoterma, que representa a quantidade adsorvida no equilíbrio, a uma dada temperatura, em função da razão entre a pressão parcial do gás (p) e sua pressão de vapor (p_0) na temperatura do ensaio. Essa quantidade aumenta com o aumento de p/p_0 até um determinado ponto, correspondente a uma monocamada e, continuando a adsorção, há o surgimento de uma multicamada até surgir uma fase condensada.

Sólidos não-porosos ou pouco porosos apresentam uma isoterma sigmodal típica, no qual na região de baixas pressões relativas, a isoterma sobe rapidamente até o ponto de inflexão da curva e, em seguida, apresenta um comportamento praticamente linear para pressões intermediárias. A região abaixo do ponto de inflexão corresponde à adsorção monomolecular completa e com a sua localização pode-se determinar o volume de N_2 adsorvido nessa condição. O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) possibilita a localização desse ponto a partir de uma equação obtida pela extensão da teoria de Langmuir para a utilização em adsorção multicamada, admitindo um equilíbrio dinâmico (BRUNAUER et al., 1938).

Considerando-se um número infinito de camadas de adsorção nestas condições, obtém-se a equação (6) conhecida como equação BET:

$$\frac{p}{Vt(p_0 - p)} = \frac{1}{Vmc} + \frac{(C-1).p}{Vmc.C.p_0} \quad (6)$$

Nesta equação, Vt é o volume total de gás adsorvido, Vmc é o volume adsorvido em monocamada e C é uma constante para cada sistema gás-sólido e para cada temperatura, determinando a forma da isoterma. Um gráfico de $p/Vt.(p_0 - p)$ em função de p/p_0 corresponde a uma equação de reta, cuja intersecção “a” com o eixo para $p/p_0 = 0$ e sua inclinação “b” permitem determinar os valores de Vmc (7) e C (8):

$$V_{mc} = \frac{1}{(a+b)} \quad (7)$$

$$C = 1 + \frac{b}{a} \quad (8)$$

A partir de V_{mc} , calcula-se o número de moléculas adsorvidas, nas CNTP. Para determinar a área superficial é necessário conhecer a área ocupada por uma molécula de nitrogênio adsorvida. Este valor pode ser estimado a partir da densidade da fase condensada do gás, de modo que para o nitrogênio obtém-se uma área de $16,2\text{Å}^2$. Assim, calcula-se a área superficial específica por (9):

$$S_{BET} = \frac{V_{mc} \cdot a \cdot N}{V_{mol}} \quad (9)$$

Onde: a é a área de uma molécula de nitrogênio adsorvida, N é o número de avogrado ($6,02 \cdot 10^{23}$) e V_{mol} é o volume molar.

2.2.7. Cinética de adsorção

A cinética estuda a influência de diferentes fatores físico-químicos na quantidade adsorvida e na velocidade inicial de adsorção. Essa influencia é descrita pela constante cinética e determina qual é o mecanismo ou etapa limitante do processo de adsorção. Essa constante é uma combinação das constantes de adsorção e dessorção e da concentração inicial do soluto (AZIZIAN, 2004). Dentre os vários modelos cinéticos, temos: cinética de pseudo primeira ordem, cinética de pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula.

2.2.8. Processo de dessorção

O processo de dessorção abrange as etapas de liberação dos componentes adsorvidos sobre a superfície sólida, tornando a adsorção um processo cíclico, restaurando a capacidade de adsorção do adsorvente e recuperando os componentes presentes na fase adsorvida (SUZUKI, 1989).

Durante a etapa de regeneração do adsorvente, o equilíbrio termodinâmico do sistema é alterado. Dentre os mecanismos utilizados nesta etapa destacam-se: dessorção por corrente de gás inerte e dessorção à alta temperatura que são normalmente utilizados para regeneração de adsorventes utilizados na adsorção de gases e a dessorção por extração dos adsorbatos por solventes e a remoção dos adsorbatos pela decomposição química, térmica, fotocatalítica e bioquímica para adsorção em fase líquida (SCHMITT, 2013; SUZUKI, 1989).

2.3. Modificação de argilas utilizando tensoativo

2.3.1. Introdução

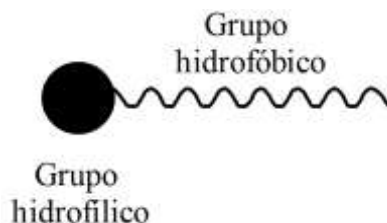
A utilização de tensoativos na modificação de argilas para utilização em processos de separação pode ocasionar um aumento da eficiência uma vez que agrega as propriedades interfaciais dos tensoativos com as propriedades morfológicas e texturais das argilas.

2.3.2. Tensoativo

2.3.2.1. Definição

Os tensoativos ou surfactantes são substâncias naturais ou sintéticas que, devido a sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo as tensões interfacial e superficial. Apresentam-se como moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem em sua estrutura duas solubilidades diferentes associadas, compostas por componentes polares (parte hidrofílica) e apolares (parte lipofílica ou hidrofóbica) (HUNTER, 1992; MITTAL, 1979) (Figura 2.5).

Figura 2.5. Molécula de tensoativo.



Fonte: Autor.

2.3.2.2. Classificação dos tensoativos

2.3.2.2.1. Quanto a parte polar

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a carga do grupo polar da molécula (grupo hidrofílico), sendo divididos em quatro classes: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos.

Os tensoativos aniônicos são aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons carregados negativamente na superfície ativa. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, os compostos sulfonados, sulfatados e os fosfatados (MOURA, 1997).

São classificados como catiônicos aqueles tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons carregados positivamente na superfície ativa (parte polar). Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio, como, por exemplo, o cloreto de dodecilamônio (DAC) e o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Em geral sua fórmula estrutural é dada por $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra-íon. Em sua cadeia polar quase sempre estão presentes cadeias alifáticas, lineares ou ramificadas (ATTWOOD et al., 1971).

Os tensoativos não-iônicos quando em soluções aquosas, não formam íons. Na ausência de carga eletrostática, as interações entre as cabeças dos tensoativos não-iônicos são dominadas por impedimento estérico. Sua solubilização pode ser promovida por contribuições de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água e uma cadeia geralmente lipofílica (LANGE, 1999). Por não formar íons em solução, os tensoativos não-iônicos geralmente não apresentam repulsões fortes entre as cabeças polares. Apresentam compatibilidade com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH, tornando-os atrativos industrialmente.

Os tensoativos anfóteros quando em solução aquosa exibem características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução. A combinação de qualquer grupo aniônico e catiônico agrupados em uma única molécula anfifílica confere-lhes caráter anfótero, permitindo classificá-los como moléculas zwitteriônicas (LANGE, 1999). Geralmente, para valores de pH inferiores a 4, tais tensoativos atuam como catiônicos. Para valores de pH entre 4 e 9, eles atuam como não-iônicos, e para valores de pH entre 9 e 10, eles funcionam como tensoativos aniônicos.

2.3.2.2.2. Quanto a estrutura

Quanto a estrutura química, os tensoativos são classificados em relação ao número de cadeias hidrocarbônicas em mono, bi e tricatenários clássicos e quanto ao número de cabeça polares e sua disposição na cadeia, em geminados, bolafomes e assimétricos, com um ou mais centros quirais na cadeia polar.

2.3.2.3. Propriedades dos tensoativos

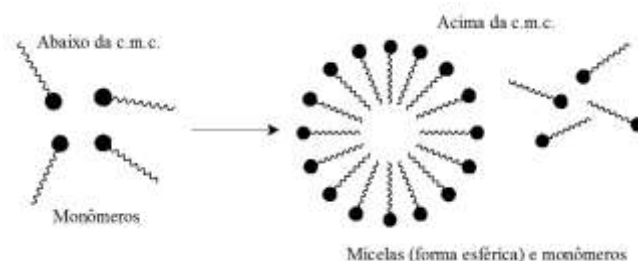
2.3.2.3.1. Formação de micelas

As principais características dos tensoativos estão relacionadas à formação de sistemas organizados, também conhecidos como sistemas micelares (WEEST e HARWELL, 1992). As

micelas são agregados moleculares, possuindo as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica, que dinamicamente se associam espontaneamente em solução, a partir de certa concentração, denominada concentração micelar crítica (c.m.c.), formando agregados moleculares de dimensões coloidais. Os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam orientadas para o ar, reduzindo a tensão interfacial.

As micelas são responsáveis pela catálise micelar e pela solubilização de gorduras. Abaixo da c.m.c., o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está acima da c.m.c., existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas.

Figura 2.6. Formação de micelas.

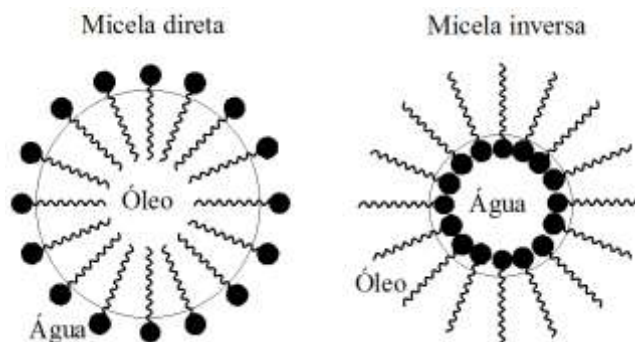


Fonte: Autor.

O processo de micelização em água resulta em um delicado balanço de forças intermoleculares, impedimento estérico, ligações de hidrogênio, e interações de van der Waals. A principal força de atração é o resultado do efeito hidrofóbico associado à cauda apolar do tensoativo, e a força repulsiva principal é resultado do efeito estérico e interações eletrostáticas (no caso de tensoativo iônico e anfótero) entre as cabeças polares dos tensoativos. A micelização acontece quando as forças de atração e repulsão se equilibram (ISRAELACHVILI, 1991; TANFORD, 1980).

Existem dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas. As diretas se formam na presença de solventes polares, no qual a cabeça polar do tensoativo fica orientada para o meio polar e a cauda apolar agrupa-se no interior da micela. As inversas são formadas em solventes apolares nos quais as cabeças hidrofílicas estão voltadas para o centro e cercadas pelas caudas hidrofóbicas.

Figura 2.7. Tipos de micela.

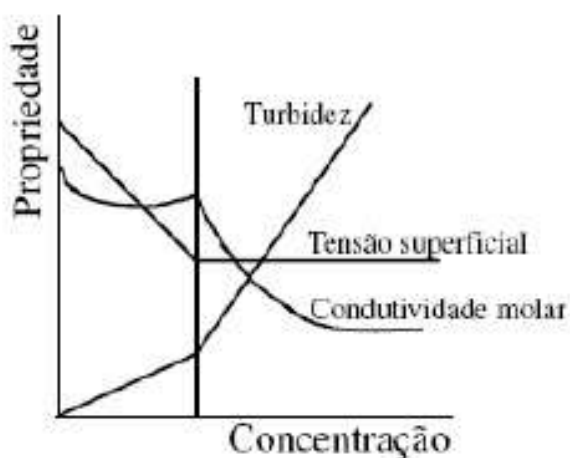


Fonte: Autor.

2.3.2.3.2. Concentração Micelar Crítica (c.m.c.)

A concentração micelar crítica (c.m.c.) é a concentração na qual ocorre o processo de micelização. Ela pode ser determinada apenas usando as propriedades sensíveis ao estado de agregação do tensoativo. A formação das micelas é acompanhada de mudanças bruscas no comportamento de algumas das propriedades físicas dos tensoativos em solução, tais como, espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos (AKHTER, 1997; BENITO et al., 1997; MA et al., 1998; YSAMBERTT et al., 1998). Quase todas estas técnicas envolvem medidas a serem traçadas em função da concentração do tensoativo ou em função do logaritmo da concentração (LANGE, 1999). A c.m.c. é então deduzida pelo ponto de quebra, como mostra a Figura 2.8.

Figura 2.8. Técnicas utilizadas e o ponto de quebra para determinação da c.m.c..



Fonte: (CURBELO, 2006)

Três fatores principais influenciam a c.m.c.: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica. Um aumento da parte hidrofóbica da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrofílica tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou não-iônicos (MOURA, 1997). A elevação da temperatura para os tensoativos não-iônicos resulta em uma diminuição na c.m.c. e para os iônicos resulta em um aumento.

2.3.2.4. Microemulsões

O trabalho pioneiro com microemulsões iniciou-se em 1943 com Hoar e Schulman, porém, foi apenas em 1959, que Schulman et al. introduziram a palavra microemulsão para descrever as dispersões com aspecto transparente. Esses sistemas ofereciam não só a inovação de dispersões transparentes mas, também, o tamanho reduzido da fase dispersa, com diâmetro em torno de 50-400 Å (ROSANO et al., 1988).

Os constituintes necessários para obter uma dispersão transparente são uma fase óleo, uma fase aquosa, um tensoativo primário e um tensoativo secundário que será o cotensoativo. Geralmente o cotensoativo é um álcool de cadeia de tamanho médio. O tensoativo primário é principalmente absorvido na interface óleo/água e determina a curvatura inicial da fase dispersa. O cotensoativo também interage com a interface para formar um filme duplo com o tensoativo primário. O cotensoativo aparece para agir no estado dinâmico e atingir a estabilidade termodinâmica da mistura. Inicialmente causa uma queda transitória na tensão interfacial, necessária durante a formação da dispersão. Em seguida, como a distribuição do cotensoativo atinge um equilíbrio, ele se distribui na interface para se tornar parte do filme interfacial (moléculas de óleo/água/tensoativo) com o tensoativo primário. Nesse ponto, o sistema pode ser considerado termodinamicamente estável, composto por micelas diretas (óleo/água) ou micelas inversas (água/óleo) (ROSANO et al., 1988). Nas condições corretas, as microemulsões são formadas espontaneamente.

As microemulsões são utilizadas em diversas aplicações, como na recuperação avançada de petróleo, lubrificantes e soluções anticongelantes, na indústria farmacêutica, de tintas, em detergentes líquidos e produtos de limpeza em geral, herbicidas e pesticidas, entre outros.

2.3.2.4.1. Classificação de Winsor

Uma classificação bem conhecida e bastante utilizada das microemulsões é a de Winsor (1948) que identificou quatro tipos gerais de equilíbrios de fases.

Tipo I: o tensoativo é preferencialmente solúvel em água e são formadas micelas do tipo óleo/água (Winsor I). A fase aquosa, rica em tensoativo, coexiste com a fase óleo em excesso onde o tensoativo está presente apenas como monômeros em pequena concentração.

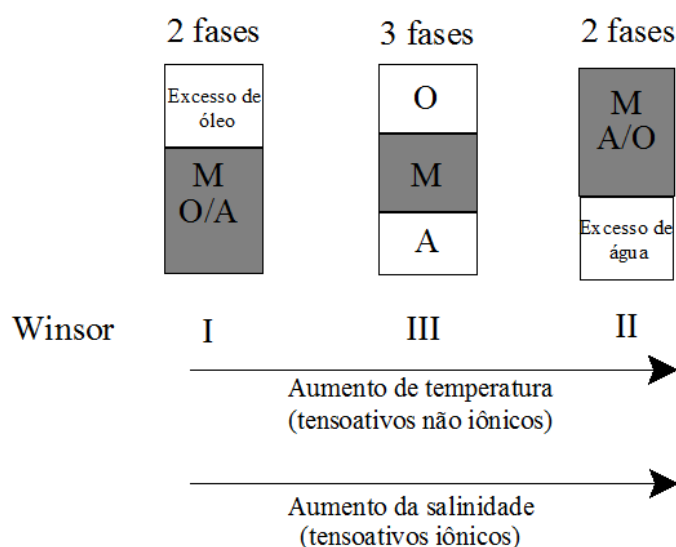
Tipo II: o tensoativo está principalmente na fase óleo e as micelas são do tipo água/óleo. A fase óleo, rica em tensoativo, coexiste com a fase aquosa em excesso, pobre em tensoativo (Winsor II).

Tipo III: sistema trifásico no qual a fase microemulsionada, rica em tensoativo, coexiste com as fases pobres em tensoativo, com excesso de água e óleo (Winsor III).

Tipo IV: microemulsão (isotrópica) que se forma a partir da adição de uma quantidade suficiente de tensoativo/cotensoativo (Winsor IV).

As transições de fases são decorrentes do aumento da concentração de eletrólitos para o caso de tensoativos iônicos e do aumento da temperatura para tensoativos não iônicos, de acordo com a Figura 2.9.

Figura 2.9. Transições de fases de Winsor pelo aumento da temperatura (tensoativos não iônicos) e da salinidade (tensoativos iônicos).



Fonte: Autor.

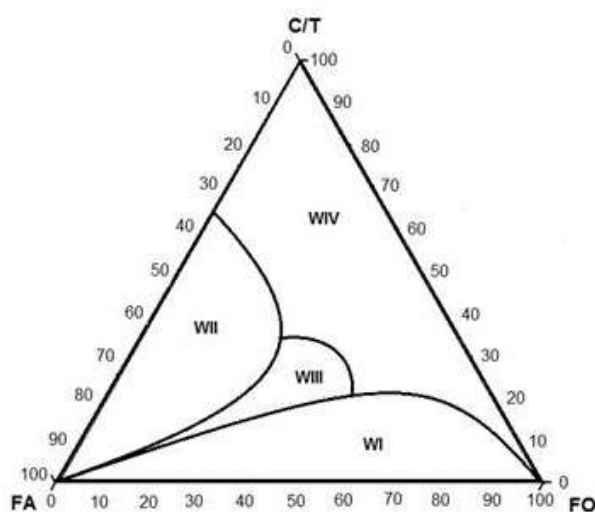
2.3.2.4.2. Diagrama de fases

A temperatura e pressão constantes, o diagrama ternário de uma microemulsão simples de três componentes é dividido em duas ou quatro regiões. Em cada caso, cada ponto de composição dentro da região monofásica, acima da linha de separação, corresponde a uma microemulsão. Composições abaixo dessa linha correspondem a regiões multifásicas que

compreendem, em geral, microemulsões em equilíbrio com a fase aquosa ou com a fase orgânica ou com ambas em excesso.

Para a representação de sistemas com quatro componentes (água, óleo, tensoativo e cotensoativo) são utilizados diagramas pseudo ternários (Figura 2.10) em substituição dos diagramas quaternários que são tridimensionais com geometria tetraédrica, sendo assim de difícil construção, visualização e interpretação.

Figura 2.10. Diagrama de fases pseudo ternário.



Fonte: Autor.

2.3.3. Argilominerais

As argilas são definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. De modo geral, o termo argila refere-se às partículas do solo que possuem diâmetro inferior a 2 μm e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

Com o desenvolvimento da indústria de petróleo, os argilominerais naturais, como a montmorilonita, ilita, vermiculita, bentonita e diatomita, estão sendo requisitados para vários segmentos da indústria, sendo utilizadas como aditivos em processos de perfuração e até como adsorventes para remoção de metais pesados e contaminantes orgânicos em matrizes aquosas. A abundância desses argilominerais, principalmente no nordeste do Brasil, bem

como o seu baixo custo, justifica a escolha desse tipo de material como forte candidato a adsorvente.

2.3.3.1. Diatomita

A diatomita ou terra diatomácea é uma rocha sedimentar amorfa, constituída da acumulação de esqueletos de algas microscópicas unicelulares e carapaças, rica em sílica. Por apresentar essa natureza silicosa, as frústulas (parede celular ou camada externa, dura e porosa das diatomáceas) desenvolvem-se indefinidamente nas camadas geológicas da crosta terrestre. A estrutura em carapaças das diatomitas é resultado de um processo conhecido como pseudomorfismo, no qual a matriz orgânica, constituída pelas algas diatomáceas, sofre um processo de substituição por sílica, originando uma matriz mineral (ABREU, 1973).

A diatomita é considerada como um material industrial, sendo classificada como um mineral não-metálico. Devido a sua morfologia e a não reatividade com a maioria dos ácidos e bases, a diatomita pode ser aplicada em produtos e processos, como matéria-prima, insumo, aditivo, carga, isolante e auxiliar de filtração.

A presença de sílica, argila e matéria orgânica é utilizada como critério básico para a classificação dos depósitos de diatomitas em classes A, B, C (SOUZA et al., 2003), classificação essa representada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Classificação da qualidade dos depósitos de diatomitas.

Classe	A	B	C
Sílica	> 60%	51-60%	< 50%
Argila	< 25%	26-35%	> 35%
Matéria Orgânica	< 15%	16-35%	> 30%

A classe C é antieconômica em seu aproveitamento, sendo geralmente utilizada na construção civil; a classe B pode ser economicamente aproveitável e a classe A é uma jazida de primeira qualidade.

2.4. Planejamento experimental

2.4.1. Introdução

A necessidade crescente de otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempo, maximizando rendimento, produtividade e qualidade tem levado profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas de planejamento de experimentos.

O planejamento de experimentos é a atividade estatística mais importante, sendo que a essência de um bom planejamento consiste em arquitetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente a informação desejada (BARROS-NETO et al., 2001).

2.4.2. Planejamento fatorial completo

A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (BOX et al., 1978).

Um planejamento fatorial completo inclui todas as possíveis combinações entre os níveis dos fatores do experimento, sendo assim, é necessária a determinação de um número fixo de níveis para cada uma das variáveis (fatores). Todas as combinações possíveis devem ser utilizadas, mas a ordem das corridas tem que ser aleatorizada evitando, assim, que ocorra algum vício do experimento que traga influências externas e, conseqüentemente, uma interpretação falsa do comportamento das variáveis na resposta.

Dentro das inúmeras possibilidades de planejamentos fatoriais completos, temos os do tipo 2^k que possuem k fatores, com dois níveis cada. Os experimentos desse tipo constituem uma importante classe de planejamentos, uma vez que o número de ensaios envolvidos para a realização dos experimentos é relativamente pequeno e há a possibilidade de inclusão de novos níveis ou fatores, caso haja necessidade.

A partir dos ensaios realizados dentro do planejamento experimental, é possível o cálculo dos efeitos dos fatores sobre a variável resposta. Esses efeitos são divididos em primários, que são efeitos de cada fator individualmente, e os demais como efeitos de interação das variáveis, que vai depender do número de fatores. Porém, apenas com esses ensaios não é possível informar nada a respeito da reprodutibilidade do processo, ou seja, não há nenhuma informação de quão grande é o erro inerente aos experimentos e assim, não se pode afirmar se os efeitos calculados são estatisticamente significativos ou não.

Com isso, a fim de se obter esse erro experimental, podem ser efetuados ensaios idênticos no centro da faixa experimental, que são os pontos centrais. Utilizam-se, no mínimo, três repetições no ponto central.

A partir dos pontos centrais, calcula-se o desvio padrão (s_i) dos ensaios experimentais (desvio padrão associado a uma observação), utilizando a expressão:

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}} \quad (10)$$

Onde:

N é o número de ensaios no ponto centrais;

\bar{y} é a média das respostas dos ensaios realizados no ponto central;

y_i é o valor experimental da variável resposta.

Cada um dos efeitos calculados é uma combinação linear de diferentes valores de respostas ($efeito = \sum_i a_i y_i$) e, além disso, as respostas dos ensaios experimentais são independentes. Então, os valores dos desvios padrões dos efeitos podem ser calculados por:

$$s = \sqrt{\sum_i a_i^2 s_i^2} \quad (11)$$

Em que a_i são constantes da combinação linear e s_i são os desvios padrões de cada ensaio experimental.

Esta estimativa do erro padrão a partir dos ensaios em replicadas também é conhecida como erro puro.

Para a construção dos modelos empíricos, os coeficientes são estimados através do método dos mínimos quadrados. O método dos mínimos quadrados consiste na obtenção de coeficientes (parâmetros estimados) que minimizem os resíduos deixados pelo modelo, ou seja, consiste na obtenção de coeficientes que minimizem o valor de:

$$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (12)$$

No qual \hat{y}_i o valor da resposta calculado pelo modelo empírico.

Para que esse valor seja mínimo, é preciso que as derivadas em relação aos coeficientes se anulem.

A avaliação da qualidade do ajuste do modelo é feita, mais comumente, pela análise de variância (ANOVA). Em um modelo bem ajustado, a soma quadrática residual (SQ_r), que é a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos, deve ser pequena, de

forma que os valores observados e os valores previstos sejam próximos. Isso equivale a dizer que a soma quadrática total (SQ_T), que é a soma dos desvios dos valores observados em relação a media global, é aproximadamente igual a soma quadrática de regressão (SQ_R), que é a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo em relação a media global, de acordo com a equação (13).

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (13)$$

Dessa forma, quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, o que pode ser quantificado pela razão:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (14)$$

R^2 é conhecido como coeficiente de determinação do modelo, e, quanto mais perto de 1 estiver o seu valor, melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas.

2.5. Estado da Arte

2.5.1. Introdução

O enxofre é um dos principais contaminantes dos combustíveis e, quando presente em quantidades elevadas, apresenta risco para o meio ambiente e para os seres humanos.

Para remover o enxofre dos principais combustíveis muitos, trabalhos tem sido desenvolvidos em busca de tecnologias com eficiência, aplicabilidade e baixo custo. As argilas apresentam-se como uma alternativa, economicamente viável e abundante, para a utilização nos processos de adsorção para a remoção do enxofre.

A seguir será feito um relato de alguns trabalhos da literatura sobre a remoção do enxofre, outros utilizando diatomita pura e, por fim, a diatomita modificada com microemulsão para os mais diversos fins.

2.5.2. Remoção do enxofre

Em 2004, Cheng et al. utilizaram dois tipos de catalisadores em dois reatores em série e avaliaram as taxas cinéticas das reações envolvidas para remoção do enxofre do diesel. Os catalisadores foram o FH-DS (W-Mo-Ni-Co/Al₂O₃), que possui boa tolerância ao ácido sulfídrico (H₂S) e foi utilizado no primeiro reator para remover a maior parte do enxofre, e o FH-98 (Ni-Mo/Al₂O₃), que foi utilizado no segundo reator para finalizar a reação. A temperatura limite que pode ser aplicada para a realização da reação foi de 380°C, sendo a

faixa de 350-360°C, a temperatura ótima. Em uma corrida típica contracorrente a 6 MPa e 360°C foi possível reduzir o conteúdo de enxofre de 13,8 µg/g para 5,7µg/g, ou seja, uma redução de 58,8%.

Sano et al. (2005) estudaram um processo de adsorção do enxofre do óleo diesel através de um processo contínuo em dois estágios utilizando uma unidade de hidrodessulfurização (HDS) e uma de adsorção com fibra de carbono ativada. O catalisador utilizado na HDS foi o CoMo/SiO₂-Al₂O₃. A hidrodessulfurização reduz para 50 ppm de enxofre um diesel contendo de 100 a 300 ppm, e a adsorção com a fibra de carbono reduziu de 50 ppm para valores menores que 10 ppm de enxofre.

Em 2006, Kim et al. estudaram a dessulfurização e a desnitração de um diesel sintético utilizando três adsorventes típicos (carvão ativado, alumina ativada e um adsorvente baseado em níquel) em leito fixo. A capacidade de adsorção e a seletividade para os vários componentes foram examinadas e comparadas com base na curva de ruptura. O adsorvente com a maior capacidade de adsorção e seletividade para o enxofre e nitrogênio foi o carvão ativado, removendo 97,6% do enxofre.

Bhandari et al. (2006) reportaram os estudos de remoção de enxofre, feitos utilizando zeólitas do tipo Y modificadas por íons metálicos, utilizando adsorção a temperatura ambiente e em leito fixo. O íon metálico estudado foi o níquel, que apresentou ótimos resultados de remoção de enxofre (de até 100%) utilizando um diesel sintético (150 e 300 ppm de enxofre) e comercial (150 ppm de enxofre).

Alhamed et al. (2009) ativaram carbono granular com cloreto de zinco (ZnCl₂) e utilizaram como adsorvente para a remoção do enxofre de um diesel sintético composto por n-C₁₀H₃₄ e dibenzotiofeno (DBT). Mais de 86% do DBT foi removido nas primeiras 3 horas, no qual aumentou gradativamente para 92,6% em 48 horas, até que não houve mais remoção. A eficiência de remoção foi reduzida para, aproximadamente, 65% quando se utilizou o diesel comercial.

Bamufleh, 2009, estudou a remoção simples e binária do enxofre utilizando, também, carvão ativado granulado, porém utilizando decano e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) como componentes do diesel sintético. Observou-se que o 4,6-DMDBT teve uma menor capacidade adsorvente (20,19 mg/g) quando comparado ao DBT (42,56 mg/g) devido aos efeitos estéricos causados pelos dois grupos metil existentes. Além da remoção simples do 4,6-DMDBT, foi estudado também a modelagem matemática dos dados de adsorção para a remoção binária de uma solução de decano contendo 200 ppm de enxofre do 4,6-DMDBT e

500 ppm de enxofre do DBT, sendo o modelo IAST Freundlich o que melhor se ajustou aos dados.

Em 2010, Muzic et al. estudaram a remoção do enxofre do diesel por adsorção em carbono ativado comercial e zeólita tipo 13X, em batelada. A adsorção foi investigada por modelagem da cinética de adsorção, análise do equilíbrio de adsorção e análise estatística. Eles concluíram que os componentes organosulfurados presentes no diesel podem ser representados pelo conteúdo total de enxofre e o processo descrito pela adsorção em um sistema com apenas um componente. O carvão ativado apresentou um melhor desempenho em todas as áreas da pesquisa, isto é, mostrou uma melhor capacidade de adsorção.

Mustafa et al. (2010) avaliaram a remoção do enxofre do diesel através da adsorção em um tufo zeolítico (ZT) da Jordânia, utilizando o estudo em coluna. A capacidade de adsorção do ZT não é apenas comparável aos demais adsorventes relatados na literatura como, também, é melhor que muitos adsorventes comerciais, como a bentonita tratada e ácida e a sílica suportada por Ni. Consequentemente, o ZT apresenta a vantagem do baixo custo quando comparado com os demais adsorventes comerciais.

Ainda em 2010, tem-se o relato de Al-Ghouti et al. que estudaram a minimização dos compostos organosulfurados do diesel comercial por carvão ativado. O melhor resultado obtido foi uma remoção de 72% a 25°C com 2 g de adsorvente e partículas entre 300-500µm e 3 dias sob agitação.

Em 2011, Wang et al. avaliaram o efeito da modificação de argilas pilarizadas (Zn/Ti-PILCs) com tensoativos na performance da dessulfurização. As Zn/Ti-PILCs foram sintetizadas com montmorilonita sódica e a adsorção foi avaliada utilizando um combustível sintético contendo 10 mmol/L, que foi preparado com DBT e octano. Foram testados tensoativos catiônicos, aniônicos e não-iônicos e observou-se que a capacidade de adsorção da Zn/Ti-PILCs para o DBT foi aumentada. Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando banho finito. A argila modificada com o CTAB (tensoativo catiônico) apresentou o maior percentual de remoção de enxofre, 94,4%. Com a otimização da concentração de tensoativo, foi possível obter uma remoção de 96,3% de DBT.

Em 2012, Santos et al. utilizaram uma sílica-alumina comercial na forma calcinada e impregnada com óxidos de cério, níquel e molibdênio para a remoção de enxofre e nitrogênio de um diesel comercial hidrotratado (Petrobras), contendo 229 mg de enxofre total e 196 mg de nitrogênio total por kg do diesel. A adição dos óxidos de metais aumentou a capacidade de adsorção da sílica-alumina calcinada tanto para o enxofre como para o nitrogênio, sendo o molibdênio o metal com o melhor resultado.

Sarda et al. (2012) estudaram a dessulfurização através da zeólita ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 20$) variando os níveis de Ni/Cu e da alumina ativada. A adsorção foi conduzida em banho finito e em coluna utilizando um diesel comercial com 325 ppm em massa de enxofre. Eles obtiveram uma remoção de até 90% utilizando H_2O_2 como oxidante e a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Já em 2013, Wang et al. utilizaram a zeólita ZSM-5 na presença de radiação ultra-violeta em um reator e obtiveram em torno de 60% de remoção dos compostos de enxofre. Com a utilização da zeólita na presença de peróxido de oxigênio foi possível remover mais de 99% dos compostos de enxofre.

Hussain et al. (2013) estudaram a dessulfurização de óleos diesel para aviação, *off road* e com baixo teor de enxofre (ULSD) por adsorção utilizando $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ag}/\text{TiO}_x\text{-SiO}_2$ em condições ambiente. Eles observaram que a prata misturada com ambos os óxidos são eficientes tanto para combustíveis com alto teor de enxofre quanto para os com uma reduzida concentração.

Choi, em 2013, utilizou um material composto predominantemente por carbono e alumina como base para o adsorvente para remover parte ou todo o enxofre, a temperatura ambiente, presente em combustíveis do meio da destilação com uma concentração de enxofre entre 5% até 50%, em massa, do adsorvente. Comparativamente, materiais baseados em carbono e alumina apresentaram uma área superficial superior a do carvão ativado e, assim, uma maior capacidade de adsorção do enxofre.

Em 2014, Subhan et al. estudaram a adsorção de compostos de enxofre de um diesel comercial e um sintético em um adsorvente mesoporoso (Ni-UNTLIT-6). A impregnação do níquel foi feita com a ajuda do ultrassom. Os ensaios de adsorção foram realizados em um reator em batelada, com agitação constante de 150 rpm, por 5 horas. O diesel comercial continha 240 mg de enxofre por litro e o sintético 527 mg/L, 525 mg/L e 518 mg/L de tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno, respectivamente. Os adsorventes obtidos apresentaram uma grande estabilidade e boa regeneração. A capacidade de adsorção do enxofre está relacionada com a razão Si/Al, concentração de níquel, natureza dos compostos de enxofre e dos combustíveis.

Triantafyllidis et al. (2014) utilizaram carvões ativados nanoporosos de diferentes origens e características superficiais para a adsorção do 4,6-DMDBT de soluções com hexadecano. A capacidade de remoção aumenta com o aumento do número de nanoporos com tamanho similar as moléculas do 4,6-DMDBT, com isso, a morfologia e o tamanho dos nanoporos são importantes fatores para a remoção. Conclui-se que o mecanismo de adsorção depende tanto das propriedades texturais como superficiais do carvão ativado.

A utilização de tensoativos para a dessulfurização é ainda bastante restrita. Com exceção do artigo apresentado utilizando argilas pilarizadas (WANG et al., 2011) é possível identificar o uso dos tensoativos em líquidos iônicos aplicados a remoção oxidativa de enxofre (LÜ et al., 2014; ZHU et al., 2011; ZHU et al., 2013).

Mambrini et al. (2013) utilizaram a bentonita ativada e modificada com ferro e carbono para estudar a adsorção de enxofre e nitrogênio. A adição do ferro e do carbono aumentou significativamente a capacidade de adsorção desses compostos, apresentando valores de 38,7 mg/g e 54,5 mg/g para o nitrogênio e enxofre, respectivamente.

2.5.3. Diatomita e sua aplicação na dessulfurização

A diatomita é muito utilizada na extração de poluentes, sendo um material promissor para aplicação em operações diversas de filtração com inúmeras finalidades, como a remoção de metais pesados, micro poluentes, tratamento de água e eliminação de radioatividade (AL-DEGS et al., 2001; CHU et al., 2012; KHRAISHEH et al., 2004; NAMOR et al., 2012; OSMANLIOGLU, 2007; YUSAN et al., 2012).

Em 2004, Karatepe et al. misturaram hidróxido de cálcio e diatomita e hidrataram em diferentes condições para produzir adsorventes reativos a dióxido de enxofre. Os testes foram feitos utilizando uma mistura gasosa contendo 5000 ppm de SO₂. O objetivo do estudo era a aplicação direta no controle da emissão de SO₂ em gases de exaustão. A modificação do hidróxido de cálcio com a diatomita mostrou resultados melhores de reatividade ao SO₂ do que o hidróxido de cálcio puro.

A aplicação de um catalisador bi-funcional utilizando zeólita (ZSM-5) e diatomita com óxido de Zinco, Níquel e Chumbo, foi estudada por Zhang et al., em 2013, para o craqueamento catalítico fluidizado (FCC) da gasolina visando a dessulfurização por adsorção reativa acoplado a aromatização das olefinas. O catalisador novo conseguiu reduzir a concentração de enxofre da gasolina de 107,3 µg/g para menos de 10 µg/g. Os resultados se mostraram satisfatórios e foi obtida uma boa conversão das olefinas em aromáticos sem redução da octanagem da gasolina.

2.5.4. Diatomita modificada com microemulsão

Na literatura, não se encontrou muitos relatos de estudos utilizando a diatomita modificada com microemulsão, porém podem-se citar os artigos a seguir.

Em 2001, Dantas et al. aplicaram a diatomita tratada com microemulsão para a remoção de cromo de soluções aquosas e relataram um perceptível e considerável aumento na capacidade de adsorção de cromo com a modificação, comparado com a diatomita pura.

Li et al., em 2009, modificaram a diatomita com microemulsão e com óxido de manganês para a remoção de íons de cromo III de soluções aquosas. A capacidade de adsorção da diatomita foi consideravelmente aumentada após a modificação e, devido a forte ionização da superfície ocasionada pela microemulsão, a adsorção na diatomita com a microemulsão foi melhor do que com o óxido de manganês.

Al-Ghouti et al., 2011, utilizaram diatomita e carvão ativado modificados com microemulsão para o tratamento de resíduos de lubrificantes, extraíndo poluentes inorgânicos, como ferro, cobre e chumbo, e orgânicos, como fuligem, e produtos das oxidações, nitrações e sulfatações. Os adsorventes naturais e modificados apresentaram altos percentuais de remoção, comprovando que o seu uso na extração de poluentes orgânicos e inorgânicos de resíduos não aquosos de lubrificantes é adequado.

Para a dessulfurização, entretanto, não foi encontrado nenhum artigo que utilizasse a diatomita modificada com tensoativo e, devido a isso, esse trabalho irá apresentar o estudo e a aplicação da diatomita modificada com microemulsão e solução de tensoativo a fim de promover uma remoção eficiente e economicamente viável do enxofre presente no diesel.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3. Materiais e Métodos

3.1. Introdução

Neste capítulo apresentam-se os materiais utilizados para a obtenção dos sistemas microemulsionados, modificação da argila e remoção do enxofre, além da metodologia experimental tanto para a obtenção dos novos adsorventes quanto para os ensaios de adsorção em banho finito e em coluna.

3.2. Materiais

3.2.1. Equipamentos

A seguir, são discriminados os principais equipamentos utilizados na realização deste trabalho.

- Agitador magnético com aquecimento (Gehaka, modelo AA - 1840);
- Agitador mecânico (Tecnal, modelo TE-139);
- Agitador de tubos (Phoenix, modelo AP 56);
- Analisador de enxofre e nitrogênio (ANTEK, modelo 9000NS);
- Balança analítica (Precisa, modelo 240 A);
- Balança semi analítica (Coleman, modelo 25993);
- Banho termostaticado com agitação do tipo Dubnoff (Tecnal, modelo 053);
- Banho de ultrassom (Elma, modelo Transsonic T460);
- Centrifuga microprocessada (QUIMIS, modelo Q222TM216);
- Difratorômetro de raios X (Shimadzu, modelo XRD-7000);
- Espectrômetro de fluorescência de raios X (Shimadzu, modelo XRF – 1800);
- Estufa (Biomatic);
- Microscópio eletrônico de varredura (Hitachi, modelo TM 3000);
- Reômetro (Brookfield, modelo R/S Rheometer);
- Tensiômetro de bolhas (Sensadyne modelo QC-6000);
- Analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo (TA Instruments, modelo SDTQ600).

3.2.2. Reagentes

Foram utilizados reagentes de grau analítico com pureza de 99%, com exceção dos óleos diesel, que foram fornecidos pela Petrobras, cujas propriedades estão descritas nas tabelas Tabela 3.1 e Tabela 3.2.

Tabela 3.1. Propriedades do óleo diesel A - S1800.

Propriedade	Método	Resultado	Unidade
Aspecto	D4176	Limpo	N/A
Cor ASTM	D1500	1,5	N/A
Enxofre total	D 4294	1233	ppm
Massa específica a 20°C	D 4094	834,4	kg/m ³
Viscosidade cinemática a 40°C	D 445	3,47	mm ² /s
Águas e sedimentos	D 2709	0	% volume
Ponto de fulgor	D 93	38	°C
Condutividade elétrica a 28°C	D 2624	89	pS/m

Fonte: Petrobras.

Tabela 3.2. Propriedades do óleo diesel A - S10.

Propriedade	Método	Resultado	Unidade
Aspecto	D4176	Limpo	N/A
Cor ASTM	D 1500	0,5	N/A
Enxofre total	D 5453	7,2	ppm
Massa específica a 20°C	D 4052	827,9	kg/m ³
Viscosidade cinemática a 40°C	D 445	2,789	mm ² /s
Águas e sedimentos	D 2709	< 0,050	% volume
Ponto de fulgor	D 93	69	°C
Condutividade elétrica a 28°C	D 2624	132	pS/m

Fonte: Petrobras.

Foram empregados os tensoativos não iônicos nonil fenol etoxilado (RNX 95) e o álcool laurílico etoxilado (UNTL 90), ambos produzidos pela Oxiteno.

3.2. Métodos

3.2.1. Determinação da região de microemulsão

O sistema escolhido para a obtenção da microemulsão foi composto por quatro constituintes, sendo mantida a relação da matéria ativa (cotensoativo/tensoativo) fixa para ser representado em um diagrama ternário (pseudoternário).

Inicialmente, determinaram-se os pontos de solubilidade da matéria ativa nas fases aquosa e oleosa. Em seguida, foram identificadas as regiões de Winsor, pesando-se em tubos de ensaio misturas variadas entre a matéria ativa e a fase oleosa (de 90% C/T com 10% FO até 10% C/T com 90% FO) e titulando-se com a fase aquosa até que houvesse uma mudança de aspecto, de límpido para turvo. Ao identificar essa mudança, o tubo era pesado para o cálculo da quantidade de água adicionada e centrifugado para a identificação da região de Winsor. Com as massas de cada constituinte e a região de Winsor identificada, convertiam-se os valores em frações mássicas e plotavam-se os pontos no diagrama pseudoternário com o auxílio do programa computacional *Origin 8*. Na Tabela 3.3 tem-se os constituintes dos sistemas utilizados para a obtenção dos diagramas pseudoternários.

Tabela 3.3. Constituintes utilizados na construção dos diagramas de fases.

Sistemas	Tensoativo	Cotensoativo	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Razão
(S)	(T)	(C)	(FO)	(FA)	C/T
1	UNTL 90	n-Butanol	Hexano	Água de torneira (ADT)	0,5
2	UNTL 90	n-Butanol	Hexano	Sol. aquosa CaCl ₂ 20 ppm	0,5
3	UNTL 90	n-Butanol	Hexano	Sol. aquosa CaCl ₂ 1500 ppm	0,5
4	RNX 95	n-Butanol	Hexano	Água de torneira (ADT)	1
5	RNX 95	n-Butanol	Hexano	Sol. aquosa CaCl ₂ 20 ppm	1
6	RNX 95	n-Butanol	Hexano	Sol. aquosa CaCl ₂ 1500 ppm	1

As microemulsões obtidas foram caracterizadas por tensão superficial e por estudo reológico.

A definição das razões C/T foi realizada a partir de estudos prévios baseados nos tensoativos escolhidos, uma vez que para o tensoativo RNX 95 foram utilizados diagramas feitos por Duarte (2014) e para o tensoativo UNTL 90 baseou-se nos diagramas obtidos por Viana (2013) que apresentavam uma grande região de microemulsão (Winsor IV) e, com isso, foram alteradas as fases aquosa e oleosa esperando obter uma resposta parecida.

3.2.2. Modificação do adsorvente

O adsorvente escolhido para a realização deste trabalho foi a diatomita, coletada no município de Maxaranguape, Rio Grande do Norte. A diatomita foi adquirida em sua forma bruta, calcinada a 850°C e triturada em moinho de martelos, e utilizada sem tratamento prévio.

Os ensaios para modificação da diatomita foram feitos utilizando microemulsões dos dois tensoativos não iônicos estudados, o nonil fenol etoxilado e álcool laurílico etoxilado.

Os adsorventes foram preparados pesando-se, em balança semianalítica, 40 g da diatomita em béqueres de 1 L e adicionando-se 120 mL de microemulsão. Para melhorar o

contato entre as fases, foram estudadas a agitação mecânica (agitador com haste) e a utilização do ultrassom. Na agitação mecânica, antes de começar a agitar, adicionou-se 2/3 do volume do agente modificante para, em seguida, iniciar a agitação com adição da parte restante aos poucos até que resultasse em uma mistura homogênea (pasta não muito viscosa). O tempo de agitação foi em média 3 minutos. Além disso, foi avaliada a influência do tempo de contato para a agitação mecânica, variando entre 0, 2, 4 e 6 horas. Após o tempo de contato, a argila foi colocada em placas de vidro e levada para a estufa a 60°C, por 24 horas.

3.2.3. Caracterização

Para a caracterização da argila modificada utilizou-se os seguintes métodos: difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), medida de adsorção de N₂ (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TG).

3.2.3.1. Fluorescência de raios X (FRX)

A excitação de elétrons por raios X possibilita aos elementos químicos a emissão de radiação na região do espectro eletromagnético. Em condições adequadas, as radiações emitidas podem ser utilizadas para identificar e estimar a concentração de elementos em amostras de sólidos.

A fluorescência de raios X divide-se basicamente em duas variantes analíticas distintas, uma baseada na dispersão por comprimento de onda (WDXRF) e outra na dispersão por energia (EDXRF).

A análise da diatomita através da fluorescência de Raios X foi aplicada na identificação qualitativa e quantitativa dos minerais que constituem a argila. Os ensaios foram realizados no NUPPRAR – Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos, na UFRN em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRF-1800.

3.2.3.2. Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) determina a estrutura cristalina dos materiais. São realizadas em um difratômetro, no qual são gerados os raios-X num tubo a partir do bombardeio de um ânodo por elétrons de um cátodo, acelerados por alta voltagem. É indispensável que a radiação seja monocromática e, como normalmente as radiações K-β e K-α características são emitidas pelo metal do ânodo, há a necessidade de se filtrar o feixe usando um filtro adequado para absorver a radiação K-β. Os raios K-α (a radiação característica mais usada) são então colimados, e o feixe de raios X resultante incide sobre a

amostra. As intensidades dos raios difratados, para diversos ângulos 2θ , são medidas por meio de um detector apropriado. A intensidade de raios difratados em ângulos próximos a 2θ não é zero, mas tem um valor intermediário entre zero e a intensidade máxima do raio difratado para o ângulo de Bragg exato, surgindo assim um pico de difração, ao invés de uma linha única. Se forem considerados dois planos cristalinos paralelos espaçados por uma distância interplanar d_{hkl} , para que os raios X incidentes sejam refletidos pelos dois planos e permaneçam em fase, deve satisfazer a equação (15):

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\text{sen}\theta \quad (15)$$

Nessa equação, conhecida como Lei de Bragg, θ representa o ângulo de incidência da radiação X, λ o seu comprimento de onda característico, e n a ordem de difração (CALLISTER JR., 2008).

Esta técnica de análise foi utilizada para determinação das fases e das impurezas presentes. As análises foram realizadas no NUPPRAR – Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos, em um Difratorômetro Shimadzu XRD-7000, a uma tensão de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação de cobre (K- α).

3.2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica bastante útil que permite a caracterização de materiais minerais do ponto de vista de sua morfologia, sua organização e sua composição.

Na microscopia eletrônica de varredura, a superfície da amostra é varrida de ponto a ponto por um feixe de elétrons primário de alta energia. Esse feixe pode interagir de várias formas com o sólido, o que significa que partículas e radiações de naturezas diversas podem resultar dessa interação. Assim, os elétrons emitidos atingem um detector e o sinal resultante é amplificado e utilizado para modular o brilho de um tubo de raios catódicos, produzindo assim uma imagem. A amplificação, definida como a razão entre a área da imagem no tubo do osciloscópio e a área varrida da amostra, pode ser ajustada eletronicamente por meio de dispositivos defletores de feixe.

O aparelho utilizado para a análise foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo TM 3000, e foram tiradas micrografias com aumento de 180X até 8000X para as amostras. Esta análise foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

3.2.3.4. Análises térmicas (TG e ATD)

A análise termogravimétrica é uma técnica em que a variação do peso de uma amostra de uma substância é registrada em função da temperatura. O instrumento básico da termogravimetria é uma balança de precisão com um forno programado para ter uma elevação linear da temperatura com o tempo.

A curva resultante das análises termogravimétricas (TG) fornece informações a respeito da estabilidade térmica, composição da amostra inicial, possíveis intermediários formados no decorrer do experimento, entre outras.

Com a análise termogravimétrica pode-se obter a perda ou ganho de massa da argila em função da temperatura, uma vez que a mesma é submetida a um processo de calcinação, além da possibilidade de obtenção de curvas de adsorção. As análises foram realizadas no Instituto de Química (IQ/UFRN/Natal/RN), em um analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo da *TA Instruments*, com uso de cadinho de alumina, atmosfera de ar sintético, vazão do gás de purga de 50mL/min, desde a temperatura ambiente até 1200°C, utilizando uma razão de aquecimento de 10°C/min.

3.2.3.5. Adsorção de N₂ (BET)

O método padronizado para a determinação da área superficial específica se baseia na adsorção física de um gás na superfície do sólido. Em geral, é determinada a quantidade adsorvida de nitrogênio numa camada monomolecular em condições de equilíbrio, à temperatura normal de ebulição do gás (-195,8°C) e para uma faixa de pressão de nitrogênio abaixo de 1 atm. Conhecida esta quantidade e conhecendo-se também a área ocupada por uma molécula de N₂, a área superficial do sólido pode ser calculada através da isoterma de BET.

As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DeMat) da UFRN em um equipamento Belsorp Mini II. Para o pré tratamento da amostra utilizou-se 200°C por 4 horas.

3.2.4. Ensaios em banho finito e determinação do teor de enxofre

Utilizou-se a adsorção em banho finito para a realização do estudo da remoção do enxofre presente no diesel.

Os experimentos foram conduzidos em um banho termostático com agitação, temperatura e tempo constantes, em erlenmeyers de 125mL com boca esmerilhada e tampa.

A razão entre o adsorvente e o diesel foi fixada, de modo que houvesse uma agitação adequada e que fosse possível filtrar o mínimo necessário de diesel para a análise, usando o mínimo possível de adsorvente e obtendo uma remoção efetiva. Com isso, utilizou-se 1g de diatomita e 5mL de diesel em cada erlenmeyer, levando-os ao banho a temperatura de 60°C, por 18 horas. A temperatura e o tempo de contato foram escolhidos baseados no estudo de Duarte (2014). Após esse tempo, procedeu-se a filtração simples para análise da concentração final do adsorbato no sobrenadante. As amostras foram feitas em duplicata com triplicata da leitura.

O parâmetro observado foi a capacidade de adsorção (q) que é obtida através de um balanço de massa entre a concentração inicial do adsorbato (C_i), a concentração do adsorbato no equilíbrio (C_E), ambas em mg.mL^{-1} , o volume de solução utilizado (V), em mL, e a massa de adsorvente, em g. A equação (16), descreve esse balanço.

$$q = \frac{V(C_i - C_E)}{m} \quad (16)$$

As concentrações foram obtidas através do analisador de enxofre total ANTEK 9000NS, Figura 3.1, de acordo com a ASTM D2622.

Figura 3.1. Analisador de enxofre Antek 9000NS.



Fonte: Autor.

3.2.5. Otimização dos parâmetros de adsorção

Neste trabalho foram aplicados quatro planejamentos experimentais do tipo fatorial completo, dois planejamentos para o tensoativo RNX 95 e dois para o UNTL 90, um com a fase aquosa da microemulsão sendo uma solução de CaCl_2 e o outro, uma solução de BaCl_2 . Todos os planejamentos utilizados foram 2^3 , nos quais foram estudados três fatores e cada um

deles em dois níveis, totalizando 8 experimentos feitos em duplicata mais um ensaio em triplicata no ponto central. Foi avaliada a capacidade de adsorção como variável resposta.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória, em banho finito. Para a escolha dos níveis foram feitos testes preliminares, que resultaram nos valores apresentados na Tabela 3.4. A matriz com o número total de experimentos está apresentada na Tabela 3.5.

Tabela 3.4. Níveis assumidos para os fatores estudados na adsorção do enxofre pela diatomita modificada com microemulsão.

Fatores	Níveis	Codificação
X ₁ : Temperatura (°C)	25; 42,5 e 60	-1, 0 e +1
X ₂ : Concentração de sal (ppm)	20, 760 e 1500	-1, 0 e +1
X ₃ : Concentração de enxofre (ppm)	300, 700 e 1100	-1, 0 e +1

Tabela 3.5. Matriz do planejamento fatorial completo 2³.

Experimento	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Os dados obtidos foram inseridos no *software Statistica 7.0* para interpretação dos resultados e obtenção dos modelos, diagramas de pareto e superfícies de iso-respostas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. Resultados e Discussões

4.1. Introdução

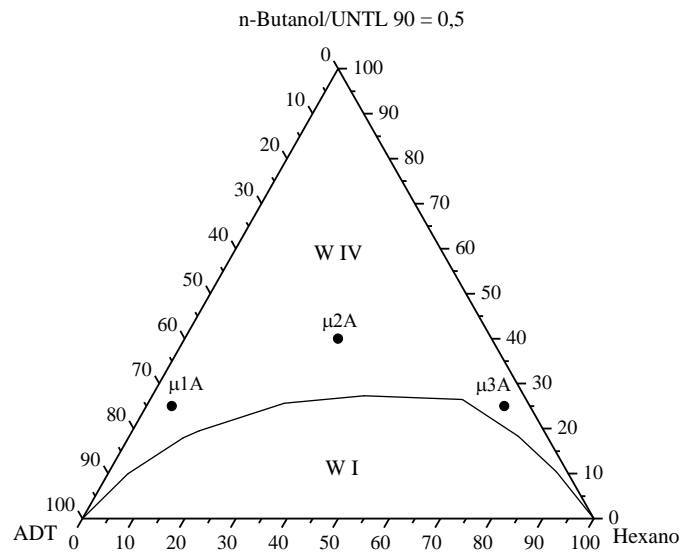
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente no estudo, que teve como objetivo compreender e otimizar o processo de adsorção do enxofre do diesel em adsorventes modificados com microemulsões.

A primeira parte do trabalho constituiu-se na escolha dos sistemas para a composição da microemulsão e a obtenção dos diagramas pseudoternários. Prosseguiu-se com a modificação do adsorvente com as microemulsões escolhidas, visando uma otimização na capacidade de adsorção do enxofre do diesel.

4.2. Determinação do sistema microemulsionado

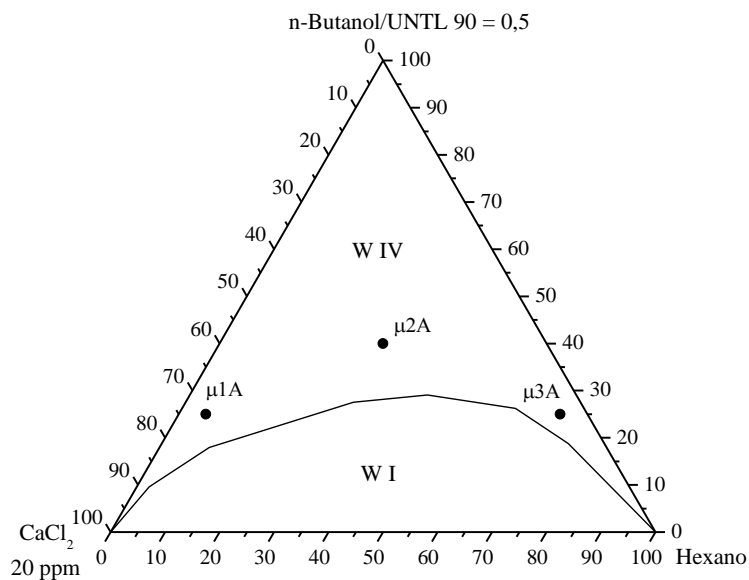
Os dois sistemas utilizando tensoativos não iônicos foram baseados nos estudos realizados por Forte Duarte (2014). As Figuras 4.1 a 4.3 apresentam os diagramas com o tensoativo UNTL 90, e as Figuras 4.4 a 4.6 com o tensoativo RNX 95, variando a fase aquosa de ambos entre ADT e soluções aquosas de CaCl_2 com 20 e 1500 ppm.

Figura 4.1. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: água de torneira (ADT), n-Butanol/UNTIL 90, hexano.



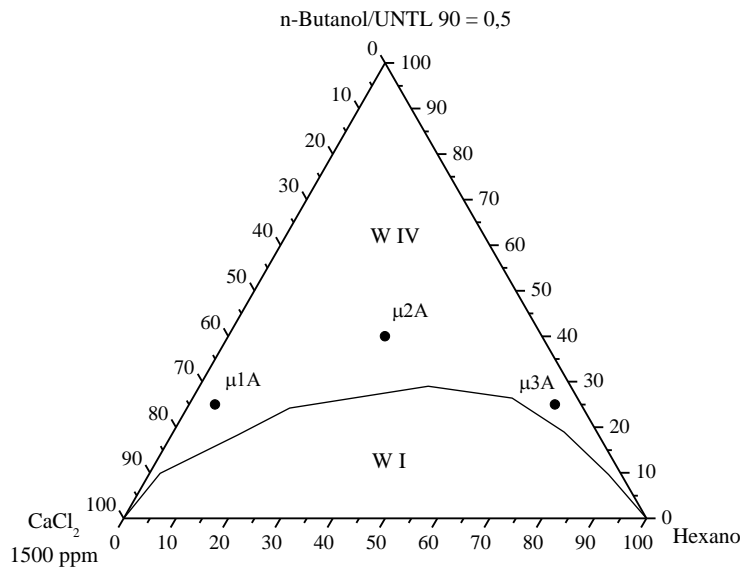
Fonte: Autor.

Figura 4.2. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: solução aquosa de CaCl₂ 20 ppm, n-Butanol/UNTIL 90, hexano.



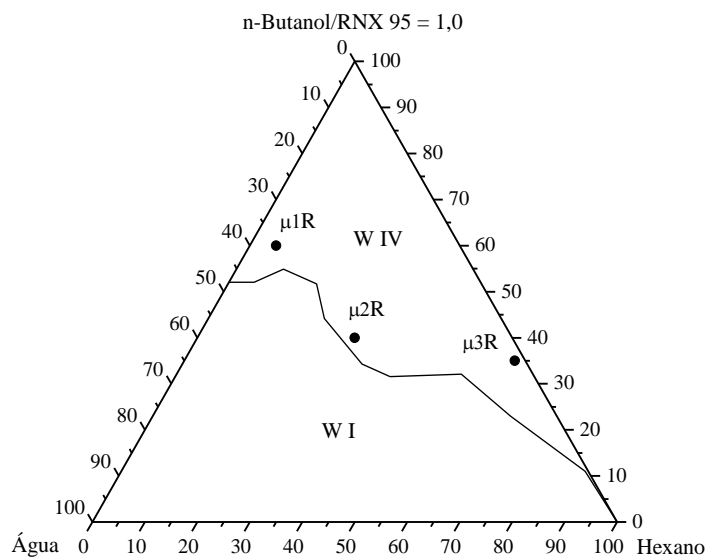
Fonte: Autor.

Figura 4.3. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: solução aquosa de CaCl_2 1500 ppm, n-Butanol/UNTIL 90, hexano.



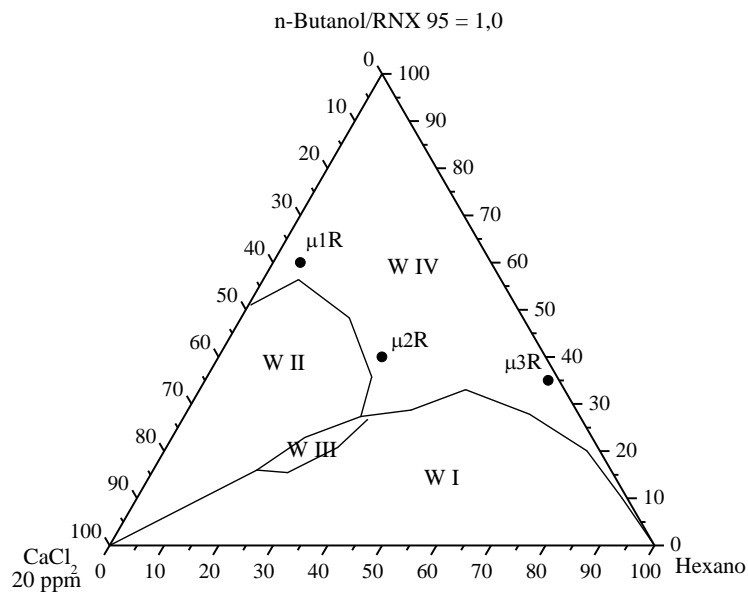
Fonte: Autor.

Figura 4.4. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: água de torneira (ADT), n-Butanol/RNX 95, hexano.



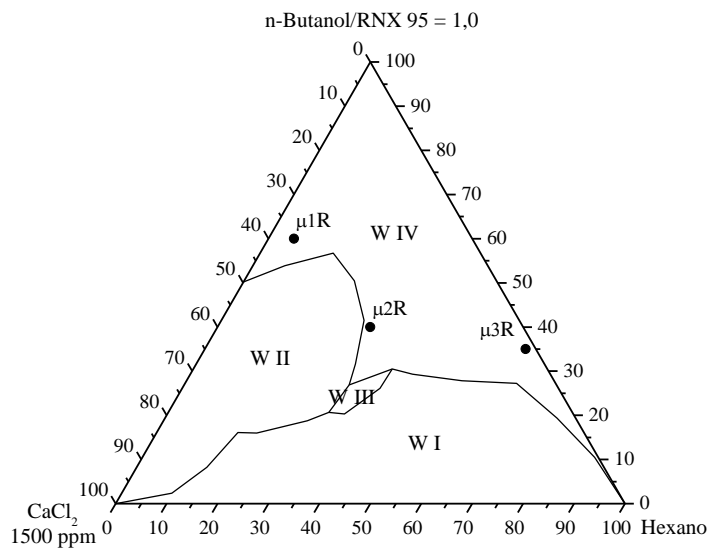
Fonte: (Forte Duarte, 2014).

Figura 4.5. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: solução aquosa de CaCl_2 20 ppm, n-Butanol/RNX 95, hexano.



Fonte: (Forte Duarte, 2014).

Figura 4.6. Diagrama pseudoternário com as regiões de Winsor para o sistema: solução aquosa de CaCl_2 1500 ppm, n-Butanol/RNX 95, hexano.



Fonte: (Forte Duarte, 2014).

A partir dos diagramas pseudo ternários, verificou-se que todos os sistemas apresentavam regiões de microemulsão (W IV) satisfatórias à realização do estudo. Os pontos escolhidos para os testes foram comuns aos diagramas de cada tensoativo e estão representados por $\mu 1$, $\mu 2$ e $\mu 3$, nos quais foram variados os tipos de micela entre direta, bicontínua e inversa, respectivamente. As composições estão expressas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composições das microemulsões escolhidas para modificação das argilas com os tensoativos UNTL 90 e o RNX 95.

Micro (μ)	C/T (%)	FA (%)	FO (%)
$\mu 1A$	25	70	5
$\mu 2A$	40	30	30
$\mu 3A$	25	5	70
$\mu 1R$	60	35	5
$\mu 2R$	40	30	30
$\mu 3R$	35	2	63

Além dos pontos com a solução de $CaCl_2$, foram feitas também com soluções de $BaCl_2$ nas mesmas concentrações (20 e 1500 ppm) para avaliar a influência do cátion na adsorção do enxofre.

4.2.1. Caracterização dos sistemas microemulsionados

4.2.1.1. Tensão superficial

Foram caracterizados os três pontos de microemulsão para cada tensoativo, além de um ponto de cada diagrama variando a fase aquosa entre soluções de $CaCl_2$ e $BaCl_2$ com 20 e 1500 ppm. Os valores da tensão superficial estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Tensão superficial dos pontos de microemulsão, com UNTL 90 e RNX 95, com fase aquosa DT, CaCl₂ e BaCl₂, com 20 e 1500ppm.

Ponto	Tensão (dinas/cm)
μ 1A	30,2
μ 2A	21,7
μ 3A	17,4
μ 1R	26,2
μ 2R	20,4
μ 3R	17,4
μ 2A (BaCl ₂ 20ppm)	20,4
μ 2A (BaCl ₂ 1500ppm)	21,0
μ 2A (CaCl ₂ 20ppm)	20,4
μ 2A (CaCl ₂ 1500ppm)	20,8
μ 1R (BaCl ₂ 20ppm)	25,4
μ 1R (BaCl ₂ 1500ppm)	25,6
μ 1R (CaCl ₂ 20ppm)	25,5
μ 1R (CaCl ₂ 1500ppm)	25,2

Observa-se pela Tabela 4.2 que as microemulsões μ 1A e μ 1R, do tipo O/A, apresentaram maiores valores para a tensão superficial, uma vez que têm maior quantidade de água na sua composição. Neste caso, a fase contínua é a aquosa, sendo a tensão superficial dessa fase a que atribui esses valores, que são próximos aos valores da tensão superficial das soluções dos tensoativos estudados. Os pontos μ 3A e μ 3R, microemulsões do tipo A/O, têm os menores valores de tensão superficial, uma vez que corresponde a fase contínua que, nesse caso, é a orgânica. As microemulsões μ 2A e μ 2R, do tipo bicontínuas, tiveram valores intermediários, coerentes com o esperado, já que a tensão superficial assume valores intermediários devido a alternância das fases O/A/O e A/O/A. A adição de sais na fase aquosa não interferiu significativamente na tensão superficial, pois as concentrações de sais utilizadas foram baixas, não sendo percebido o seu efeito, por este tipo de substância não apresentar caráter anfifílico.

4.2.1.2. Reologia

Foram realizados ensaios de reologia para determinação da viscosidade dos sistemas microemulsionados. Na Tabela 4.3 encontram-se os valores para a viscosidade experimental aparente.

Tabela 4.3. Viscosidade experimental aparente para os pontos $\mu 1A$, $\mu 2A$, $\mu 3A$, $\mu 1R$, $\mu 2R$, $\mu 3R$ com ADT, e $\mu 2A$ e $\mu 1R$ com soluções aquosas de $CaCl_2$ e $BaCl_2$, 20 e 1500ppm.

Ponto	Viscosidade (cP)
$\mu 1A$	14,0
$\mu 2A$	11,0
$\mu 3A$	3,5
$\mu 1R$	9,5
$\mu 2R$	6,0
$\mu 3R$	3,0
$\mu 2A$ ($BaCl_2$ 20ppm)	11,0
$\mu 2A$ ($BaCl_2$ 1500ppm)	11,0
$\mu 2A$ ($CaCl_2$ 20ppm)	11,0
$\mu 2A$ ($CaCl_2$ 1500ppm)	11,0
$\mu 1R$ ($BaCl_2$ 20ppm)	10,0
$\mu 1R$ ($BaCl_2$ 1500ppm)	9,0
$\mu 1R$ ($CaCl_2$ 20ppm)	10,0
$\mu 1R$ ($CaCl_2$ 1500ppm)	10,0

A viscosidade de microemulsões assume o mesmo comportamento da fase contínua da qual são formadas e da concentração de tensoativo. A baixa viscosidade dos pontos $\mu 3A$ e $\mu 3R$ mostram que a viscosidade da microemulsão se equipara a do óleo. No caso específico da $\mu 1A$, a presença de um alto teor de C/T promove o aumento da viscosidade do meio.

4.3. Adsorvente

4.3.1. Caracterização da diatomita

A caracterização do adsorvente foi feita com o objetivo de analisar as possíveis alterações na estrutura decorrente da modificação com microemulsão. Os pontos escolhidos

para a caracterização foram baseados nas melhores capacidades de adsorção de enxofre do diesel obtidas, que serão demonstradas nas seções 4.3.4 e 4.4 deste capítulo.

4.3.1.1. Fluorescência de raios X (FRX)

A análise de Fluorescência de raios X foi realizada na diatomita natural, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Resultados de FRX da diatomita natural.

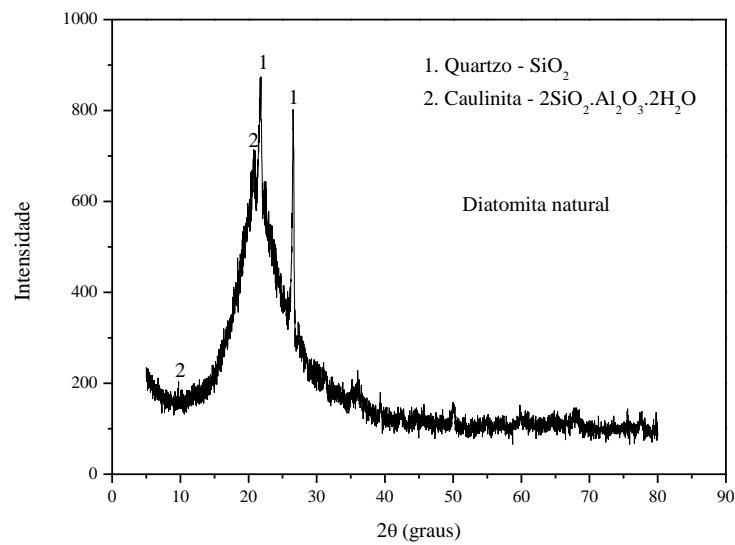
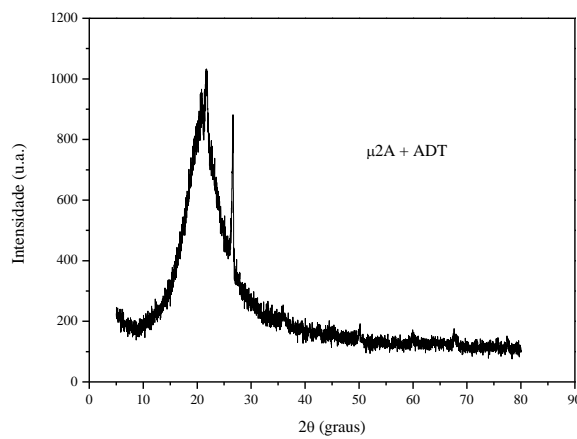
Parâmetros	Resultado (%)
Silício	95,1056
Alumínio	3,118
Cálcio	1,3316
Ferro	0,2662
Titânio	0,1013
Potássio	0,0774

Os resultados mostram que a diatomita é composta basicamente por silício (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3), sendo assim, classificada como tipo A.

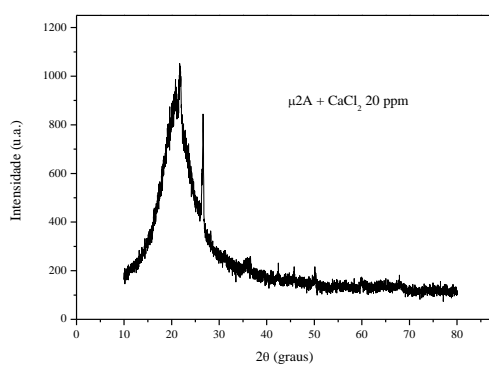
4.3.1.2. Difração de raios X

Foram realizadas análises de DRX para a diatomita natural e modificada com as microemulsões $\mu 2A$ e $\mu 1R$ utilizando ADT e os sais CaCl_2 e BaCl_2 nas duas concentrações escolhidas. Os difratogramas estão apresentados nas Figuras 4.7 a 4.9.

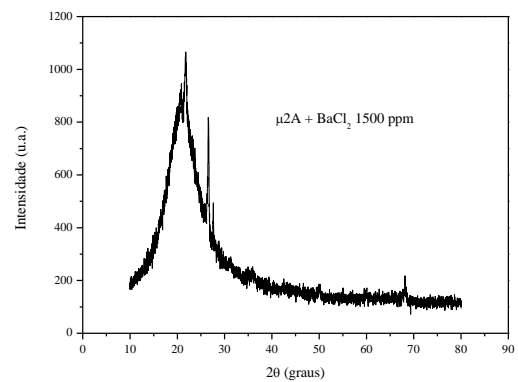
Figura 4.7. Difratoograma da diatomita natural.

Figura 4.8. Difratoogramas da diatomita modificada com a μ 2A (a) com fase aquosa ADT, (b) com fase aquosa CaCl₂ 20 ppm e (c) com fase aquosa BaCl₂ 1500 ppm.

(a)

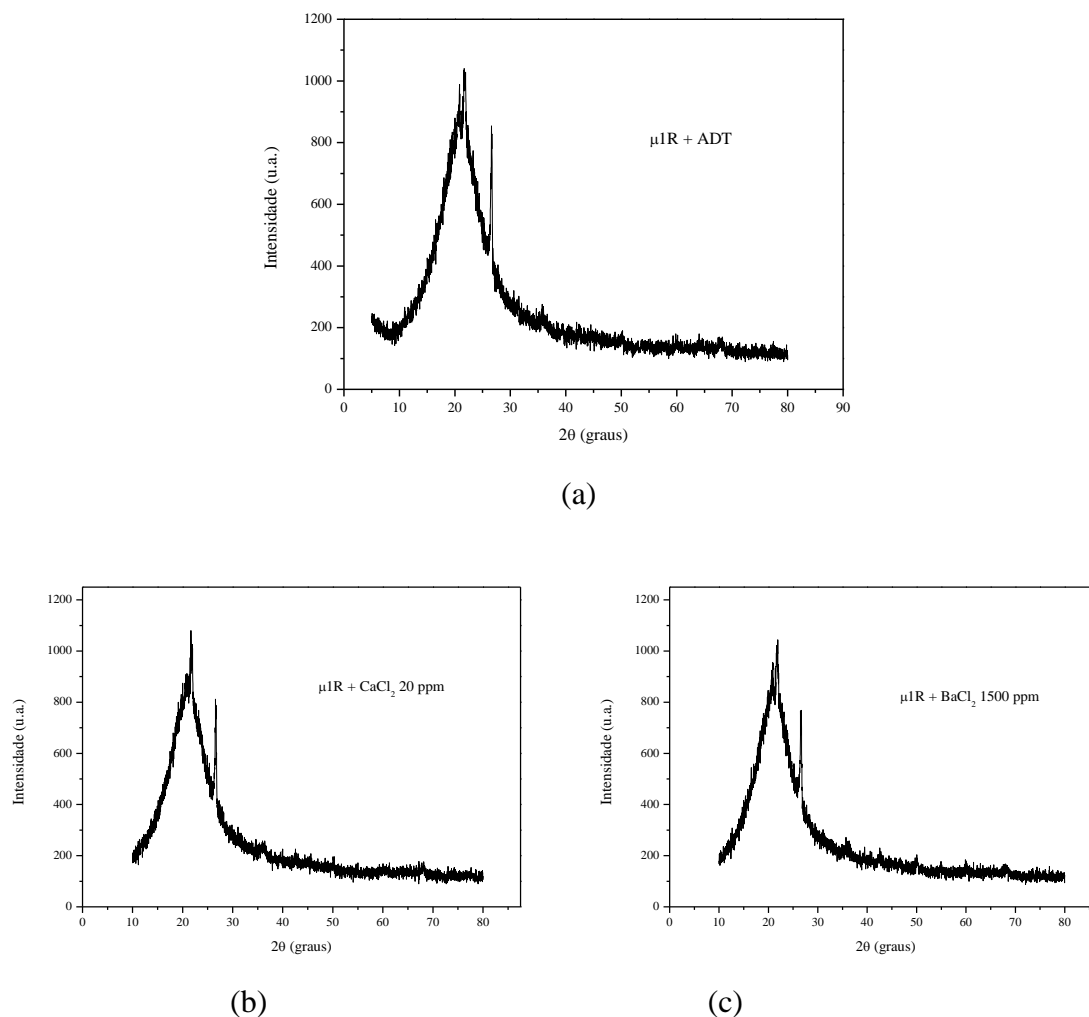


(b)



(c)

Figura 4.9. Difratogramas da diatomita modificada com a μ 1R (a) com fase aquosa ADT, (b) com fase aquosa CaCl_2 20 ppm e (c) com fase aquosa BaCl_2 1500 ppm.



Observa-se que o material diatomáceo apresenta, como picos principais, o quartzo (SiO_2) ou sílica amorfa de maior intensidade com 2θ de aproximadamente 22° (JCPDS n° 29-0085) e a caulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), estando em concordância com os resultados obtidos pela fluorescência de raios-X. A modificação com tensoativo não gerou grandes alterações na estrutura cristalina da argila, evidenciada pelo comportamento equivalente de todas as amostras. Este comportamento já era esperado devido a característica não mineral das microemulsões utilizadas no trabalho.

4.3.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas na diatomita natural, Figura 4.10, e modificadas com as microemulsões $\mu 2A$ (Figuras 4.11 a 4.13) e $\mu 1R$ (Figuras 4.14 a 4.16), variando a fase aquosa entre ADT, solução aquosa de CaCl_2 20 ppm e BaCl_2 1500 ppm.

Figura 4.10. Micrografias da diatomita natural: (a) com aumento de 1000 vezes; (b) com aumento de 2500 vezes e (c) com aumento de 8000 vezes.

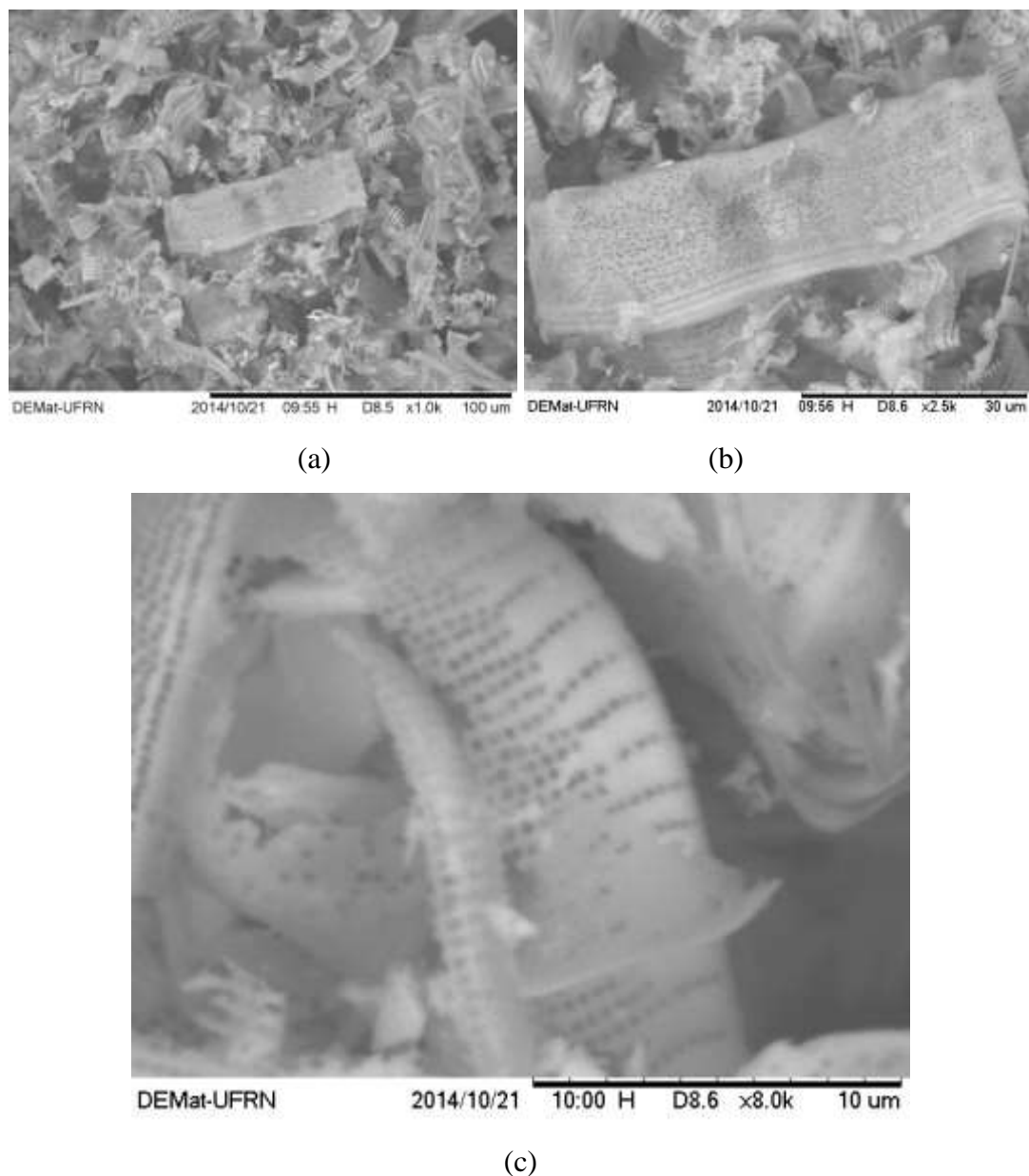


Figura 4.11. Micrografias da diatomita modificada com μ 2A com fase aquosa ADT: (a) com aumento de 1500 vezes e (b) com aumento de 6000 vezes.

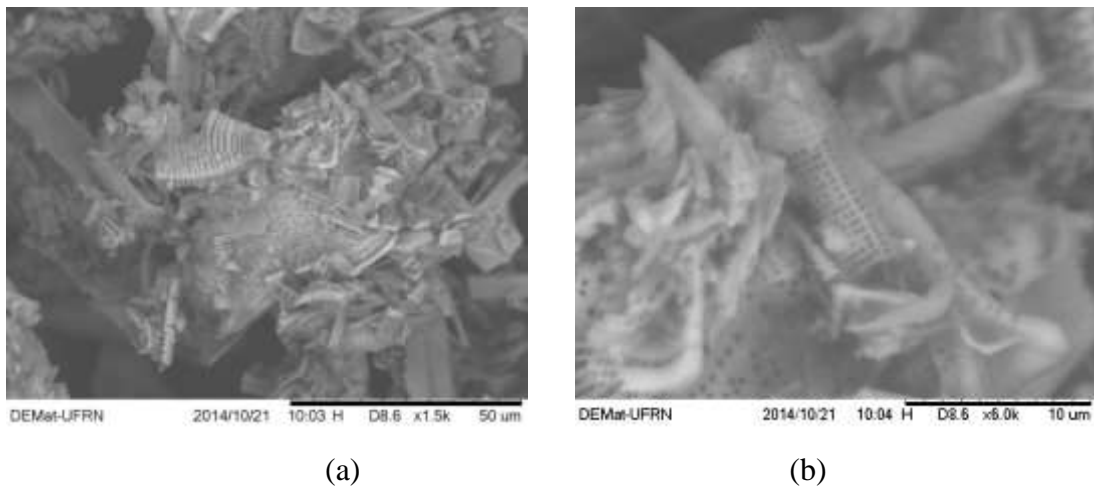


Figura 4.12. Micrografias da diatomita modificada com μ 2A com fase aquosa CaCl_2 20 ppm: (a) com aumento de 1000 vezes e (b) com aumento de 2500 vezes.

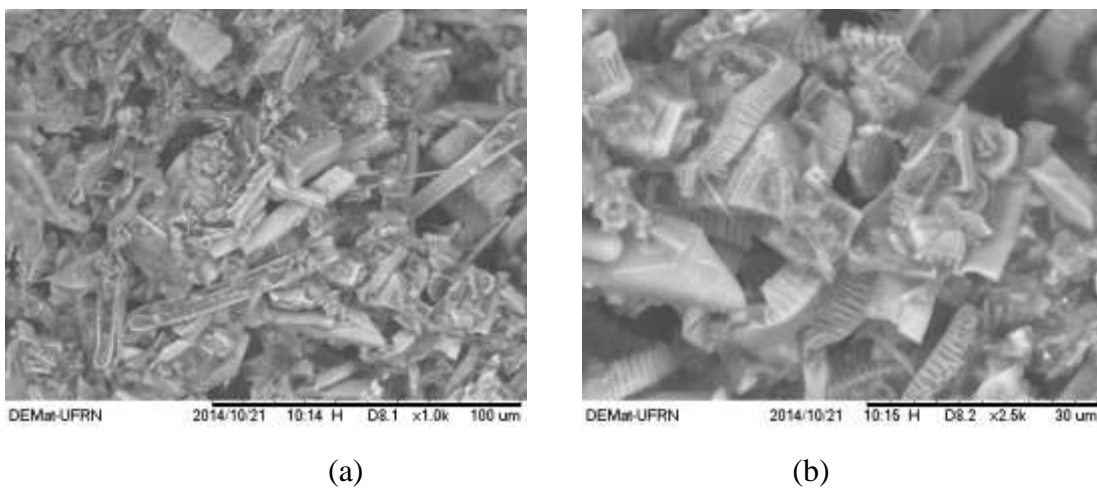


Figura 4.13. Micrografias da diatomita modificada com μ 2A com fase aquosa BaCl_2 1500 ppm: (a) com aumento de 1200 vezes e (b) com aumento de 2500 vezes.

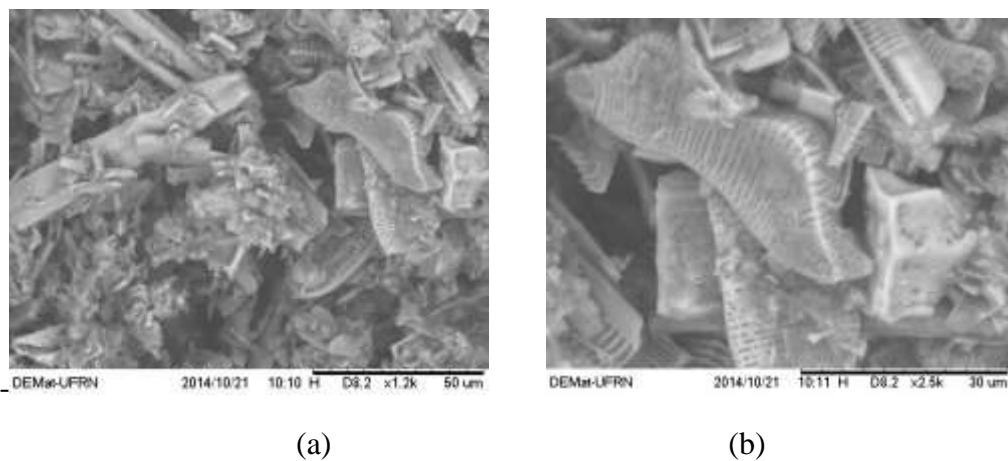
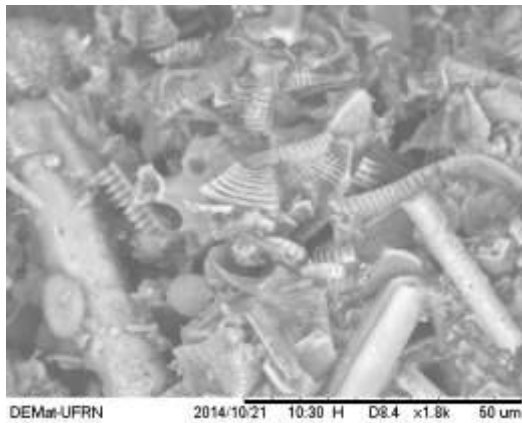
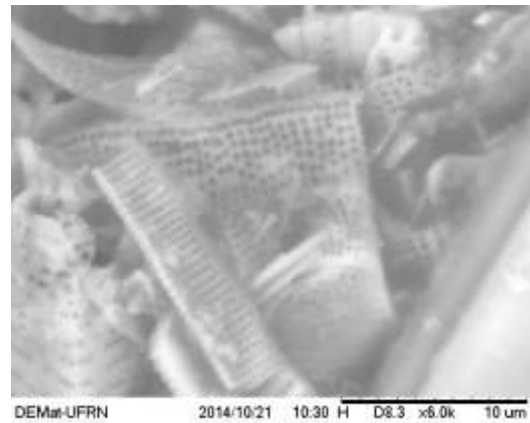


Figura 4.14. Micrografias da diatomita modificada com μ IR com fase aquosa ADT: (a) com aumento de 1800 vezes e (b) com aumento de 6000 vezes.

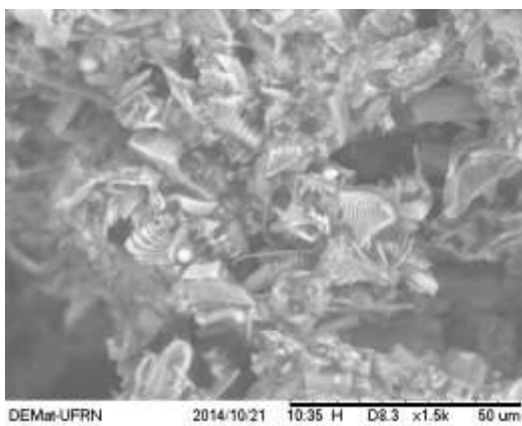


(a)

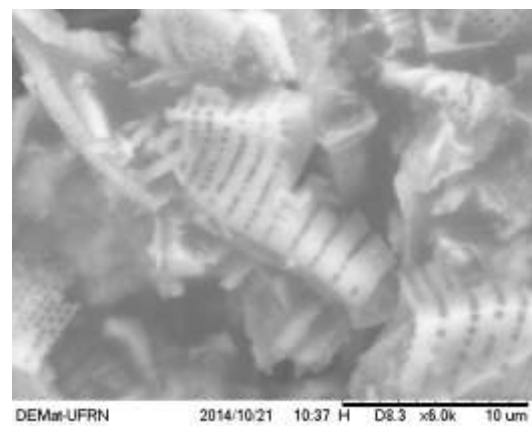


(b)

Figura 4.15. Micrografias da diatomita modificada com μ IR com fase aquosa CaCl_2 20 ppm: (a) com aumento de 1500 vezes e (b) com aumento de 6000 vezes.

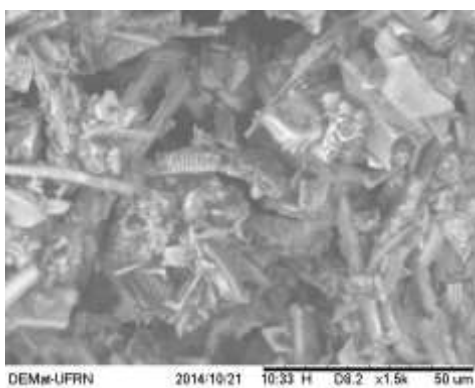


(a)

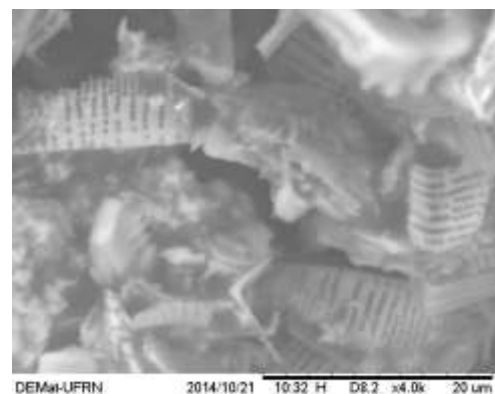


(b)

Figura 4.16. Micrografias da diatomita modificada com μ IR com fase aquosa BaCl_2 1500 ppm: (a) com aumento de 1500 vezes e (b) com aumento de 4000 vezes.



(a)



(b)

As micrografias da diatomita natural, apresentadas na Figura 4.10, mostram os aspectos morfológicos do material, no qual se vê muitos fragmentos de material diatomáceo, estruturas com aparência de esqueletos, característica principal desse tipo de material com larga distribuição de tamanhos. As frústulas intactas do material diatomáceo, Figura 4.10 (b), apresentam formato tubular e tamanho longitudinal acima de 15 μm . Na Figura 4.10 (c) é possível observar a presença de muitos orifícios circulares, poros (SOUZA et al., 2003).

Nas demais micrografias, Figuras 4.11 a 4.16, da diatomita modificada com as microemulsões, percebem-se os poros inalterados e a permanência das estruturas características, sem alterações significativas a nível microscópico, confirmando que a modificação ocorre apenas superficialmente nesse tipo de material.

Na Figura 4.13 observa-se a presença de uma estrutura característica do gênero *Eunotia*, no qual também se observam os orifícios ovais. Esse tipo de diatomácea foi encontrado em menor quantidade que as tubulares e naviculares (SILVA et al., 2009).

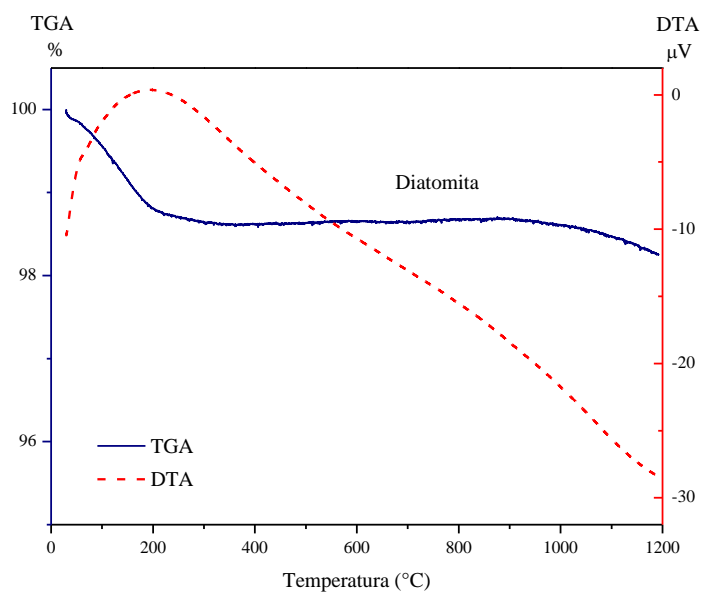
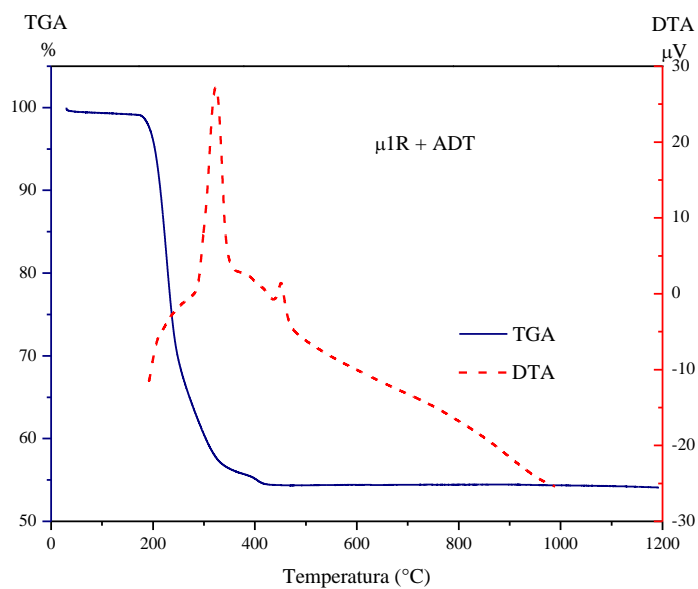
Os arranjos dos poros, do tipo colmeia, conferem ao material elevadas propriedades filtrantes.

O fato das microemulsões utilizadas apresentarem altos teores de água não permitiu observar alterações na superfície da diatomita, o que seria esperado para as microemulsões μ3A e μ3R .

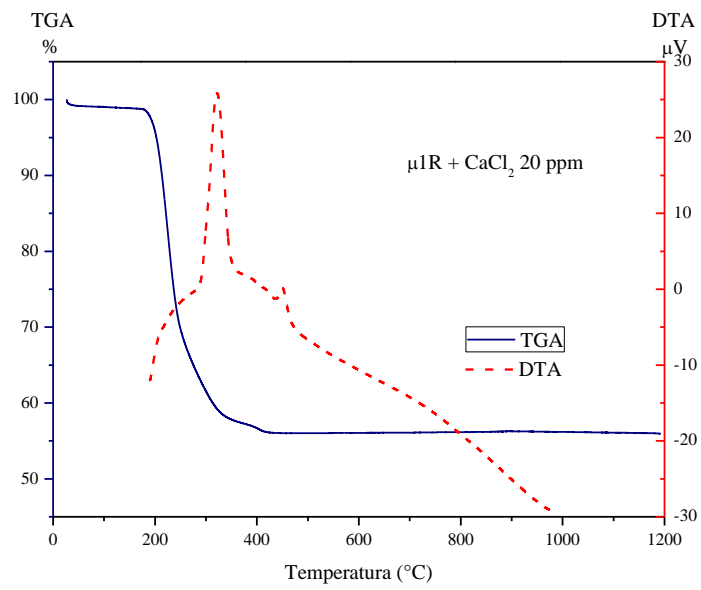
4.3.2. Análises térmicas (TG e ADT)

A partir das curvas obtidas com as análises térmicas foram realizadas interpretações individuais e comparativas entre o material de partida e os materiais modificados. As Figuras 4.17 a 4.19 apresentam as curvas de TGA e DTA para a diatomita pura e modificadas com as microemulsões μ1R e μ2A com as fases aquosas ADT, CaCl_2 20 ppm e BaCl_2 1500 ppm.

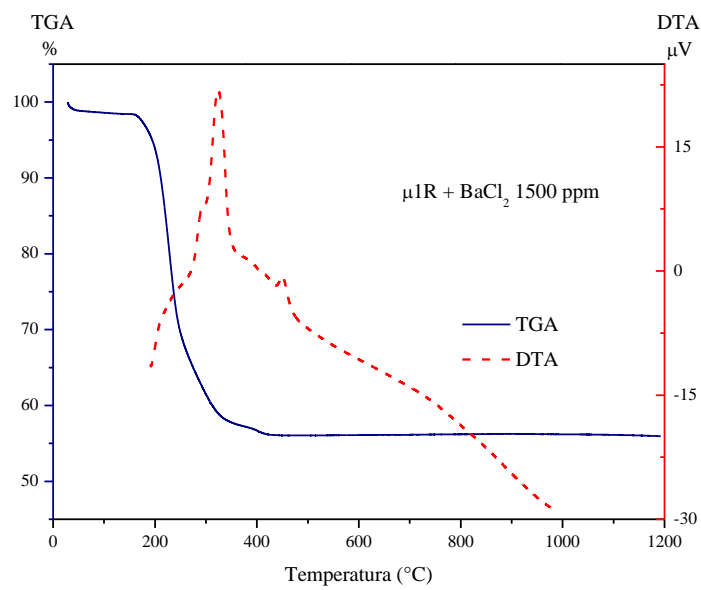
Figura 4.17. Curvas TGA e DTA para a diatomita pura.

Figura 4.18. Curvas TGA e DTA para a diatomita modificada com μ IR com fase aquosa (a) ADT; (b) CaCl_2 20 ppm; e (c) BaCl_2 1500 ppm.

(a)

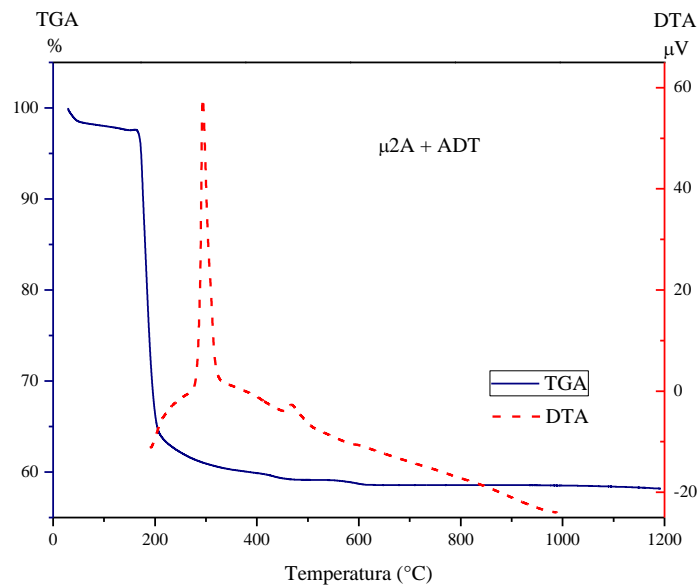


(b)

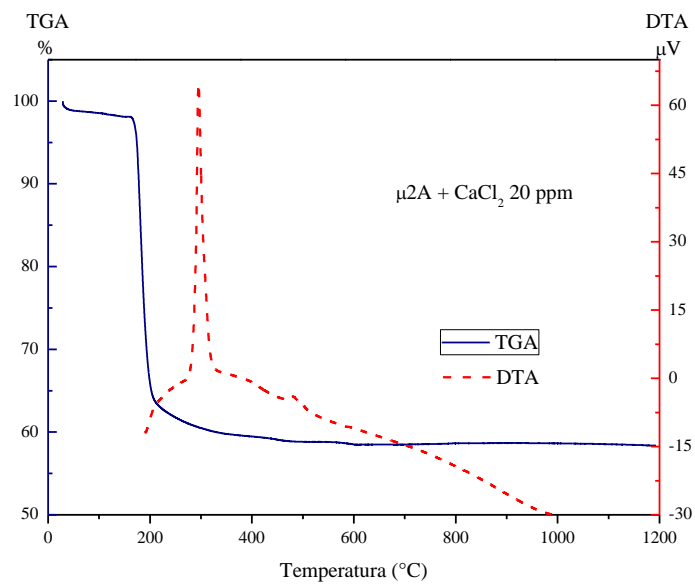


(c)

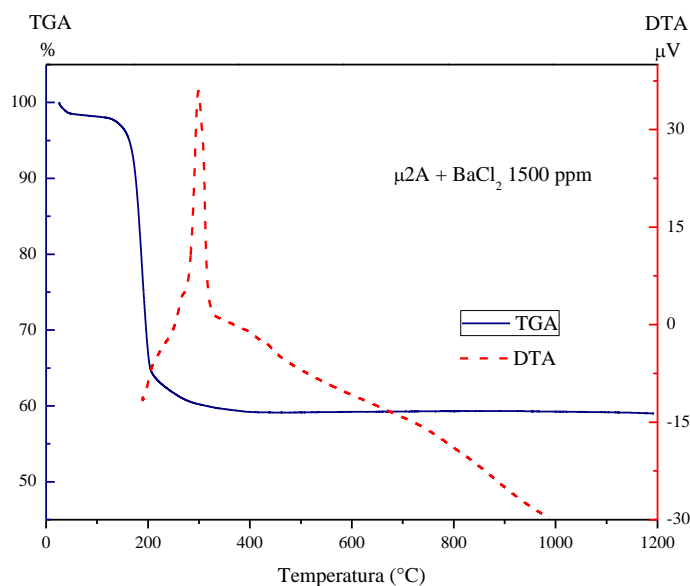
Figura 4.19. Curvas TGA e DTA para a diatomita modificada com $\mu 2A$ com fase aquosa (a) ADT; (b) CaCl_2 20 ppm; e (c) BaCl_2 1500 ppm.



(a)



(b)



(c)

Para a diatomita pura, conforme a Figura 4.17, a curva TGA apresenta uma perda de massa total de aproximadamente 1,75%, com uma queda maior na temperatura de 195,7°C. Analisando a curva de DTA, observa-se a confirmação da diminuição da massa, que é atribuída a perda de água de coordenação dos cátions e desidratação da caulinita. Observa-se, também, um pequeno ganho de massa em temperaturas acima de 400°C, que está relacionado a desidroxilação da argila, que acontece devido a amostra ter sido analisada na atmosfera de ar, auto gerada, e a diatomita é um absorvedor de umidade (ar) em potencial.

As diatomitas modificadas com a $\mu 1R$, Figura 4.18, tiveram uma perda de massa total de aproximadamente 55% com qualquer uma das fases aquosas. A primeira perda de massa observada na curva DTA ocorre em aproximadamente 220°C, que está de acordo com o ponto de fulgor do tensoativo, sendo assim atribuída a degradação térmica do RNX 95. A partir de 400°C observa-se a desidroxilação da argila associada a uma perda em aproximadamente 420°C

Na Figura 4.19, tem-se uma perda de massa total de 58% na temperatura de aproximadamente 210°C também associada ao tensoativo, uma vez que o ponto de fulgor do UNTL 90 é 210°C. Acima de 400°C observa-se comportamento semelhante aos demais.

Percebe-se que não houve diferença significativa nas curvas com as diferentes fases aquosas para o mesmo tensoativo e entre os dois tensoativos observou-se um padrão semelhante com diferença apenas nos valores de perda de massa total e de temperatura.

4.3.3. Adsorção de N₂ (BET)

As análises de adsorção de Nitrogênio pelo método de BET foram realizadas na diatomita natural e modificada com as microemulsões μ 1R e μ 2A com as fases aquosas ADT, CaCl₂ 20 ppm e BaCl₂ 1500 ppm, afim de observar a mudança na área superficial da amostra após a impregnação. Na Tabela 4.5 estão apresentados os resultados obtidos de área superficial BET, volume de poros total e média dos diâmetros de poros para as amostras de diatomita natural, μ 2A com soluções 20 ppm de CaCl₂ e 1500 ppm de BaCl₂ e μ 1R com solução de 1500 ppm de BaCl₂.

Tabela 4.5. Área superficial BET, volume de poros total e média dos diâmetros de poros para as amostras de diatomita natural, μ 2A com soluções 20 ppm de CaCl₂ e 1500 ppm de BaCl₂ e μ 1R com solução de 1500 ppm de BaCl₂.

Amostra	Área superficial BET (m ² /g)	Volume de poros total (cm ³ /g)	Média dos diâmetros de poros (nm)
Diatomita natural	5,00220	0,0055649	4,4500
μ2A + ADT	0,54749	0,00024676	1,8028
μ2A + BaCl₂	0,53558	0,00027387	2,0454
μ2A + CaCl₂	0,79288	0,00089774	2,5290
μ1R + ADT	0,25696	0,000051004	1,0793
μ1R + BaCl₂	0,2224	0,00035152	3,3163
μ1R + CaCl₂	0,37835	0,000055952	1,2549

Com os resultados mostrados na Tabela 4.5, percebe-se uma significativa redução da área superficial e do volume de poros da diatomita resultante do preenchimento dos poros pela microemulsão durante a impregnação. Entre as fases aquosas salinas observa-se que, com uma maior concentração de sal (1500 ppm de BaCl₂), há uma maior redução da área superficial quando comparada com a fase aquosa com 20 ppm de CaCl₂.

4.3.4. Modificação da superfície do adsorvente (diatomita)

Foram avaliadas as influências na capacidade de adsorção de algumas variáveis no processo de modificação da diatomita com a microemulsão, foram elas: tipo de contato (agitação mecânica ou ultrassom), tempo de contato da microemulsão com o adsorvente (0, 2, 4 e 6 horas), tensoativo (UNTL 90 e RNX 95), ponto de microemulsão (do tipo O/A, bicontínua e A/O) e fase aquosa da microemulsão (ADT, CaCl₂ 20 e 1500 ppm e BaCl₂ 20 e

1500 ppm). Os ensaios foram realizados na proporção de 1:5 (argila/diesel) em banho finito, a 60°C, por 18 horas. O diesel utilizado continha 1129,5 ppm de enxofre.

4.3.4.1. Influência do tipo de contato no tratamento da diatomita

Inicialmente, realizou-se um estudo para avaliação do tipo de contato que seria utilizado para a impregnação da microemulsão na diatomita. Para isso, modificou-se a diatomita, em proporção 1:3, com a $\mu 1A$, deixando-a no ultrassom por duas horas, e agitando mecanicamente até homogeneizar, deixando em repouso por duas horas. Após as duas horas, em ambas as formas de contato, a argila foi levada a estufa a 60°C, por 24 horas.

Para avaliação da influência do tipo de contato, foram realizados ensaios em banho finito para o cálculo da capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita modificada. Na Tabela 4.6 tem-se os valores de “q” para os dois tipos de contato.

Tabela 4.6. Influência do tipo de agitação na capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita modificada com a $\mu 1A$.

Agitação mecânica	Ultrassom
q (mg/g)	
0,4528	0,4867

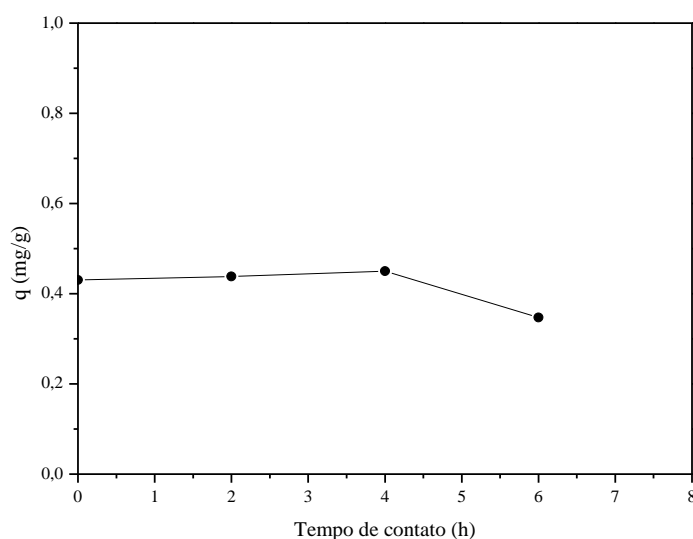
Percebe-se que houve apenas um pequeno aumento de aproximadamente 10% na capacidade de adsorção da diatomita com a utilização do ultrassom, que não seria suficiente para justificar o seu uso, uma vez que o gasto energético é maior.

4.3.4.2. Influência do tempo de contato microemulsão/diatomita

A fim de se avaliar a influência do tempo de contato da microemulsão com a diatomita, antes de ser levada para a estufa, na capacidade de adsorção, a argila foi modificada, na proporção supracitada, com a $\mu 2A$ e agitação mecânica. Após a homogeneização, as argilas foram deixadas em contato com a microemulsão por 2, 4 e 6 horas antes de serem levadas para a estufa nas mesmas condições. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.7 e na Figura 4.20.

Tabela 4.7. Influência do tempo de contato da $\mu 2A$ com a diatomita na capacidade de adsorção.

Tempo de contato (h)	q (mg/g)
0	0,4306
2	0,4382
4	0,4500
6	0,3471

Figura 4.20. Capacidade de adsorção *versus* tempo de contato.

A Tabela 4.7 e a Figura 4.20 mostraram que o tempo de contato teve pouca influência na capacidade de adsorção no qual houve um pequeno aumento até 4 horas de contato e uma redução com 6 horas de contato. Com isso, foi escolhido o tempo zero e a diatomita foi submetida à secagem logo após a agitação e contato com a microemulsão.

4.3.4.3. Influência do tensoativo e do ponto de microemulsão na capacidade de adsorção da diatomita

Para avaliação da efetividade da modificação com microemulsão, fez-se um teste utilizando a diatomita na forma natural e modificando-a com uma solução de tensoativo. Para isso, calculou-se a densidade da microemulsão $\mu 2A$ e, em seguida, viu-se a quantidade de tensoativo necessária para que, tanto a microemulsão quanto a solução, ficassem equivalentes em tensoativo. A densidade da microemulsão foi calculada por picnometria e foi igual a

0,8799 g/mL. Para a preparação dos 120mL de solução necessários para a modificação de 40g de diatomita, foram pesados 28,1622 g de tensoativo. A modificação prosseguiu como as demais. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Capacidades de adsorção do enxofre para a diatomita natural e modificada com solução de tensoativo e com microemulsão (μ 2A).

Tipo	q (mg/g)
Solução UNTL	0,3789
μ 2A	0,4306
Diatomita natural	0,0115

Conclui-se que a diatomita natural não possui eficiência na remoção do enxofre, e que a modificação com microemulsão se mostrou mais eficiente que a solução de tensoativo.

Modificou-se a diatomita com as composições das microemulsões μ 1R, μ 2R e μ 3R, utilizando o tensoativo RNX 95 e o UNTL 90, ambos com razão C/T = 1 a fim de comparar unicamente a influência da estrutura do tensoativo. Os valores encontrados estão explicitados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Comparação entre os tensoativos RNX 95 e o UNTL 90 em microemulsão na capacidade de adsorção da diatomita.

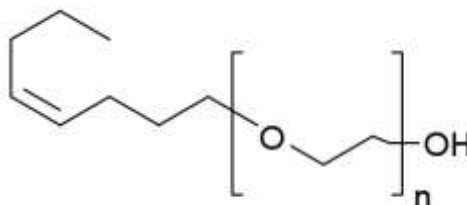
Micro	Tipo de Microemulsão	q (mg/g)	
		RNX 95 (R)	UNTL 90 (A)
μ 1	O/A	0,3590	0,4528
μ 2	Bicontínua	0,3076	0,3438
μ 3	A/O	0,1906	0,2341

Os melhores resultados foram obtidos utilizando o UNTL 90 como tensoativo e o melhor ponto foi o que tinha a maior porcentagem de tensoativo (μ 1R), tanto para o RNX 95 como para o UNTL 90.

A maior afinidade do UNTL 90 pelo enxofre pode ser devido ao fato de, na sua estrutura (Figura 4.21), não possuir anel aromático, que pode atuar como impedimento estérico à adsorção do enxofre. A estrutura do RNX 95 está representada na Figura 4.22.

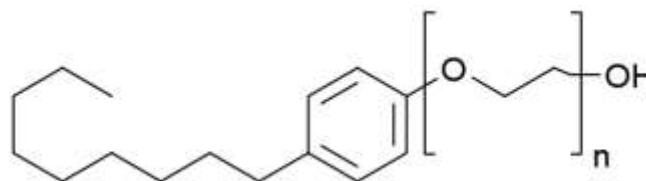
Espera-se que o enxofre faça pontes com o hidrogênio da cadeia hidrocarbônica do UNTL 90, melhorando a interação do mesmo com o tensoativo.

Figura 4.21. Estrutura do UNTL 90.



Fonte: Autor.

Figura 4.22. Estrutura do RNX 95.



Fonte: Autor.

Em seguida, fez-se um estudo do ponto de microemulsão para o tensoativo UNTL 90 nos pontos $\mu 1A$, $\mu 2A$ e $\mu 3A$, com razão C/T igual a 0,5 para comparação direta entre os dois tensoativos (Tabela 4.10).

Tabela 4.10. Variação da capacidade de adsorção com o ponto de microemulsão para o tensoativo UNTL 90 com razão C/T=0,5.

C/T=0,5		
UNTL 90		
Micro	Tipo de microemulsão	q
$\mu 1A$	O/A	0,2665
$\mu 2A$	Bicontínua	0,4306
$\mu 3A$	A/O	0,1538

A microemulsão $\mu 2A$, que tem o maior percentual de C/T (bicontínua), foi a que apresentou melhor capacidade de adsorção, confirmando que o tensoativo é o principal responsável pela remoção do enxofre.

4.3.4.4. Influência da fase aquosa da microemulsão na capacidade de adsorção do enxofre

Modificou-se a fase aquosa da microemulsão para avaliar a sua influência na capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita. Utilizou-se ADT e soluções aquosas de CaCl_2 e BaCl_2 , a 20 e 1500 ppm, nas microemulsões $\mu 3R$, $\mu 1R$ e $\mu 2A$. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Influência da fase aquosa da microemulsão na capacidade de adsorção.

Ponto	q (mg/g)				
	ADT	CaCl_2 20 ppm	CaCl_2 1500 ppm	BaCl_2 20 ppm	BaCl_2 1500 ppm
$\mu 2A$	0,4306	1,2735	1,3386	1,1875	1,3451
$\mu 1R$	0,3590	1,1360	1,2025	1,0821	1,2311
$\mu 3R$	0,1906	0,6016	0,6131	0,5649	0,6455

Pela Tabela 4.11, percebe-se que, à medida que se reduz a quantidade de tensoativo presente na microemulsão, a capacidade de adsorção é reduzida. Isso é observado nos pontos $\mu 1R$ e $\mu 3R$, que contém 60 e 35% de C/T, respectivamente. O ponto $\mu 2A$, que tem 40% C/T em proporção igual a 0,5 teve a maior capacidade de adsorção por ter a maior quantidade de tensoativo em sua composição.

Com a adição de soluções de CaCl_2 a 20 e 1500 ppm foram obtidas capacidades de adsorção superiores a da ADT e próximas entre si, concluindo que para o CaCl_2 , baixas concentrações são suficientes para a obtenção de uma maior capacidade de adsorção. Com a adição do BaCl_2 observa-se uma variação na capacidade de adsorção com a concentração, sendo a microemulsão com 1500 ppm de BaCl_2 , o melhor resultado encontrado para a remoção do enxofre do diesel.

Os resultados foram satisfatórios uma vez que apresentaram valores condizentes aos relatados pela literatura (PIETERSE et al., 2011; SENTORUN-SHALABY et al., 2011) que

foram de, aproximadamente, 0,26 mg/g e 0,20 mg/g para ensaios de adsorção com o uso de diesel comercial.

4.4. Ensaios de adsorção em banho finito

4.4.1. Influência do tempo de contato do diesel com a diatomita modificada com microemulsão na capacidade de adsorção do enxofre.

As Figuras 4.23 e 4.24 mostram a variação da capacidade de adsorção de enxofre nas diatomitas impregnadas com microemulsões, cuja fase aquosa é a água de torneira (ADT), em função do tempo de contato do diesel com o adsorvente.

Figura 4.23. Capacidade de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a $\mu 1R$, com ADT em sua fase aquosa, em função do tempo.

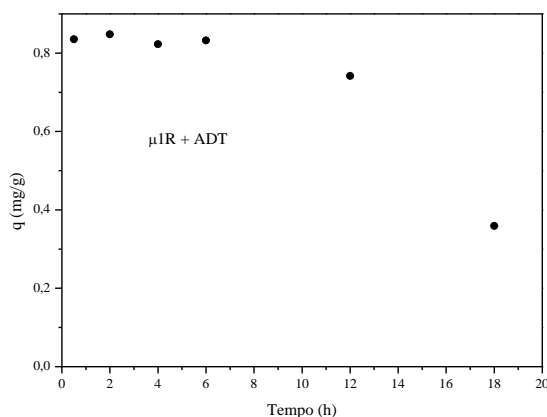
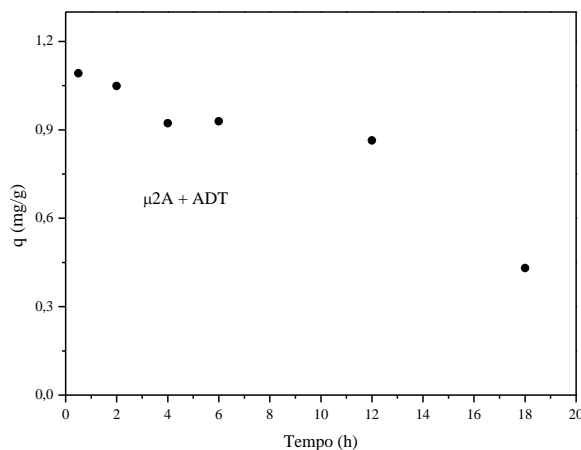


Figura 4.24. Capacidade de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a $\mu 2A$, com ADT em sua fase aquosa, em função do tempo.



Pela análise das Figuras 4.23 e 4.24 é possível observar que a adsorção do enxofre está diminuindo com o tempo de contato de forma mais lenta na Figura 4.23 e mais acentuada na Figura 4.24. Observa-se que, o equilíbrio de adsorção ocorre nos minutos iniciais, uma vez que, com apenas 30 minutos já se atinge o valor máximo da capacidade de adsorção.

Isso pode ser devido a ocorrência da dessorção do tensoativo, juntamente com o enxofre após, aproximadamente, 8 horas de contato. Este fato pode ser comprovado pela razão do tensoativo, que é o agente principal para a remoção do enxofre do diesel, ser adsorvido apenas na superfície da argila sendo facilmente arrastado para o diesel continuamente durante a agitação.

Modelos cinéticos não foram aplicados devido ao comportamento de dessorção da amostra.

4.4.2. Influência da concentração inicial de enxofre do diesel com a diatomita modificada com microemulsão na capacidade de adsorção do enxofre

Os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente são normalmente apresentados em diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio da fase adsorvida com a concentração da fase fluida, a uma temperatura fixa. Foram realizados ensaios a temperatura de 60°C e no tempo de 30 minutos para avaliação da capacidade de retenção do enxofre do diesel pela diatomita modificada com a microemulsão μ 1R do tensoativo RNX 95 (Figura 4.25) e com a microemulsão μ 2A do tensoativo UNTL 90 (Figura 4.26), ambas com fase aquosa água destilada.

Figura 4.25. Estudo da capacidade de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a $\mu 1R$, com ADT em sua fase aquosa, em função da concentração inicial de enxofre no diesel.

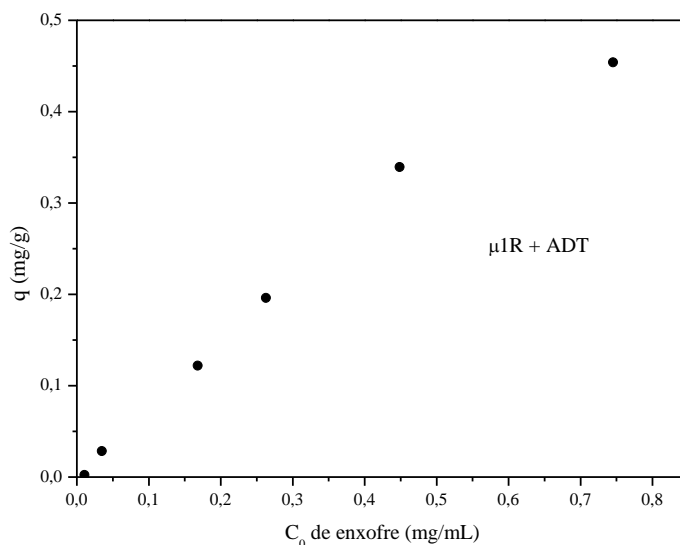
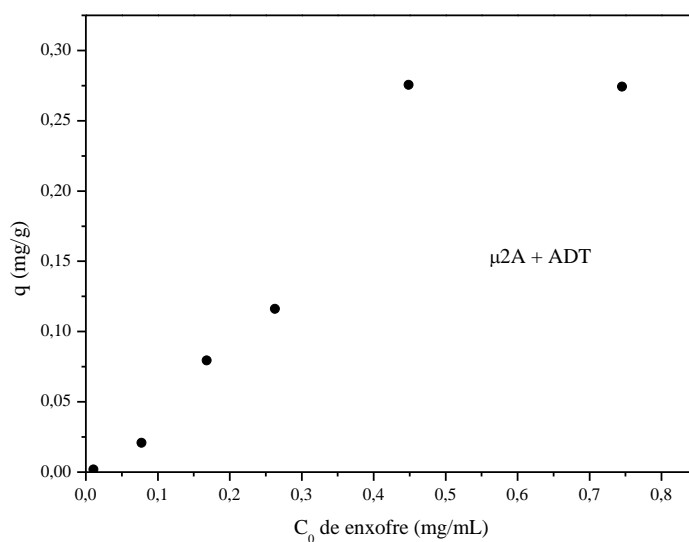


Figura 4.26. Estudo da capacidade de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a $\mu 2A$, com ADT em sua fase aquosa, em função concentração inicial de enxofre no diesel.



Observa-se nas Figuras 4.25 e 4.26 que com o aumento da concentração inicial de enxofre no diesel há um aumento na capacidade de adsorção do mesmo até um ponto no qual é estabelecido o equilíbrio e não há mais variação significativa da capacidade de adsorção com a concentração.

As curvas obtidas também são chamadas de isotermas, pois caracterizam o equilíbrio atingido pelo sistema. Ambas são do tipo favoráveis, sendo a isoterma do tensoativo RNX 95, Figura 4.25, do tipo “L” apresentando uma saturação progressiva do sólido e a do tensoativo UNTL 90, Figura 4.26, do tipo “S” pois apresenta um aspecto sigmoidal significando que a adsorção é resultado de no mínimo dois mecanismos opostos.

A partir dos dados das Figuras 4.25 e 4.26 fez-se a modelagem matemática para caracterizar o mecanismo de adsorção predominante através dos parâmetros de Langmuir e Freundlich.

A isoterma de Freundlich apresentou a melhor correlação e os valores dos parâmetros encontram-se na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Parâmetros do modelo de Freundlich para a adsorção do enxofre do diesel pelas diatomitas modificadas com as $\mu 2A$ e $\mu 1R$ com fase aquosa ADT.

Parâmetro	Valor	
	$\mu 2A$	$\mu 1R$
K_F	1,05	0,69
n	1,38	1,43
R^2	0,99	0,99

Com isso, conclui-se que a adsorção ocorre em multicamadas, resultado confirmado pelos estudos de diversos autores para a adsorção do enxofre do diesel (ALHAMED e BAMUFLEH, 2009; BAMUFLEH, 2009; MUSTAFA et al., 2010; MUZIC et al., 2010)

4.5. Otimização dos parâmetros da adsorção de enxofre em banho finito

A fim de se obter uma otimização dos parâmetros da adsorção do enxofre na diatomita modificada com microemulsão ($\mu 2A$ e $\mu 1R$), foram aplicados planejamentos experimentais aos ensaios em banho finito para os dois tensoativos e para cada tensoativo com as duas soluções salinas como fase aquosa da microemulsão. Os planejamentos utilizados foram do tipo fatorial completo 2^3 , com três fatores e dois níveis cada, e triplicata no ponto central. Os fatores estudados foram os mesmos, sendo, (1) temperatura (25 e 60°C), (2) concentração de sal (20 e 1500 ppm) e (3) concentração de enxofre (300 e 1100 ppm). Os resultados experimentais da capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita com o $CaCl_2$ e com o $BaCl_2$, para ambos os tensoativos, estão descritos na Tabela 4.13 e na Tabela 4.13, respectivamente.

Tabela 4.13. Resultados do planejamento experimental para o RNX 95 (μ 1R) e o UNTL 90 (μ 2A), com solução aquosa de CaCl_2 como FA da microemulsão.

Ensaio	T (°C)	CaCl_2 (ppm)	Enxofre (ppm)	q (mg/g) RNX 95	q (mg/g) UNTL 90
1	25,0	20,0	300,0	0,2192	0,1473
2	60,0	20,0	300,0	0,1966	0,2735
3	25,0	1500,0	300,0	0,2097	0,1440
4	60,0	1500,0	300,0	0,3149	0,1975
5	25,0	20,0	1100,0	0,5706	0,7392
6	60,0	20,0	1100,0	1,1360	1,2735
7	25,0	1500,0	1100,0	0,5892	0,5589
8	60,0	1500,0	1100,0	1,2025	1,3386
9	42,5	760,0	700,0	0,2978	0,1065
10	42,5	760,0	700,0	0,3142	0,2909
11	42,5	760,0	700,0	0,3060	0,1987

Tabela 4.14. Resultados do planejamento experimental para o RNX 95 (μ 1R) e o UNTL 90 (μ 2A), com solução aquosa de BaCl_2 como FA da microemulsão.

Ensaio	T (°C)	BaCl_2 (ppm)	Enxofre (ppm)	q (mg/g) RNX 95	q (mg/g) UNTL 90
1	25,0	20,0	300,0	0,2351	0,1238
2	60,0	20,0	300,0	0,2303	0,1470
3	25,0	1500,0	300,0	0,2608	0,1262
4	60,0	1500,0	300,0	0,3720	0,1690
5	25,0	20,0	1100,0	0,4761	0,5587
6	60,0	20,0	1100,0	1,0821	1,1876
7	25,0	1500,0	1100,0	0,3809	0,5427
8	60,0	1500,0	1100,0	1,2312	1,3451
9	42,5	760,0	700,0	0,4475	0,5359
10	42,5	760,0	700,0	0,4053	0,5025
11	42,5	760,0	700,0	0,4264	0,5192

Analisando os resultados da capacidade de adsorção para a diatomita impregnada com microemulsão, apresentados nas Tabelas 4.12 e 4.13, observa-se que os melhores resultados, tanto para o CaCl_2 quanto para o BaCl_2 como fase aquosa da microemulsão, foram obtidos no ensaio 8 para os dois tensoativos, com temperatura de 60°C , concentração de sal de 1500 ppm e concentração de enxofre no diesel de 1100 ppm.

Usando como variável resposta a capacidade de adsorção (q), os resultados obtidos foram aplicados no *software Statistica* (versão 7.0) para estimativa dos coeficientes de efeitos principais e suas interações, da análise de variância (ANOVA) para o modelo e das superfícies de isorespostas. Foi utilizado um intervalo de confiança de 95% e a variância foi avaliada pelo erro puro. Para a fase aquosa da microemulsão sendo o CaCl_2 , foram encontrados os diagramas de pareto apresentados nas Figuras 4.27 e 4.28.

Figura 4.27. Efeito das variáveis estudadas através do gráfico de pareto a 95% de confiança para o RNX 95 com fase aquosa CaCl_2 .

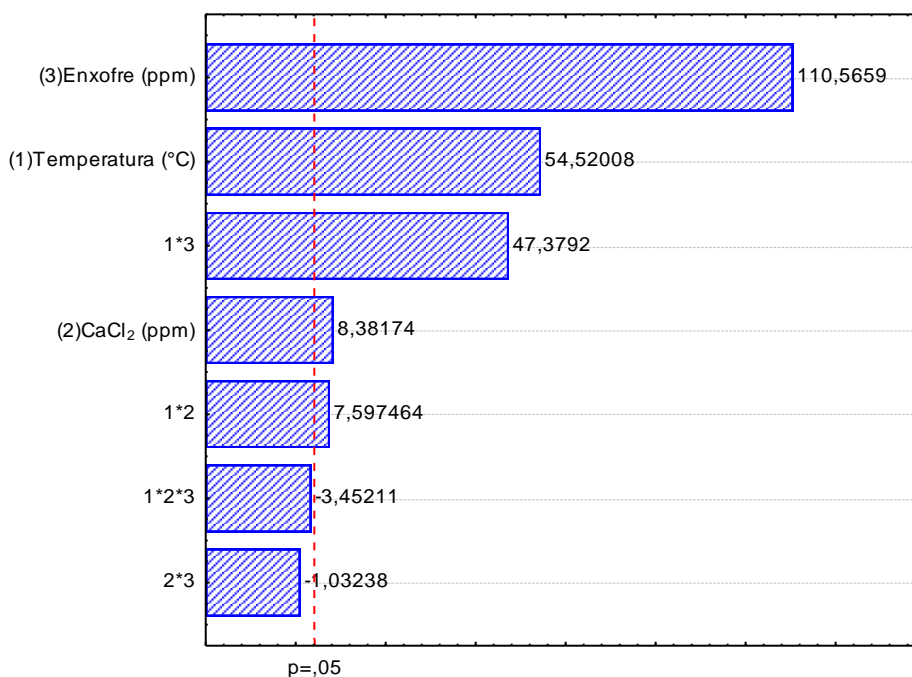
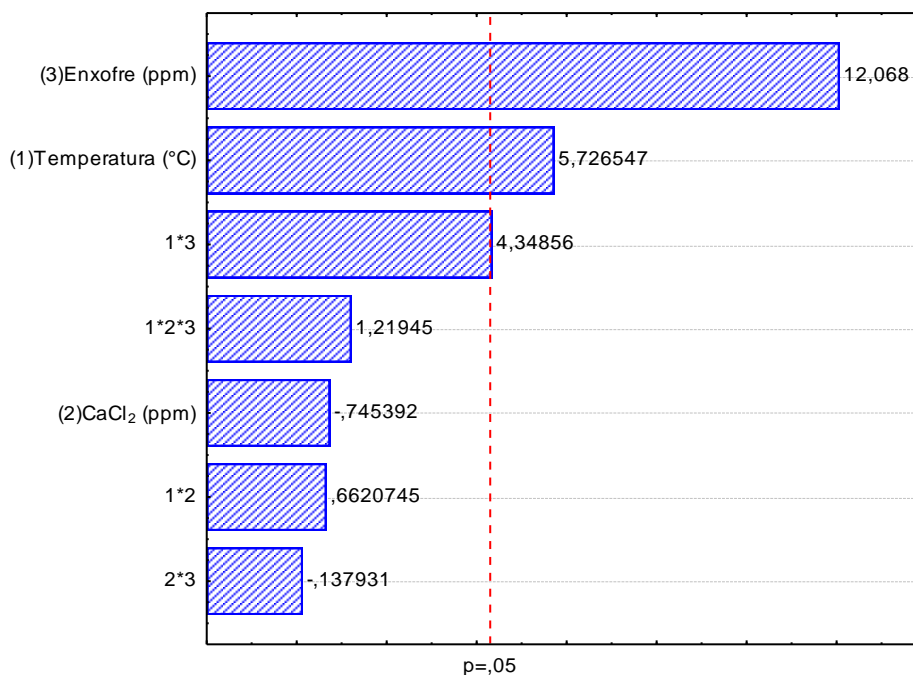


Figura 4.28. Efeito das variáveis estudadas através do gráfico de pareto a 95% de confiança para o UNTL 90 com fase aquosa CaCl_2 .



O resultado dos efeitos obtidos através do tratamento estatístico dos dados da adsorção com diatomita tratada com microemulsão com solução aquosa de CaCl_2 como FA da microemulsão, apresenta, como variáveis estatisticamente significativas, a concentração de enxofre, a temperatura, a concentração de sal e as interações entre a temperatura e a concentração de enxofre e entre a temperatura e a concentração de sal, para o tensoativo RNX 95. Para o tensoativo UNTL 90, a concentração de enxofre, a temperatura e a interação entre esses dois, foram estatisticamente significativos.

Os coeficientes de regressão linear significativos para o intervalo de confiança adotado, para o tensoativo RNX 95 estão apresentados na equação (17) e para o UNTL 90 na equação (18).

$$q = 0,4870 + 0,1577(T) + 0,0242[\text{CaCl}_2] + 0,3197[\text{Enxofre}] + 0,0220(T)[\text{Enxofre}] \quad (17)$$

$$q = 0,4789 + 0,1867(T) + 0,3935[\text{Enxofre}] + 0,1418(T)[\text{Enxofre}] \quad (18)$$

Os gráficos dos valores preditos para a capacidade de adsorção do enxofre da diatomita modificada com o RNX 95 e o UNTL 90 com fase aquosa CaCl_2 pelas equações

(17) e (18), respectivamente, *versus* os valores observados (experimentais) encontram-se nas Figuras 4.29 e 4.30.

Figura 4.29. Valores preditos *versus* valores observados da capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita modificada com o RNX 95 com fase aquosa CaCl_2 .

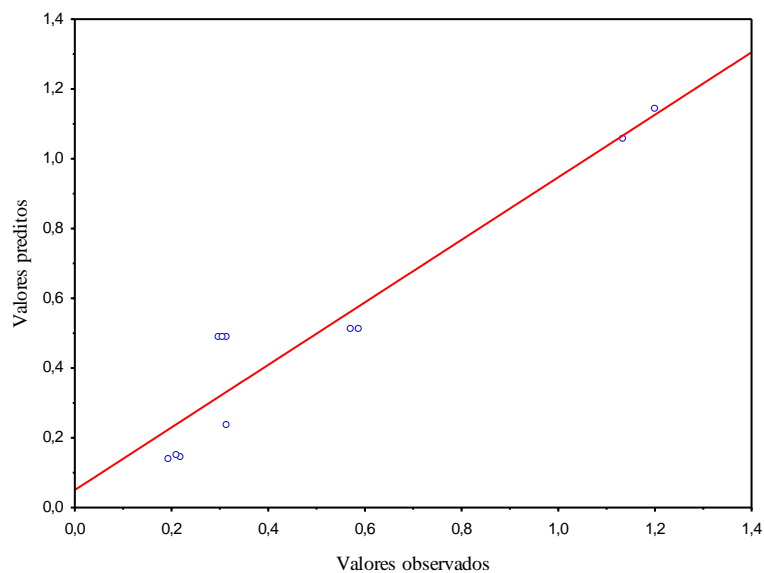
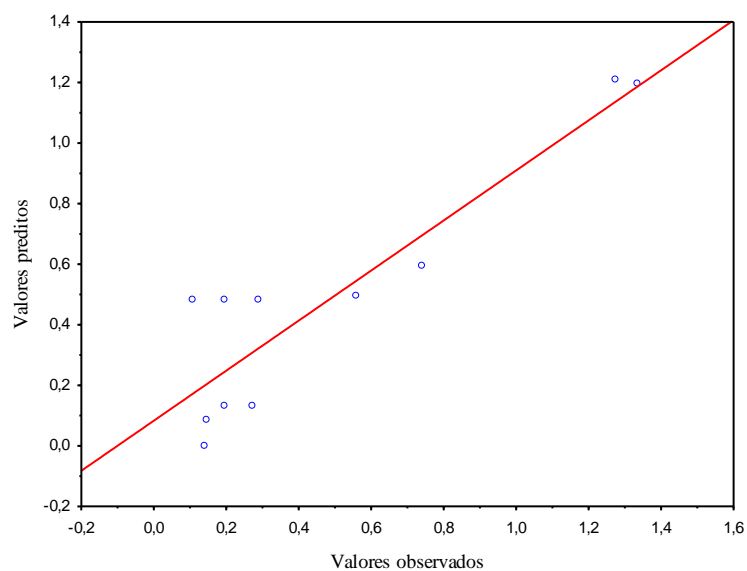


Figura 4.30. Valores preditos *versus* valores observados da capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita modificada com o UNTL 90 com fase aquosa CaCl_2 .



Pelas Figuras 4.29 e 4.30 observa-se que os valores preditos pela equação e os valores obtidos experimentalmente encontram-se bem distantes, concluindo assim que o modelo não é preditivo.

A análise das variâncias (ANOVA) para a capacidade de adsorção de cada um dos tensoativos encontra-se na Tabela 4.15 para o RNX 95 e na Tabela 4.16 para o UNTL 90.

Tabela 4.15. ANOVA para a capacidade de adsorção da diatomita modificada com $\mu 1R$, com fase aquosa $CaCl_2$.

Fonte de variação	Soma quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado}} (7,3; 1,2)$
Regressão	1,1763	7	0,1680	3,7272	8,887
Resíduos	0,1352	3	0,0451		
F. Ajuste	0,1351	1	0,1351	2016,731	18,51
Erro puro	$1,34 \times 10^{-4}$	2	0,000067		
Total	1,3115	10			
R^2	0,8969				

Tabela 4.16. ANOVA para a capacidade de adsorção da diatomita modificada com $\mu 2A$, com fase aquosa $CaCl_2$.

Fonte de variação	Soma quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado}} (7,3; 1,2)$
Regressão	1,6996	7	0,2428	2,1364	8,887
Resíduos	0,3410	3	0,1136		
F. de Ajuste	0,3239	1	0,3239	38,0878	18,51
Erro puro	0,0170	2	0,0085		
Total	2,0406	10			
R^2	0,8329				

Analisando as Tabelas 4.14 e 4.15 é possível fazer considerações sobre o modelo obtido para o processo estudado. A avaliação da significância estatística é feita através do teste F, no qual se pode considerar o modelo significativo quando o F obtido da regressão for superior ao F tabelado e preditivo quando o F calculado pela falta de ajuste for menor que o F tabelado. Em ambos os casos, tanto para o RNX 95 quanto para o UNTL 90, o F calculado pela

regressão foi menor que o tabelado, sendo assim, os modelos não são significativos. Pela análise do F pela falta de ajuste, ambos apresentaram valores superiores ao valor tabelado, assim, o modelo também não é preditivo. Isso é comprovado pela observação do valor do R^2 que apresentou valores abaixo de 0,9 nos dois casos. Devido a isso, não foram geradas superfícies de iso-respostas para esses casos.

Para a fase aquosa da microemulsão sendo a solução de $BaCl_2$, foram gerados os gráficos de pareto representados pelas Figuras 4.31 e 4.32.

Figura 4.31. Efeito das variáveis estudadas através do gráfico de pareto a 95% de confiança para o RNX 95 com fase aquosa $BaCl_2$.

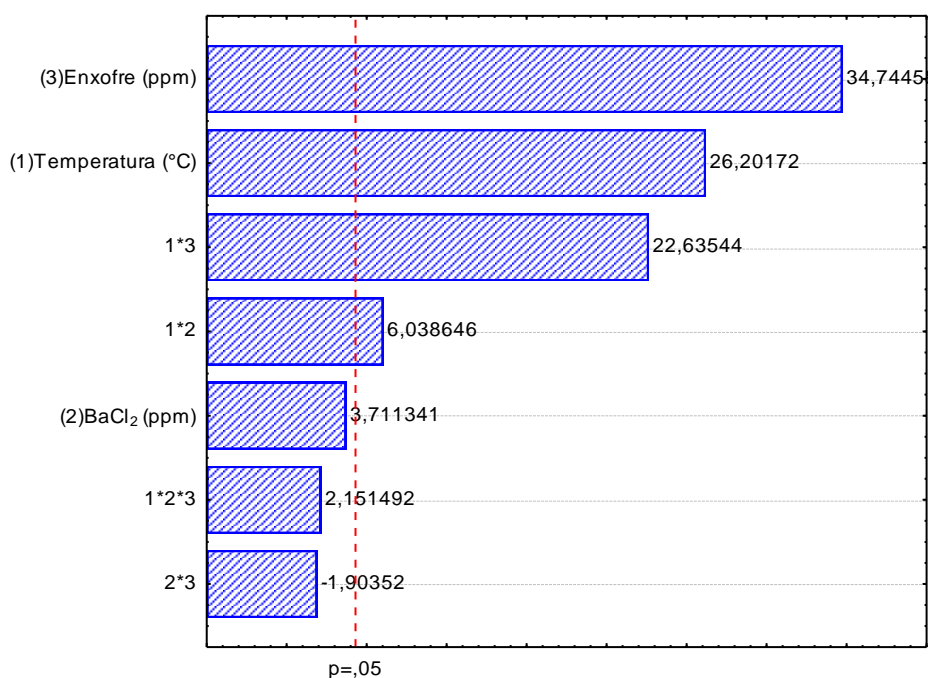
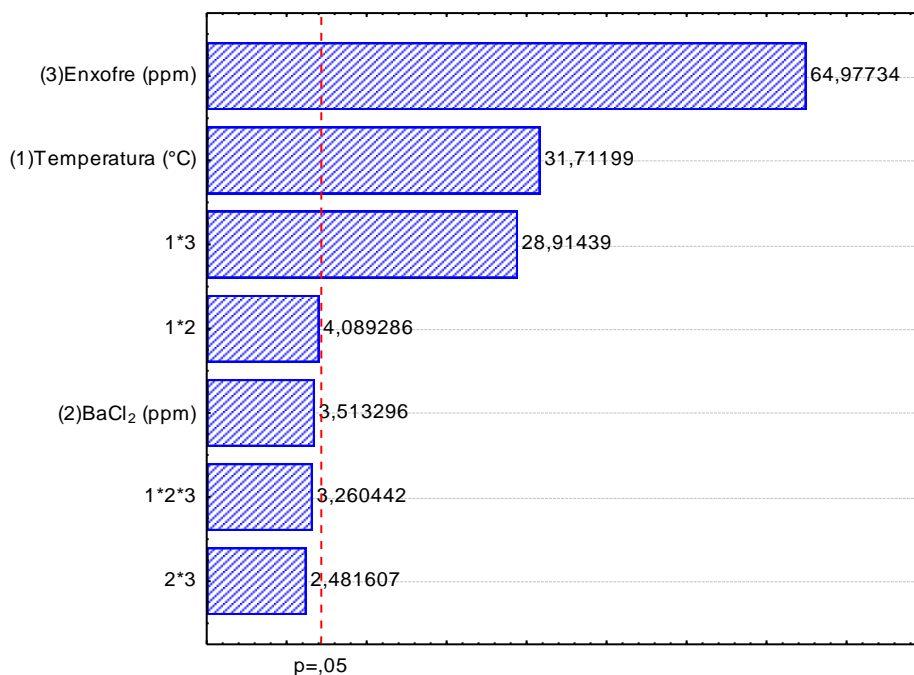


Figura 4.32. Efeito das variáveis estudadas através do gráfico de pareto a 95% de confiança para o UNTL 90 com fase aquosa BaCl_2 .



A análise das Figuras 4.31 e 4.32 mostram que, para o RNX 95, as variáveis estatisticamente significativas a 95% de confiança são a concentração de enxofre, a temperatura e as interações entre a temperatura e a concentração de sal, e a temperatura e a concentração de enxofre. Para o UNTL 90, temos a concentração de enxofre, a temperatura e a interação entre eles como fatores significativos.

Com os fatores significativos foram geradas as equações da regressão linear que estão apresentadas para o RNX 95 e o UNTL 90, respectivamente, nas equações (19) e (20).

$$q = 0,5043 + 0,1953(T) + 0,2590[\text{Enxofre}] + 0,0450(T)[\text{BaCl}_2] + 0,1687(T)[\text{Enxofre}] \quad (19)$$

$$q = 0,5234 + 0,1872(T) + 0,3835[\text{Enxofre}] + 0,1706(T)[\text{Enxofre}] \quad (20)$$

Os gráficos dos valores preditos para a capacidade de adsorção do enxofre da diatomita modificada com o RNX 95 e o UNTL 90 com fase aquosa BaCl_2 pelas equações (19) e (20), respectivamente, *versus* os valores observados (experimentais) encontram-se nas Figuras 4.33 e 4.34.

Figura 4.33. Valores preditos *versus* valores observados da capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita modificada com o RNX 95 com fase aquosa BaCl_2 .

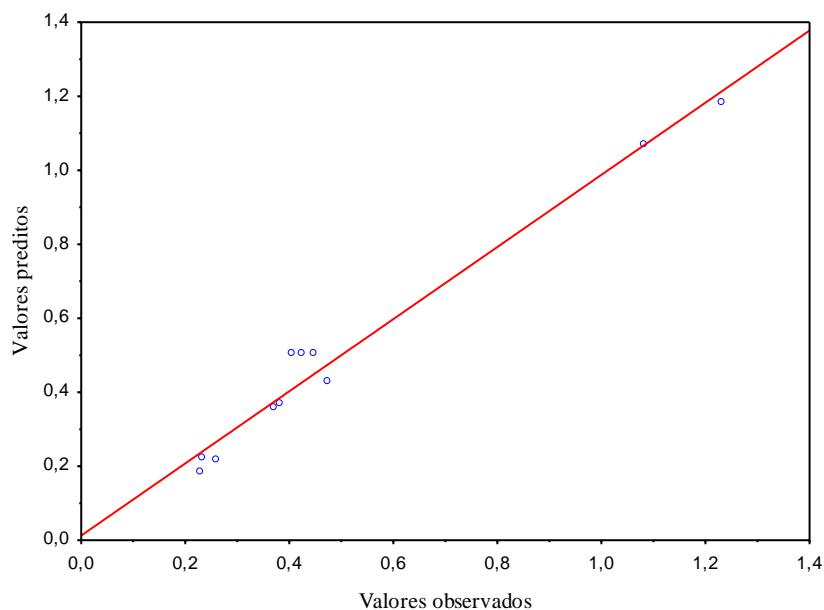
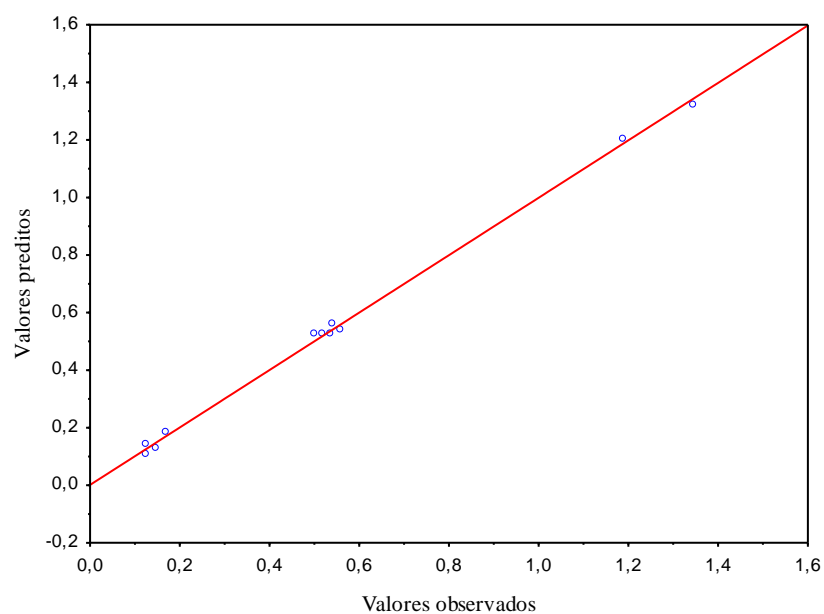


Figura 4.34. Valores preditos *versus* valores observados da capacidade de adsorção do enxofre pela diatomita modificada com o UNTL 90 com fase aquosa BaCl_2 .



Pelas Figuras 4.33 e 4.34 observa-se que os valores preditos pela equação e os valores obtidos experimentalmente encontram-se próximos, concluindo assim que o modelo é

preditivo, tendo um ajuste melhor para a diatomita modificada com o UNTL 90 com fase aquosa BaCl_2 (Figura 4.34).

Em seguida fez-se a avaliação da variância pela ANOVA, que se encontra nas Tabelas 4.16 e 4.17.

Tabela 4.17. ANOVA para a capacidade de adsorção da diatomita modificada com $\mu 1R$, com fase aquosa BaCl_2 .

Fonte de variação	Soma quadrados	Graus de liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado}} (7,3; 1,2)$
Regressão	1,0957	7	0,1565	18,0913	8,887
Resíduos	0,0259	3	0,0086		
F. Ajuste	0,0250	1	0,0250	56,3937	18,51
Erro puro	0,0009	2	0,0004		
Total	1,1216	10			
R^2	0,9768				

Tabela 4.18. ANOVA para a capacidade de adsorção da diatomita modificada com $\mu 2A$, com fase aquosa BaCl_2 .

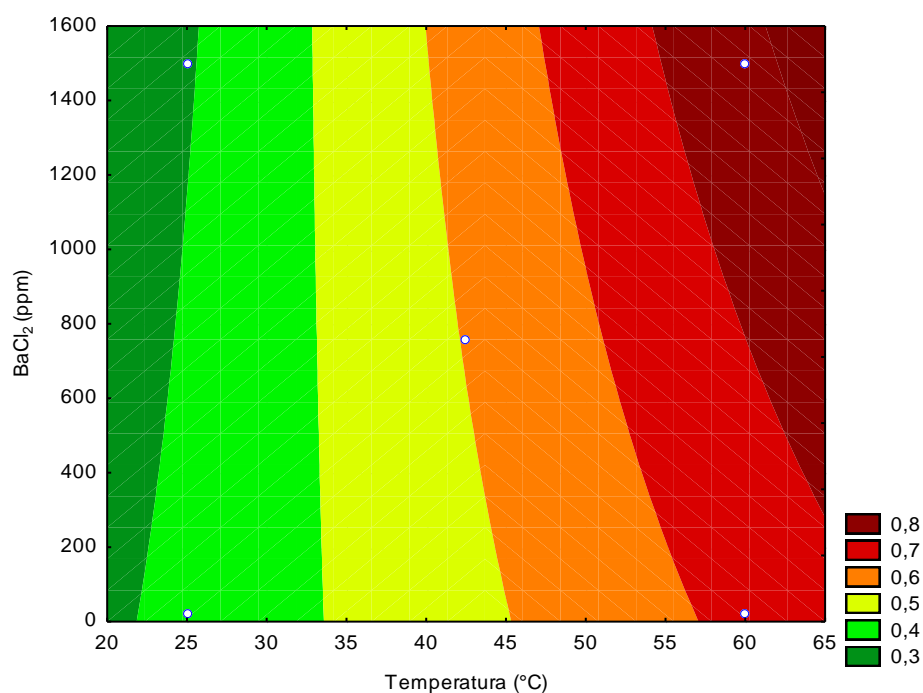
Fonte de variação	Soma quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado}} (7,3; 1,2)$
Regressão	1,7027	7	0,2432	1160,123	8,887
Resíduos	0,0006	3	0,0002		
F. Ajuste	0,000072	1	0,000072	0,2585	18,51
Erro puro	0,0005	2	0,0003		
Total	1,7033	10			
R^2	0,9996				

Com a análise das Tabelas 4.16 e 4.17, observa-se que, em ambos os casos o F calculado pela regressão é maior que o F tabelado e, com isso, o modelo estatístico obtido é significativo. Para o F da falta de ajuste, para a $\mu 1R$, o valor calculado é superior ao valor tabelado, então o modelo não é preditivo. Já para a $\mu 2A$, o F calculado foi menor que o

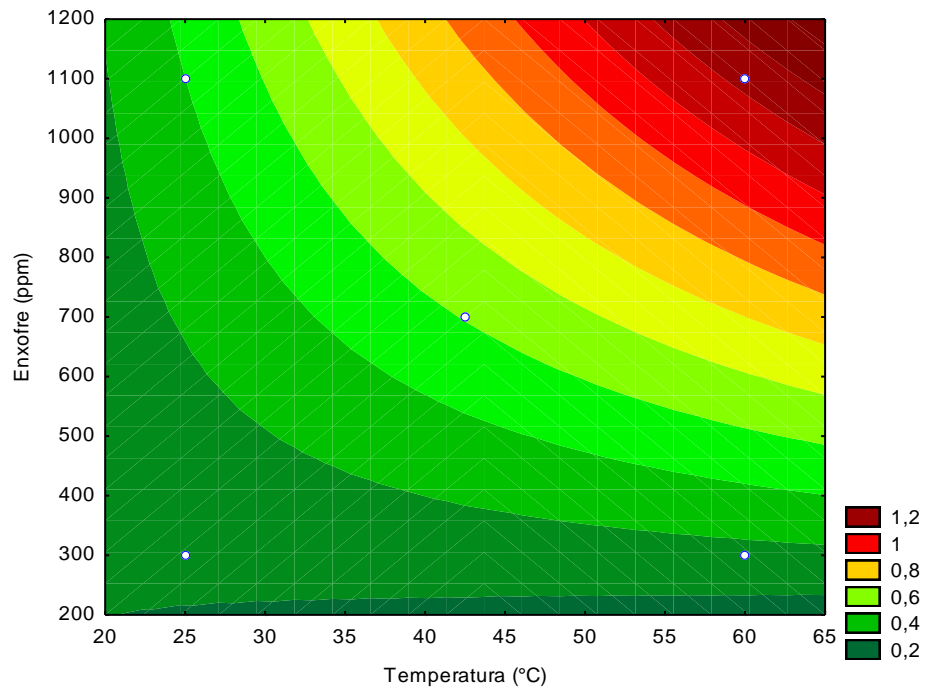
tabelado, sendo assim, o modelo é, também, preditivo. Essa conclusão pode ser confirmada pela análise do R^2 , que apresentou valores adequados em ambos os casos, sendo o da $\mu 2A$, o esperado para ser considerada uma boa regressão.

Uma vez que os modelos foram significativos, foram geradas as superfícies de iso-respostas, Figuras 4.35 e 4.36.

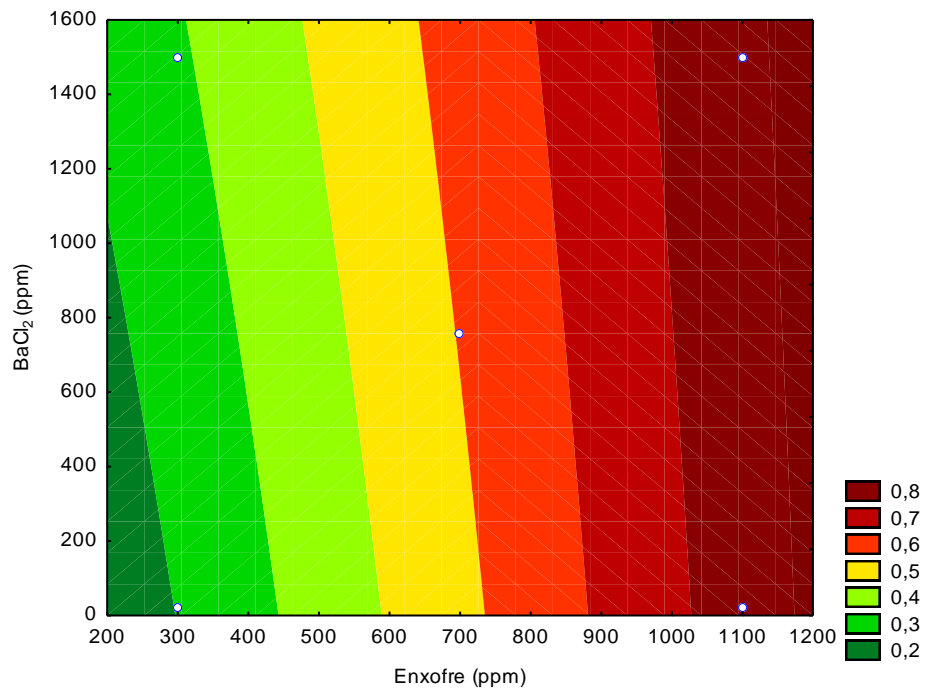
Figura 4.35. Superfícies de iso-respostas para os ensaios de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a $\mu 1R$ (a) fixando a concentração de enxofre em 700 ppm; (b) fixando $BaCl_2$ 760 ppm e (c) fixando a temperatura $42,5^\circ C$.



(a)

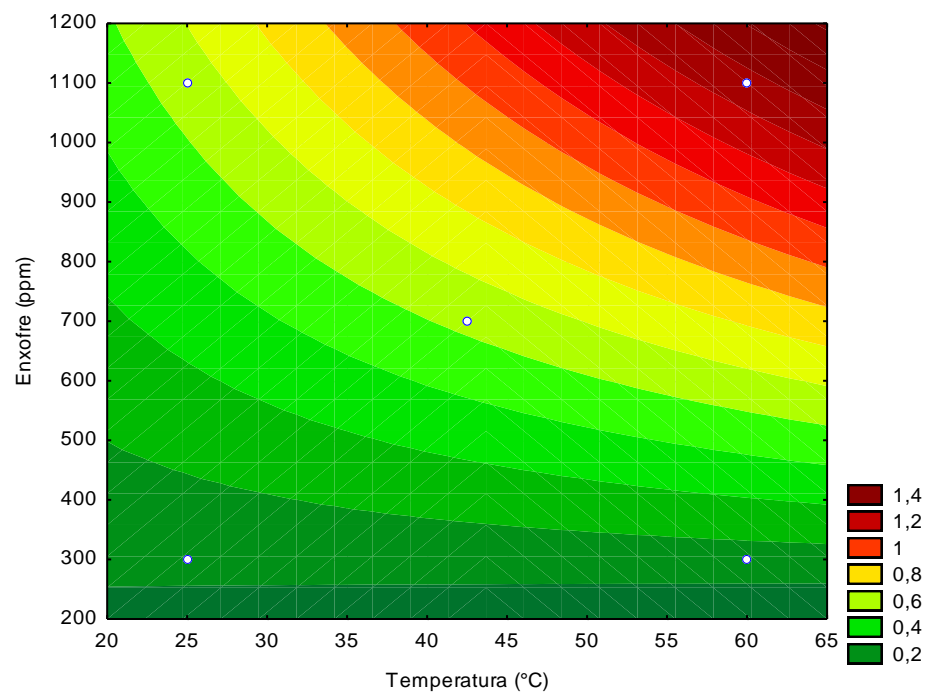
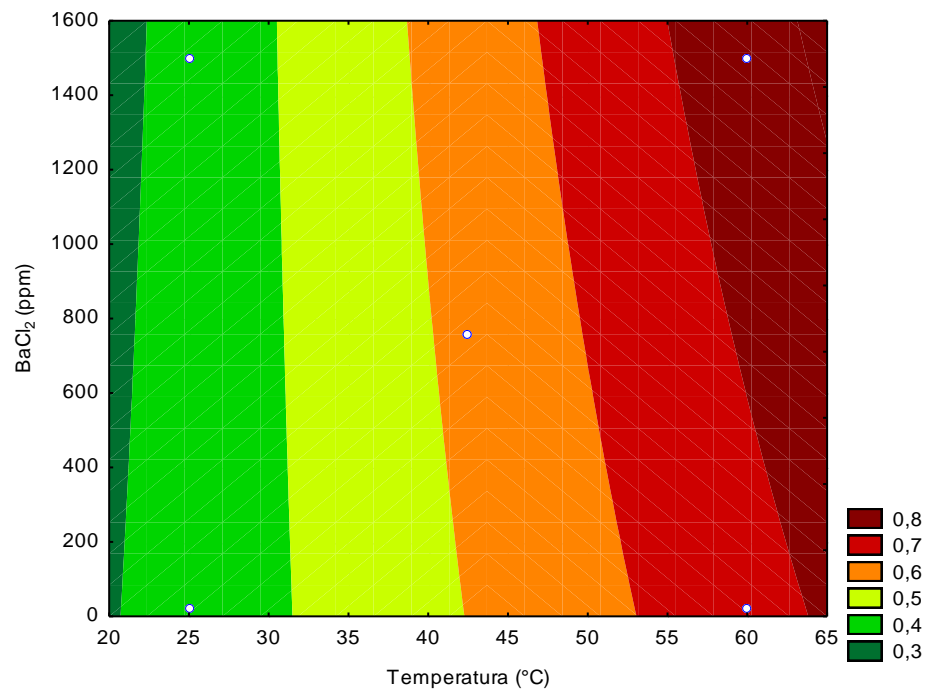


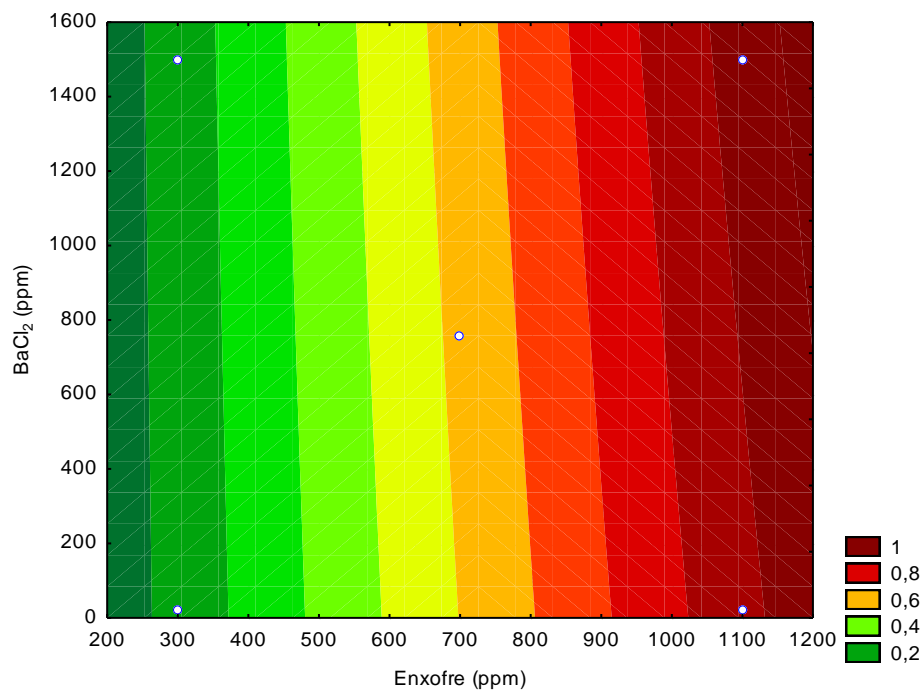
(b)



(c)

Figura 4.36. Superfícies de iso-respostas para os ensaios de adsorção de enxofre pela diatomita modificada com a $\mu 2A$ (a) fixando a concentração de enxofre em 700 ppm; (b) fixando $BaCl_2$ 760 ppm e (c) fixando a temperatura 42,5°C.





(c)

Com as superfícies de iso-respostas é possível identificar o ponto ótimo dos planejamentos, que ocorre, para a temperatura de 60°C, 1500 ppm de BaCl₂ e 1100 ppm de enxofre para os dois casos estudados.

A variação da capacidade de adsorção do enxofre do diesel pela diatomita modificada com as microemulsões estudadas ocorre de maneira parecida em todas as variáveis estudadas, temperatura, concentração de sal na solução aquosa da microemulsão e concentração de enxofre no diesel. Observa-se que quanto maior o nível da variável maior o valor da capacidade de adsorção.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

5. Conclusões

A modificação da diatomita com sistemas microemulsionados com diferentes fases aquosas, mostrou que a adição de sais, CaCl_2 e BaCl_2 , influenciaram positivamente na capacidade de adsorção de enxofre do diesel, sem prejudicar os poros e a estrutura da argila, comprovado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Os estudos de adsorção em banho finito, utilizando a diatomita modificada com microemulsões e diesel comercial, mostrou que o processo de adsorção ocorre rapidamente, atingindo o seu valor máximo em 30 minutos. Para a diatomita modificada com a $\mu 2A$ com fase aquosa ADT o valor máximo de capacidade de adsorção obtido foi de 1,19 mg/g e para a diatomita modificada com a $\mu 1R$ de 0,83mg/g.

Os planejamentos experimentais realizados para as microemulsões contendo os sais, CaCl_2 e BaCl_2 , para ambos os tensoativos, UNTL 90 e RNX 95, para as variáveis temperatura (25 e 60°C), concentração de sal (20 e 1500ppm) e concentração de enxofre no diesel (300 a 1100ppm), permitiram conclusões para cada um dos sais separadamente.

Para os planejamentos utilizando solução aquosa de CaCl_2 os modelos obtidos não foram estatisticamente significativos, e as variáveis que foram estatisticamente significativas dentro do intervalo de confiança de 95%, para o RNX 95, foram: temperatura, concentração de sal, concentração de enxofre e a interação entre a temperatura e a concentração de enxofre. Para o UNTL 90, a temperatura, a concentração de enxofre e a interação entre eles foram significativos.

Para os planejamentos utilizando solução aquosa de BaCl_2 os modelos obtidos foram estatisticamente significativos, sendo o modelo para o UNTL 90 também preditivo. As variáveis significativas para o UNTL 90 foram: a temperatura, a concentração de enxofre e a interação entre elas. Para o RNX 95, temos a temperatura, concentração de sal, concentração de enxofre e a interação entre a temperatura e a concentração de enxofre. Pode-se concluir que, para ambos os tensoativos, o ponto ótimo é obtido na temperatura de 60°C, concentração de sal de 1500ppm e concentração de enxofre de 1100ppm.

A realização desse estudo permite concluir que a utilização da diatomita modificada com sistemas microemulsionados apresenta-se como uma alternativa para a adsorção de enxofre do diesel comercial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

1. BRASIL. Conselho Nacional do Petróleo (CNP). Resolução n° 6. 1973. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnp/1973/rcnp%206%20-%201973.xml>. Acesso em: 30/06/2014.
2. BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n° 315. 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=337>>. Acesso em: 30/06/2014.
3. BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução n° 15. 2005. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2005/maio/ranp%2015%20-%202005.xml>. Acesso em: 30/06/2014.
4. BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução n° 32. 2007. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2007/outubro/ranp%2032%20-%202007.xml>. Acesso em: 30/06/2014.
5. BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução n° 41. 2008a. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/dezembro/ranp%2041%20-%202008.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/dezembro/ranp%2041%20-%202008.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 30/06/2014.
6. BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução n° 43. 2008b. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/dezembro/ranp%2043%20-%202008.xml>. Acesso em: 30/06/2014.
7. BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução n° 31. 2009a. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/outubro/ranp%2031%20-%202009.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/outubro/ranp%2031%20-%202009.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 30/06/2014.
8. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n° 415. 2009b. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 30/06/2014.
9. BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP). Resolução n° 50. 2013. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 30/06/2014.
10. Abreu, S. F. Recursos Minerais do Brasil. v. 1, São Paulo: Edgard Blücher e EPUSP, 1973.

11. Airoidi, C.; Farias, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova: Sociedade Brasileira de Química**, v. 23, p. 496-503, 2000.
12. Akhter, M. S. Effect of acetamide on the critical micelle concentration of aqueous solutions of some surfactants. **Colloids and Surface**, v. 121, p. 103-109, 1997, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03769-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03769-7)>.
13. Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. A. M.; Tutunji, M. F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. **Water Research**, v. 35, p. 3724-3728, 2001, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00071-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00071-9)>.
14. Al-Ghouti, M. A.; Al-Degs, Y. S. New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p. 115-128, 2011, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.047>>.
15. Al-Ghouti, M. A.; Al-Degs, Y. S.; Khalili, F. I. Minimisation of organosulphur compounds by activated carbon from commercial diesel fuel: Mechanistic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 669-676, 2010, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.019>>.
16. Alhamed, Y. A.; Bamufleh, H. S. Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂. **Fuel**, v. 88, p. 87-94, 2009, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.019>>.
17. ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Legislação. Disponível em: <anp.gov.br>. Acesso em: jan. 2013a.
18. _____. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2013**, Rio de Janeiro: ANP, 2013b.
19. Appel, J. Freundlich's adsorption isotherm. **Surface Science**, v. 39, p. 237-244, 1973, <[http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90105-2](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(73)90105-2)>.
20. Attwood, D.; Elworthy, P. H.; Kayne, S. B. Membrane osmometry of solubilized system. **The journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 23, p. 77-84, 1971, <<http://dx.doi.org/10.1111/j.2042-7158.1971.tb08773.x>>.
21. Azizian, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 47-52, 2004, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>>.
22. Bamufleh, H. S. Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, p. 153-158, 2009, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.054>>.
23. Barros-Neto, B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E. Planejamento e Otimização de Experimento. 2ª Ed., Campinas: Unicamp, 2001.

-
24. Benito, I.; Garcia, M. A.; Monge, C.; Saz, J. M.; Marina, M. L. Spectrophotometric and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts. **Colloids and Surface**, v. 125, p. 221-224, 1997, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00014-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00014-9)>.
25. Bhandari, V. M.; Ko, C. H.; Park, J. G.; Han, S.-S.; Cho, S.-H.; Kim, J.-N. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 2599-2608, 2006, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2005.11.015>>.
26. Biazon, C. L. Utilização de adsorventes durante o processo de microextração em fase sólida de *flavours* de cerveja. Dissertação de mestrado, UFRS. Porto Alegre/RS: Instituto de Química, 2008.
27. Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building. New York/USA: John Wiley and Sons Inc., 1978.
28. Breyse, M.; Djega-Mariadassou, G.; Pessayre, S.; Geantet, C.; Vrinat, M.; Pérot, G.; Lemaire, M. Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges. **Catalysis Today**, v. 84, p. 129-138, 2003, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00266-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00266-9)>.
29. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938, <<http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>>.
30. Bu, J.; Loh, G.; Gwie, C. G.; Dewiyanti, S.; Tasrif, M.; Borgna, A. Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 207-217, 2011, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.063>>.
31. Callister Jr., W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais*. 7ª ed. , Rio de Janeiro: LTC, 2008.
32. Cheng, Z.-M.; Fang, X.-C.; Zeng, R.-H.; Han, B.-P.; Huang, L.; Yuan, W.-K. Deep removal of sulfur and aromatics from diesel through two-stage concurrently and countercurrently operated fixed-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 5465-5472, 2004, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.036>>.
33. Choi, K.-H. **Composition and process for the removal of sulfur from middle distillate fuels**. US n. 8426336; 23 abr. 2013.
34. Chu, H.; Dong, B.; Zhang, Y.; Zhou, X.; Yu, Z. Pollutant removal mechanisms in a bio-diatomite dynamic membrane reactor for micro-polluted surface water purification. **Desalination**, v. 293, p. 38-45, 2012, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.02.021>>.
35. Cooney, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. USA: Lewis Publishers, 1999.
-

-
36. Cristol, S.; Paul, J.-F.; Payen, E.; Bougeard, D.; Hutschka, F.; Clémendot, S. DBT derivatives adsorption over molybdenum sulfide catalysts: a theoretical study. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 138-147, 2004, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.008>>.
37. Curbelo, F. D. da S. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos. Tese de doutorado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 2006.
38. Dantas, T. N. de C.; Neto, A. A. D.; Moura, M. C. P. de A. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. **Water Research**, v. 35, p. 2219-2224, 2001, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00507-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00507-8)>.
39. DeVault, D. The Theory of Chromatography. **Journal of the American Chemical Society**, v. 65, p. 532-540, 1943, <<http://dx.doi.org/10.1021/ja01244a011>>.
40. Forte Duarte, K. R. Novas alternativas de remoção de enxofre do óleo diesel utilizando tensoativos e microemulsões. Tese de doutorado, UFRN. Natal: PPGEQ, 2014.
41. Freundlich, H. Ueber Die Adsorption in Loesungen. **Zournal Physical Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1907.
42. Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974, <[http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)>.
43. Gomes, D. A. de A. Aplicação de microemulsões na solubilização de frações pesadas de petróleo. Dissertação de mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 2009.
44. Gomide, R. Operações Unitárias. v. 4, 1ª Ed., São Paulo: Reynaldo Gomide, 1988.
45. Guerasimov, Y. A.; Dreving, V. E.; Kiseliiov, A.; Lebedev, V.; Panchenkov, G.; Shliguin, A. Curso de Química Física. v. 1, 2ª ed., Moscou: Editorial Mir, 1977.
46. Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, R. T. New sorbents for desulfurization of diesel fuels via π -complexation. **AICHE Journal**, v. 50, p. 791-801, 2004, <<http://dx.doi.org/10.1002/aic.10074>>.
47. Hoar, T. P.; Schulman, J. H. Transparent water-in-oil dispersion: The oleopathic hydromicelle. **Nature**, v. 152, p. 102-103, 1943.
48. Hunter, R. J. Introduction to Modern Colloid Science. New York: Oxford University Press, 1992.
49. Hussain, A. H. M. S.; Tatarchuk, B. J. Adsorptive desulfurization of jet and diesel fuels using Ag/TiO_x-Al₂O₃ and Ag/TiO_x-SiO₂ adsorbents. **Fuel**, v. 107, p. 465-473, 2013, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.030>>.
50. Israelachvili, J. N. Intermolecular and surface forces. London: Academic Press, 1991.
-

-
51. Karatepe, N.; Erdogan, N.; Ersoy-Meriçboyu, A.; Küçükbayrak, S. Preparation of diatomite/Ca(OH)₂ sorbents and modelling their sulphation reaction. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 3883-3889, 2004, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.04.013>>.
52. Khraisheh, M. A. M.; Al-degs, Y. S.; McMinn, W. A. M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. **Chemical Engineering Journal**, v. 99, p. 177-184, 2004, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2003.11.029>>.
53. Kim, J. H.; Ma, X.; Zhou, A.; Song, C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catalysis Today**, v. 111, p. 74-83, 2006, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.017>>.
54. Lange, K. R. *Surfactants - A practical handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1999.
55. Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918, <<http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>>.
56. Li, E.; Zeng, X.; Fan, Y. Removal of chromium ion (III) from aqueous solution by manganese oxide and microemulsion modified diatomite. **Desalination**, v. 238, p. 158-165, 2009, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.062>>.
57. Lü, H.; Deng, C.; Ren, W.; Yang, X. Oxidative desulfurization of model diesel using [(C₄H₉)₄N]₆Mo₇O₂₄ as a catalyst in ionic liquids. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 87-91, 2014, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.023>>.
58. Ma, G.; Li, G.; Xu, Y.; Wang, H.; Ye, X. Determination of the first and second CMCs of surfactants by adsorptive voltammetry. **Colloids and Surface**, v. 143, p. 89-94, 1998, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00499-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00499-3)>.
59. Ma, X.; Sun, L.; Song, C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. **Catalysis Today**, v. 77, p. 107-116, 2002, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00237-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00237-7)>.
60. 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, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.030>>.
61. Mittal, K. L. *Solution Chemistry of Surfactants*. v. 1, 1^a Ed., New York: Plenum Press, 1979.
62. Moura, M. C. P. A. Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris. . Dissertação de mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 1997.
63. Moura, M. C. P. A. . Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos. Tese de doutorado, UFRN. Natal: PPGEQ, 2001.
-

64. Mustafa, F.; Al-Ghouti, M. A.; Khalili, F. I.; Al-Degs, Y. S. Characteristics of organosulphur compounds adsorption onto Jordanian zeolitic tuff from diesel fuel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 97-197, 2010, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.003>>.
65. Muzic, M.; Sertic-Bionda, K.; Gomzi, Z.; Podolski, S.; Telen, S. Study of diesel fuel desulfurization by adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 487-495, 2010, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2009.08.016>>.
66. Namor, A. F. D. de; Gamouz, A. E.; Frangie, S.; Martinez, V.; Valiente, L.; Webb, O. A. Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241-242, p. 14-31, 2012, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.030>>.
67. Osmanlioglu, A. E. Natural diatomite process for removal of radioactivity from liquid waste. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 65, p. 17-20, 2007, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.08.012>>.
68. Pieterse, J. A. Z.; Eijk, S. van; Dijk, H. A. J. van; Brink, R. W. van den. On the potential of absorption and reactive adsorption for desulfurization of ultra low-sulfur commercial diesel in the liquid phase in the presence of fuel additive and bio-diesel. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 616-623, 2011, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.019>>.
69. Robert, L. Adsorption. **Editions Techniques de l'Ingénieur**, Paris: V. J2, J 2730, 1989.
70. Rosano, H. L.; Cavallo, J. L.; Chang, D. L.; Whittam, J. H. Microemulsions: A commentary on their preparation. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 39, p. 201-209, 1988.
71. Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.
72. Sano, Y.; Sugahara, K.; Choi, K.-H.; Korai, Y.; Mochida, I. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil. **Fuel**, v. 84, p. 903-910, 2005, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2004.11.019>>.
73. Santos, A. L.; Reis, R. A.; Rossa, V.; Reis, M. M.; Costa, A. L. H.; Veloso, C. O.; Henriques, C. A.; Zotin, F. M. Z.; Paredes, M. L. L.; Silveira, E. B.; Chiaro, S. S. X. Silica-alumina impregnated with cerium, nickel and molybdenum oxides for adsorption of sulfur and nitrogen compounds from diesel. **Material Letters**, v. 83, p. 158-160, 2012, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.011>>.
74. Sarda, K. K.; Bhandari, A.; Pant, K. K.; Jain, S. Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al₂O₃ and Ni/ZSM-5 extrudates. **Fuel**, v. 93, p. 86-91, 2012, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.020>>.
75. Schmitt, C. C. Adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel em coluna de carvão ativado. Dissertação de mestrado, UFPR. Curitiba: PPGEQ, 2013.

76. Schulman, J. H.; Stoeckenius, W.; Prince, L. M. Mechanism of formation and structure of microemulsions by electron microscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1677, 1959, <<http://dx.doi.org/10.1021/j150580a027>>.
77. Seader, J. D.; Henley, E. J. Separation process principles. USA: John Willey & Sons, Inc., 1998.
78. Sentorun-Shalaby, C.; Saha, S. K.; Ma, X.; Song, C. Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 718-726, 2011, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.014>>.
79. Silva, P. L. B. ; Sousa, L. D. A.; Pinheiro, V. S. ; Harima, E. ; Leite, J. Y. P. Caracterização da diatomita de Rio do Fogo - RN - Brasil. **Holos**, v. 3, p. 52-62, 2009.
80. Song, C.; Ma, X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 41, p. 207-238, 2003, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00212-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00212-6)>.
81. Souza, G. P.; Figueira, M.; Rosenthal, R.; Holanda, J. N. F. Caracterização de material compósito diatomáceo natural. **Cerâmica**, v. 49, p. 40-43, 2003, <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132003000100009>>.
82. Subhan, F.; Yan, Z.; Peng, P.; Ikram, M.; Rehman, S. The enhanced adsorption of sulfur compounds onto mesoporous Ni-AlKIT-6 sorbent, equilibrium and kinetic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 82-91, 2014, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.046>>.
83. Suzuki, M. Adsorption Engineering. v. 25, Japan: Kodansha, 1989.
84. Tanford, C. The hydrophobic effect: Formation of micelles and biological membranes. 2ª Ed., New York: Wiley, 1980.
85. Teixeira-Neto, Érico; Teixeira-Neto, Ângela Albuquerque. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado **Química Nova**, 32, 809-817, 2009.
86. Triantafyllidis, K. S.; Deliyanni, E. A. Desulfurization of diesel fuels: Adsorption of 4,6-DMDBT on different origin and surface chemistry nanoporous activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 406-414, 2014, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.099>>.
87. Viana, F. F. Tratamento de borra de petróleo com sistemas microemulsionados. Dissertação de mestrado, UFRN. Natal, RN: Instituto de Química, PPGQ, 2013.
88. Wang, L.; Cai, H.; Li, S.; Mominou, N. Ultra-deep removal of thiophene compounds in diesel oil over catalyst TiO₂/Ni-ZSM-5 assisted by ultraviolet irradiating. **Fuel**, v. 105, p. 752-756, 2013, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.069>>.

-
89. Wang, Q.Y.; Liu, Z. L.; Zou, H. B.; Zhao, Z. H.; Wei, X. C. Effect of surfactant modification on the desulfurization performance of Zn/Ti-PILCs adsorbent. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 39, p. 203-206, 2011, <[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60018-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60018-2)>.
90. Wang, X.-L.; Fan, H.-L.; Tian, Z.; He, E.-Y.; Li, Y.; Shangguan, J. Adsorptive removal of sulfur compounds using IRMOF-3 at ambient temperature. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 107-113, 2014, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.115>>.
91. Weest, C. C.; Harwell, J. H. Surfactants and subsurface remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 2324-2330, 1992, <<http://dx.doi.org/10.1021/es00036a002>>.
92. Winsor, P. A. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. Part I. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, p. 376-398, 1948, <<http://dx.doi.org/10.1039/TF9484400376>>.
93. Ysambertt, F.; Vejar, F.; Parede, J.; Salager, J. L. The absorbance deviation method: a spectrophotometric estimation of the critical micelle concentration (CMC) of ethoxylated alkylphenol surfactants. **Colloids and Surface**, v. 137, p. 189-196, 1998, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00203-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00203-3)>.
94. Yusan, S.; Gok, C.; Erenturk, S.; Aytas, S. Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. **Applied Clay Science**, v. 67-68, p. 106-116, 2012, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.012>>.
95. Zhang, K.; Liu, Y.; Tian, S.; Zhao, E.; Zhang, J.; Liu, C. Preparation of bifunctional NiPb/ZnO-diatomite-ZSM-5 catalyst and its reactive adsorption desulfurization coupling aromatization performance in FCC gasoline upgrading process. **Fuel**, v. 104, p. 201-207, 2013, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.052>>.
96. Zhu, W.; Zhu, G.; Li, H.; Chao, Y.; Chang, Y.; Chen, G.; Han, C. Oxidative desulfurization of fuel catalyzed by metal-based surfactant-type ionic liquids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 347, p. 8-14, 2011, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.07.002>>.
97. Zhu, W.; Zhu, G.; Li, H.; Chao, Y.; Zhang, M.; Du, D.; Wang, Q.; Zhao, Z. Catalytic kinetics of oxidative desulfurization with surfactant-type polyoxometalate-based ionic liquids. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 70-76, 2013, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.003>>.
-