



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

ADSORÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS DO GÁS NATURAL  
POR DIFERENTES ADSORVENTES E DESSORÇÃO UTILIZANDO  
CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

**MELISE FERREIRA DE AGUIAR**

*Sob a orientação do Professor*

**Dr.-Ing. Gerson Luiz Vieira Coelho**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ  
Dezembro - 2016

660.2

A282a

T

Aguiar, Melise Ferreira de, 1989-

Adsorção de compostos sulfurados do gás natural por diferentes adsorventes e dessorção utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico / Melise Ferreira de Aguiar. - 2016.

97 f.: il.

Orientador: Gerson Luiz Vieira Coelho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

Bibliografia: f. 59-66.

1. Engenharia química - Teses. 2. Gás natural - Teses. 3. Dessulfuração - Teses. 4. Adsorção - Teses. 5. Carbono ativado - Teses. 6. Enxofre - Teses. I. Coelho, Gerson Luiz Vieira, 1952- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MELISE FERREIRA DE AGUIAR**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 12/12/2016

---

Gerson Luiz Vieira Coelho (Dr.-Ing./ Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)  
(Orientador e Presidente)

---

Daniele Cruz Bastos (Dr. Sc./ Centro Universitário Estadual da Zona Oeste/UEZO)

---

Hélio Fernandes Machado Junior (PhD. /Departamento de Engenharia  
Química/IT/UFRRJ)

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, que fez tudo isso ser possível, por me dar sabedoria, paciência e fôlego de vida a cada amanhecer.

Aos meus pais, Odair e Miriam, pela força, incentivo a lutar pelos meus ideais, carinho e muito amor que me deram durante toda a minha vida.

Ao meu irmão, Micael, pelo carinho e amizade.

A minha irmã, Maila, por ter me recebido em sua casa com todo amor e carinho.

Ao meu orientador, Dr. Gerson Luiz Vieira Coelho, por toda ajuda e paciência no processo de definição e orientação desse trabalho.

Aos amigos que fiz durante o mestrado, por tornarem os momentos de estudo divertidos, por suportarem os meus momentos de mau humor, sempre me incentivando a prosseguir.

Ao pessoal do LPS, Andrew, Bruno, Lícia, Amanda, Rayane, Izabella, Mariana e Larissa por terem compartilhado comigo esta experiência não só com apoio e trocas de conhecimentos, mas também pela amizade.

Em especial ao Filipe Arantes Furtado, por todo carinho, suporte, broncas, por ter limpado minhas lágrimas e por todos os seus esforços para que esta dissertação saísse do papel.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFRRJ que contribuíram com o meu aprendizado e enriqueceram meus conhecimentos nesses dois anos de mestrado.

Por fim, a minha família que indiretamente contribuíram com esta conquista.

## **BIOGRAFIA**

Nascida em 05 de dezembro de 1989, filha de Odair Coelho de Aguiar e Miriam Ferreira dos Santos, concluiu o ensino médio no colégio UP - União de Professores em 2008.

Ingressou na Universidade Vila Velha (UVV) no primeiro semestre de 2009, obtendo o grau de bacharel em Engenharia Química no segundo semestre de 2013, totalizando 10 períodos de estudos. Na UVV participou de inúmeros eventos, incluindo a organização do I Simpósio de Engenharia Química e organização I UVV Vest Show. Ao longo da graduação, participou de palestras e congressos com profissionais atuantes no mercado de trabalho das diversas áreas de atuação do engenheiro químico, além de realizar mini-cursos relacionados ao curso como: Fabricação de cerveja, tratamento de efluentes, Química do Petróleo, Síntese Orgânica Verde e Introdução ao MatLab.

Também durante a graduação, adquiriu vivência no ambiente industrial através de um estágio voluntário no Grupo Argalit, empresa do ramo de tintas e revestimentos, realizando atividades relacionadas ao controle de qualidade das matérias primas e produtos, e a pesquisa e desenvolvimento de novos produtos. Estagiou também na Agrolab - Análises e Controle de Qualidade, com atuação em diversos setores da empresa, principalmente realizando análises físico-químicas de amostras de água, solo e efluentes.

Ingressou no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro no segundo semestre de 2014, onde iniciou suas atividades com pesquisa no Laboratório de Processos de Separação (LPS). Nesse laboratório conduziu a pesquisa relacionada à purificação do gás natural, desenvolvendo uma unidade experimental para remoção de compostos sulfurados presentes em uma amostra de gás natural. Adquiriu assim, conhecimento nas áreas de dessorção com fluido supercrítico (dióxido de carbono), microextração em fase sólida (SPME), quantificação por cromatografia gasosa e identificação de compostos utilizando espectrometria de massas. Durante a sua trajetória publicou um artigo científico em periódico indexado de nível B3 segundo a CAPES (2014), além de artigos em congressos.

Atualmente busca obter o grau de Mestre em Ciências no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

## RESUMO

Aguiar, Melise Ferreira. **Adsorção de compostos sulfurados do Gás Natural por diferentes adsorventes e dessorção utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico**. 2016. 97 p. Dissertação. (Mestrado em Ciências em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

O gás natural é utilizado nas indústrias e em outros setores como fonte de energia e necessita, por vezes, de processos de remoção das impurezas presentes em sua composição. Dentre elas estão os compostos de enxofre, que provocam danos em tubulações e catalisadores, sendo necessário o desenvolvimento e/ou o aperfeiçoamento de métodos para a dessulfurização profunda. Nesse contexto, um carvão ativado granular foi modificado por meio de dois métodos, oxidação utilizando ácido nítrico e por impregnação usando uma solução de cloreto de ferro III, os adsorventes resultantes foram avaliados quanto à sua capacidade para adsorver sete compostos de enxofre presentes em uma amostra de gás natural sintética, através das curvas de rupturas. Posteriormente, foi realizada a dessorção dos adsorventes utilizando dióxido de carbono supercrítico nas condições de 60 °C a 100 bar, 150 bar e 200 bar. Os resultados indicam que todos os métodos de modificação melhoraram a retenção dos compostos sulfurados individuais em comparação com o carvão ativado virgem. O composto que obteve maior aumento da capacidade de adsorção após a impregnação com ferro foi o terc-butilmercaptana (TBM), e com o carvão ativado oxidado pelo HNO<sub>3</sub> foi o metiletilsulfeto (DMS). Já as condições supercríticas estudadas na etapa de dessorção foram eficientes somente para o carvão ativado não modificado. As capacidades de adsorção dos dois adsorventes modificados após a regeneração foram inferiores aos obtidos na primeira adsorção, então duas hipóteses foram investigadas: (1) destruição dos novos sítios criados após a regeneração; e (2) dessorção incompleta nas condições supercríticas estudadas. Através de outros experimentos comprovou-se que não houve à destruição dos novos sítios criados após a regeneração, sendo necessário um estudo mais profundo em relação às condições operacionais, a fim de alcançar altas capacidades de regeneração dos adsorventes modificados.

**Palavras-chaves:** Gás Natural, dessulfurização por adsorção, modificações do carvão ativado, compostos sulfurados.

## ABSTRACT

Aguiar, Melise Ferreira. **Adsorption of sulfur compounds from natural gas by different adsorbents and desorption using supercritical CO<sub>2</sub>**. 2016. 97 p. Dissertation. (Master Science in Chemical Engineering, Chemical Technology). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Natural gas is extensively used in industries as well as in other sectors as an energy resource and, sometimes, it needs to undergo processes for the removal of impurities present in its composition. Among them are the sulfur compounds, which can cause damages to pipes and catalysts, making it necessary to develop and/or improve deep desulfurization methods. In this context, granular activated carbon was modified through two methods, oxidation using nitric acid, and impregnation using a ferric chloride solution. The resulting adsorbents were evaluated for their capacity of adsorbing seven sulfur compounds present in the synthetic natural gas sample, through their rupture curves. Afterwards, the adsorbents desorption was performed by using supercritical carbon dioxide under the conditions of 60°C at 100 bar, 150 bar and 200 bar. The results indicate that all the modification methods improved the sulfur compounds retention when compared to virgin activated carbon. The compound that had the greatest increase in the adsorption capacity after iron impregnation was the tert-butyl mercaptan (TBM), and with the activated carbon oxidized by HNO<sub>3</sub> it was the dimethyl sulfide (DMS). Nevertheless, the supercritical conditions studied in the desorption stage were efficient only for the unmodified activated carbon. The adsorption capacities of both modified adsorbents after the regeneration were inferior to those capacities obtained in the first adsorption, then two hypotheses were investigated: (1) destruction of the newly created sites after regeneration; and (2) incomplete desorption in the studied supercritical conditions. Through other experiments it was proved that, after regeneration, there was no destruction of the newly created sites; therefore, further studies on the operating conditions are required in order to the modified adsorbents to achieve high regeneration capacities.

**Keywords:** Natural Gas, desulphurization through adsorption, modifications of activated carbon, sulfur compounds.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema do processo de adsorção em multicamadas.....	8
<b>Figura 2</b> - Representação gráfica do processo de adsorção em leito fixo .....	12
<b>Figura 3</b> - Diagrama esquemático do experimento em leito fixo .....	13
<b>Figura 4</b> - Diagrama de fases (pressão x temperatura) .....	16
<b>Figura 5</b> - GC HP-5890 utilizado nos experimentos .....	20
<b>Figura 6</b> - GS/MS-QP 2010, SHIMADZU .....	20
<b>Figura 7</b> - Bomba Seringa Modelo 500D utilizado nos teste de dessorção.....	21
<b>Figura 8</b> - Etapas do procedimento experimental realizado neste trabalho.....	22
<b>Figura 9</b> - Analisador de partículas Mastersizer 2000 da Malvern Instruments.....	23
<b>Figura 10</b> - Desprendimento de gás na modificação por oxidação .....	24
<b>Figura 11</b> - Equipamento ASAP 2020, marca Micromeritics .....	25
<b>Figura 12</b> - DRX da marca Rigaku MiniFlex II modelo XRD-6000 .....	26
<b>Figura 13</b> - Microscópio Eletrônico de varredura TM 3000, HITACHI.....	26
<b>Figura 14</b> - Espectrômetro de absorção atômica SPECTRAA 55B, Varian .....	27
<b>Figura 15</b> - Amostra de carvão ativado em contato com as soluções ácidas e básicas sob agitação.....	28
<b>Figura 16</b> - Representação esquemática da unidade de adsorção/dessorção.....	29
<b>Figura 17</b> - Unidade de adsorção/dessorção construída no LPS (Laboratório de Processos de Separação).....	31
<b>Figura 18</b> - Fluxograma das condições operacionais de adsorção/dessorção.....	32
<b>Figura 19</b> - Espectrograma da amostra de gás natural.....	34
<b>Figura 20</b> - Difrátômetros de Raios X .....	35
<b>Figura 21</b> - Micrografias do carvão ativado virgem.....	36
<b>Figura 22</b> - Micrografias do carvão ativado oxidado com HNO <sub>3</sub> .....	37
<b>Figura 23</b> - Micrografias do carvão ativado impregnado com FeCl <sub>3</sub> .....	37
<b>Figura 24</b> - Curva de <i>breakthrough</i> para o Tetrahidrotiofeno no carvão virgem.....	40
<b>Figura 25</b> - Curvas de <i>breakthrough</i> para os sete compostos sulfurados presente no gás natural sintético no carvão virgem e impregnado com FeCl <sub>3</sub> .....	42
<b>Figura 26</b> - Curvas de <i>breakthrough</i> para os sete compostos sulfurados presente no gás natural sintético no carvão virgem e oxidado com HNO <sub>3</sub> .....	44
<b>Figura 27</b> - Curvas de <i>breakthrough</i> para os sete compostos sulfurados presente no gás natural sintético em todos os adsorventes.....	47



<b>Figura 28</b> - Curvas de rupturas para todos os compostos sulfurados no CA-virgem após a regeneração utilizando CO <sub>2</sub> supercrítico .....	49
<b>Figura 29</b> - Relação do aumento da pressão com a capacidade de regeneração .....	50
<b>Figura 30</b> - Curvas de <i>breakthrough</i> para o adsorvente CA-FeCl <sub>3</sub> e as amostras regeneradas .....	51
<b>Figura 31</b> - Relação entre as curvas de rupturas para as amostras regeneradas com a amostra de carvão ativado virgem. ....	53
<b>Figura 32</b> - Relação entre as curvas de rupturas sem a etapa de dessorção anterior a adsorção e com a etapa de dessorção.....	54
<b>Figura 33</b> - Relação entre as curvas de rupturas para as amostras regeneradas do CA-HNO <sub>3</sub> com a amostra de carvão ativado virgem .....	56
<b>Figura 34</b> - Relação entre as curvas de rupturas sem a etapa de dessorção anterior a adsorção e com a etapa de dessorção.....	97

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Setores de utilização do gás natural no Brasil .....	4
<b>Tabela 2</b> - Limites estabelecidos para alguns contaminantes no gás natural.....	5
<b>Tabela 3</b> - Características da adsorção física e adsorção .....	8
<b>Tabela 4</b> - Comparação entre propriedades de gases, líquidos e fluidos supercríticos..	16
<b>Tabela 5</b> - Temperaturas e pressões críticas de substâncias mais utilizadas em processos com fluidos supercríticos.....	17
<b>Tabela 6</b> - Composição da Amostra de Gás Natural.....	19
<b>Tabela 7</b> - Especificações do carvão ativado .....	19
<b>Tabela 8</b> - Relação da densidade do CO <sub>2</sub> supercrítico com a pressão e temperatura ....	30
<b>Tabela 9</b> - Dados das curvas de calibração .....	33
<b>Tabela 10</b> - Contaminantes sulfurados no gás natural .....	34
<b>Tabela 11</b> - Características superficiais dos adsorventes.....	38
<b>Tabela 12</b> - Grupos superficiais ácidos e básicos .....	39
<b>Tabela 13</b> - Capacidade de adsorção para os sete compostos sulfurados .....	41
<b>Tabela 14</b> - Aumentos obtidos nas capacidades de adsorção (mg/g) do carvão ativado impregnado em relação ao virgem.....	42
<b>Tabela 15</b> - Aumentos obtidos nas capacidades de adsorção (mg/g) do carvão ativado oxidado em relação ao virgem.....	45
<b>Tabela 16</b> - Capacidades de adsorção (mg/g) para os sete compostos sulfurados presente no gás natural sintético em todos os adsorventes.....	47
<b>Tabela 17</b> - Porcentagens de regeneração para o carvão ativado virgem.....	49
<b>Tabela 18</b> - Porcentagens de regeneração para o carvão ativado impregnado .....	52
<b>Tabela 19</b> - Porcentagens de regeneração para o carvão ativado oxidado .....	56
<b>Tabela 20</b> - Dados das curvas de calibração do etilmercaptana .....	68
<b>Tabela 21</b> - Dados das curvas de calibração do dimetilsulfeto.....	68
<b>Tabela 22</b> - Dados das curvas de calibração do isopropilmercaptana .....	68
<b>Tabela 23</b> - Dados das curvas de calibração do terc-butilmercaptana.....	68
<b>Tabela 24</b> - Dados das curvas de calibração do metiletilsulfeto.....	68
<b>Tabela 25</b> - Dados das curvas de calibração do sec-butilmercaptana.....	69
<b>Tabela 26</b> - Dados das curvas de calibração do tetrahidrotiofeno .....	69
<b>Tabela 27</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	73

<b>Tabela 28</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	73
<b>Tabela 29</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	73
<b>Tabela 30</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	74
<b>Tabela 31</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	74
<b>Tabela 32</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	74
<b>Tabela 33</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	74
<b>Tabela 34</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	75
<b>Tabela 35</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	75
<b>Tabela 36</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	75
<b>Tabela 37</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	75
<b>Tabela 38</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	76
<b>Tabela 39</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	76
<b>Tabela 40</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	76
<b>Tabela 41</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	76
<b>Tabela 42</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	77
<b>Tabela 43</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	77
<b>Tabela 44</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	77

<b>Tabela 45</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	77
<b>Tabela 46</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	78
<b>Tabela 47</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	78
<b>Tabela 48</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	78
<b>Tabela 49</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	78
<b>Tabela 50</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	79
<b>Tabela 51</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	79
<b>Tabela 52</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	79
<b>Tabela 53</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	79
<b>Tabela 54</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	80
<b>Tabela 55</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	80
<b>Tabela 56</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	80
<b>Tabela 57</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	80
<b>Tabela 58</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	81
<b>Tabela 59</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	81
<b>Tabela 60</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	81
<b>Tabela 61</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	81

<b>Tabela 62</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	82
<b>Tabela 63</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	82
<b>Tabela 64</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	82
<b>Tabela 65</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	82
<b>Tabela 66</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	83
<b>Tabela 67</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	83
<b>Tabela 68</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	83
<b>Tabela 69</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	83
<b>Tabela 70</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	84
<b>Tabela 71</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	84
<b>Tabela 72</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	84
<b>Tabela 73</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	84
<b>Tabela 74</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	85
<b>Tabela 75</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	85
<b>Tabela 76</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	85
<b>Tabela 77</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	85
<b>Tabela 78</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	86

<b>Tabela 79</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	86
<b>Tabela 80</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	86
<b>Tabela 81</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	86
<b>Tabela 82</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	87
<b>Tabela 83</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	87
<b>Tabela 84</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	87
<b>Tabela 85</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	87
<b>Tabela 86</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	88
<b>Tabela 87</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar .....	88
<b>Tabela 88</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar .....	88
<b>Tabela 89</b> - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar .....	88
<b>Tabela 90</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem.....	89
<b>Tabela 91</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado .....	89
<b>Tabela 92</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado .....	90
<b>Tabela 93</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem.....	90
<b>Tabela 94</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado .....	90
<b>Tabela 95</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado .....	91

<b>Tabela 96</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem .....	91
<b>Tabela 97</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado .....	91
<b>Tabela 98</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado .....	92
<b>Tabela 99</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem .....	92
<b>Tabela 100</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado .....	92
<b>Tabela 101</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado .....	93
<b>Tabela 102</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem .....	93
<b>Tabela 103</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado .....	93
<b>Tabela 104</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado .....	94
<b>Tabela 105</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem .....	94
<b>Tabela 106</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado .....	94
<b>Tabela 107</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado .....	95
<b>Tabela 108</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem .....	95
<b>Tabela 109</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado .....	95
<b>Tabela 110</b> - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado .....	96

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	3
2.1 Gás Natural .....	3
2.2 Compostos Sulfurados no Gás Natural.....	4
2.3 Dessulfurização .....	6
2.3.1 Hidrodessulfurização (HDS) .....	6
2.3.2 Dessulfurização oxidativa.....	6
2.3.3 Dessulfurização por extração.....	7
2.4 Dessulfurização por adsorção .....	7
2.4.1 Adsorção .....	7
2.4.2 Adsorventes e suas modificações .....	9
2.4.3 Adsorção em leito fixo – curvas de ruptura.....	11
2.5 Regeneração dos adsorventes utilizados .....	14
2.5.1 Regeneração do meio adsorvente por extração supercrítica.....	15
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
3.1 Materiais .....	19
3.2 Métodos .....	21
3.2.1 Curva de Calibração .....	22
3.2.2 Identificação dos compostos sulfurados .....	23
3.2.3 Preparo da Amostra .....	23
3.2.4 Distribuição do Tamanho das Partículas .....	23
3.2.5 Impregnação do Carvão Ativado.....	24
3.2.6 Oxidação do Carvão Ativado .....	24
3.2.7 Caracterização dos adsorventes .....	24
3.2.8 Absorção Atômica .....	27
3.2.9 Quantificação dos grupos ácidos e básicos .....	27



3.2.10 Adsorção em Leito Fixo .....	28
3.2.11 Regeneração do Carvão Ativado .....	30
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>33</b>
4.1 Curva de Calibração .....	33
4.2 Identificação dos compostos sulfurados .....	33
4.3 Caracterização do Carvão Ativado .....	35
4.3.1 Difração de Raios X (DRX) .....	35
4.3.2 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).....	36
4.3.3 Isotermas de adsorção de Nitrogênio (ASAP).....	37
4.4 Quantificação dos grupos superficiais ácidos e básicos .....	38
4.5 Quantificação do ferro impregnado por espectrometria de absorção atômica .....	39
4.6 Curvas de ruptura para os compostos sulfurados .....	39
4.6.1 Cálculo da capacidade adsorptiva para o enxofre através da curva de ruptura	39
4.6.2 Comparação entre as capacidades de adsorção do carvão ativado virgem e o impregnado com cloreto de ferro III .....	41
4.6.3 Comparação entre as capacidades de adsorção do carvão ativado virgem e o oxidado com ácido nítrico .....	43
4.6.4 Capacidades de adsorção do carvão ativado virgem e ambos os adsorventes modificados .....	46
4.7 Regeneração dos adsorventes utilizando dióxido de carbono supercrítico .....	48
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>57</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>59</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>67</b>

# 1. INTRODUÇÃO

O gás natural é um combustível fóssil com amplo aproveitamento comercial, sendo utilizado como combustível industrial, comercial e domiciliar. Em alguns setores como: vidro, cerâmica branca e pelotização, este combustível é encarregado por suprir mais de 80% dos gastos energéticos envolvidos no processo de produção. Além disso, em diversos segmentos da indústria química, ele é a principal matéria-prima e insumo energético de fertilizantes, defensivos agrícolas, plásticos, resinas, entre outros. Outra área que a sua participação vem aumentando gradativamente ao longo dos anos é em usinas termoelétricas, na geração de energia elétrica (BROWN *et al.*, 2015; FONTANIVE, 2015, KHAN e AL-SHEHHI, 2015).

Contudo, a presença de compostos organosulfurados na sua composição provoca diversos entraves como: corrosão dos equipamentos, óleo dutos e motores, envenenamento de catalisadores metálicos, problemas ambientais e respiratórios (MALVESTI *et al.*, 2009). Por isso a Agência Nacional do Petróleo (ANP) determinou o limite máximo da concentração de enxofre total em  $70 \text{ mg/m}^3$  para a comercialização do gás natural em território nacional. Segundo Zhou e colaboradores (2009) para evitar danos nos equipamentos os compostos de enxofre devem ser removidos para concentrações inferiores a 200 ppb.

Portanto, devido aos problemas relacionados à presença de compostos sulfurados em combustíveis fósseis, e a crescente necessidade de emissões cada vez mais limpas por parte de órgãos ambientais, tem-se buscado o desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento de tecnologias para a remoção de enxofre desses combustíveis.

A dessulfurização por adsorção tornou-se uma técnica promissora por ser capaz de reduzir as concentrações de enxofre em combustíveis fósseis para níveis inferiores a 1 ppm operando em condições ambientes. Porém, para que o processo de adsorção alcance altas eficiências, as características do adsorvente como elevada área superficial, facilidade em modificar a estrutura porosa e a propriedade química de superfície, alta seletividade e boa regenerabilidade são fatores importantes para a eficácia da técnica (PATIL *et al.*, 2014; MUZIC *et al.*, 2010; MOHEBALI e BALL, 2016, JIANG *et al.*, 2006).

Pesquisas recentes investigam métodos eficazes para alterar as propriedades físicas e químicas superficiais do carvão ativado com o intuito de aumentar a eficiência dos adsorventes na dessulfurização do gás natural (TONNESEN, 2010; HUANG *et al.*, 2011). A primeira técnica de modificação é por oxidação utilizando ácidos fortes, geralmente  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HNO}_3$ , vem sendo amplamente empregada com o intuito de aumentar os grupos ácidos superficiais de forma a favorecer o processo de oxidação/adsorção dos analitos. Outro método é por impregnação de cátions metálicos na superfície do adsorvente formando novos locais de adsorção capazes de catalisar a reação de oxidação (SHAH *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2012).

No entanto, devido às questões ambientais e econômicas, atualmente, o interesse das indústrias é tornar o processo de adsorção cíclico e sustentável. Dessa forma, pesquisadores não se preocupam somente em desenvolver adsorventes com altas capacidades de adsorção, mas também com métodos de regeneração mais eficientes, diminuindo assim o consumo de adsorvente. A dessorção com variação de temperatura é uma técnica barata e simples, porém as modificações realizadas na superfície dos adsorventes e a presença de compostos termolábeis são suscetíveis a temperaturas elevadas, devido principalmente a degradação dos compostos, o que faz com que a técnica se torne menos eficiente. Já a dessorção com solventes tem uma baixa

efetividade, pois dificilmente o solvente utilizado tem afinidade com todos os diferentes compostos adsorvidos (GHOSHAL e MANJARE, 2002, RUTHVEN, 1984, CUI e TURN, 2009). Sendo assim, a regeneração com dióxido de carbono supercrítico (scCO<sub>2</sub>) tornou-se uma opção aos métodos de regeneração devido as suas propriedades singulares adequadas à dessorção de sólidos, tais como elevada difusividade em microporos, baixa tensão superficial e capacidade de operação em condições de temperatura moderadas (TAKAHASHI, 2016).

Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi aumentar a capacidade de adsorção de um carvão ativado granulado em relação a sete compostos sulfurados presentes em uma amostra de gás natural sintética. Para isso, o adsorvente foi modificado por duas técnicas diferentes, por impregnação utilizando uma solução de cloreto de ferro III e por oxidação usando ácido nítrico. Posteriormente, foi realizado um estudo das condições ótimas para a regeneração dos adsorventes com dióxido de carbono no estado supercrítico, com o intuito de tornar a adsorção um processo cíclico, restaurando a capacidade inicial de adsorção.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Gás Natural

O gás natural origina-se do calor acumulado sobre matérias orgânicas soterradas em grandes profundidades desde o tempo pré-histórico. Sua composição contém alguns tipos de alcanos leves, tais como metano, etano, propano, n-butano e pentanos, sendo o metano responsável por 87 a 96% do gás natural. Outros compostos em baixos teores como gases inertes, nitrogênio (N<sub>2</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), compostos de enxofre e outros hidrocarbonetos de maior peso molecular também são encontrados em sua composição (WEI e GENG, 2016; KAKAEE *et al.*, 2015).

Segundo Lourenço (2003), na natureza esse combustível fóssil pode ser encontrado associado ou não ao petróleo. O gás natural é denominado de “não associado” quando ocorre na ausência de petróleo. Enquanto, na presença do petróleo, o gás natural forma uma câmara de pressão acima da superfície de líquido ajudando na elevação do óleo até a superfície. Posteriormente, o gás passa por um separador e é conduzido para o consumo, ou é reinjetado para auxiliar a extração do petróleo.

Entre os vários combustíveis alternativos, o gás natural é muito promissor e altamente atraente no setor de transportes. Pois, além de estar disponível em diversas áreas em todo o mundo a preços encorajadores, possui uma baixa concentração de contaminantes quando comparados a outros combustíveis fósseis (CHENGZAO *et al.*, 2014). Consequentemente, o aumento das reservas e da produção de petróleo, associado às maiores exigências da legislação ambiental, conduziram a um aumento gradual da participação do gás natural na matriz energética mundial (PEREIRA, 2011).

De acordo com as estatísticas da Energy Information Agency, mais de 22% do total da energia mundial é produzida a partir do gás natural, sendo que a energia total do mundo produzida no ano de 2013 foi de cerca de 550 quatrilhões de BTUs e isso deve chegar a 630 quatrilhões de BTUs em 2020 (EIA, 2016). Portanto, o consumo desse recurso energético ascende no cenário mundial e brasileiro a cada ano, pois produz em sua queima uma emissão menor de poluentes e beneficia, também, a conservação dos equipamentos que o utilizam (KHAN e AL-SHEHHI, 2015; PORTAL BRASIL, 2016).

Porém, para comercializá-lo, tratamentos devem ser aplicados durante a produção ou transporte dependendo da localização do reservatório de origem, visto que os teores dos componentes da mistura podem variar de acordo com a origem geográfica e a época do ano, necessitando de adequação às especificações da demanda (COSTA *et al.*, 2003).

De acordo com Zhang e colaboradores (2016), em comparação com outros combustíveis fósseis, o gás natural é geralmente considerado como a melhor fonte de energia de transição entre a energia fóssil de alto carbono e energia renovável, isso se deve as várias vantagens como:

- Possuir poucos contaminantes contribuindo para a preservação ambiental;
- Denota uma combustão mais limpa, que ao emitir menos contaminantes como o CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), ocasiona uma melhor qualidade do ar;
- Gera maior segurança, pois, quando ocorre vazamento, esse se dissipa na atmosfera rapidamente;
- Possui facilidade de manuseio e transporte, logo reduz o tráfego de caminhões.

Como pode ser visto na Tabela 1, o gás natural tem um amplo espectro de aplicações.

**Tabela 1 - Setores de utilização do gás natural no Brasil**

<b>Setores</b>	<b>Porcentagem %</b>
Reinjeção e perdas	35,1%
Setor energético (inclui energia elétrica)	12,4%
Não energético	7,8%
Metalurgia	10,3%
Química	9,1%
Mineração	1,8%
Papel e celulose	1,7%
Cimento	1,4%
Residencial	0,8%
Transporte	0,5%
Outros	18,1%

**Fonte:** Coelho (2015)

Observa-se na Tabela 1, no mundo tecnológico de hoje, o gás natural é amplamente utilizado como combustível industrial, comercial, e domiciliar; além de ser um insumo para fabricar produtos como plásticos, fertilizantes e aplicações domésticas. Conforme o rápido crescimento populacional maiores as exigências ambientais e o consumo desse combustível fóssil, de forma que a participação do gás natural na geração de eletricidade, em usinas termoeletricas, aumenta gradativamente (KHAN e AL-SHEHHI, 2015).

Contudo, um dos problemas associado ao gás natural é a concentração de compostos sulfurados, pois a presença desses compostos aumenta a polaridade e a corrosividade do gás, portanto para evitar danos nos equipamentos os compostos de enxofre devem ser removidos para concentrações inferiores a 200 ppb.

## **2.2 Compostos Sulfurados no Gás Natural**

Os compostos sulfurados são constituídos por moléculas orgânicas onde o elemento enxofre se faz presente em sua estrutura. Estes compreendem os combustíveis fósseis desde gases simples até complexos, conhecidos como policíclicos aromáticos. Podem estar presentes em amostras complexas, tais como em alimentos e bebidas, ou em petróleo e seus derivados (WARDENCKI, 1998).

No petróleo e seus derivados as quantidades desses compostos variam entre 0,05 a 6% e podem acarretar corrosão dos equipamentos envolvidos no processo de refino, fracionamento, em oleodutos e motores, assim como, envenenamento de catalisadores metálicos, problemas ambientais e respiratórios. No entanto, no gás natural alguns compostos contendo enxofre são adicionados como odorantes a fim de detectar a presença de vazamentos (BROWN *et al.*, 2015; FONTANIVE, 2015).

Dentre os compostos de enxofre que já compõem naturalmente o gás e os que são adicionados como odorizantes, estão os mercaptanas, dissulfetos, sulfetos e tiofenos, sendo o ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) e mercaptanas ( $R-SH$ ) encontrados com maior frequência e em menor na forma de sulfeto de carbonila ( $COS$ ) (DE ANGELIS, 2012; CUI e TURN, 2009).

No século XIX, devido a acidentes com vazamentos de monóxido de carbono, substâncias odorantes como os compostos sulfurados começaram a ser utilizados a fim

de detectar possíveis fugas de gases combustíveis industriais, tendo o primeiro relato em 1880 do odorante etilmercaptana. Como o gás natural é inodoro, invisível e sua inalação acidental pode causar asfixia, odores são adicionados a ele pelas Companhias Distribuidoras a fim de garantir a segurança da população, alertando o consumidor quanto ao escape de gás (SILVA, 2011; SAADATMAND *et al.*, 2015).

Contudo, com o intuito de viabilizar a comercialização do gás natural, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabeleceu limites máximos de concentração para todos os contaminantes presentes no gás. Na Tabela 2, observa-se os valores aceitáveis do teor de alguns contaminantes encontrados no gás natural de acordo com a RESOLUÇÃO ANP Nº 16, DE 17.6.2008 - DOU 18.6.2008 (ANP, 2016).

**Tabela 2** - Limites estabelecidos para alguns contaminantes no gás natural\*

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITES		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Inertes (N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> ), máx.	% mol.	18,0	8,0	6,0
CO <sub>2</sub> , máx.	% mol.	3,0	3,0	3,0
Enxofre Total, máx.	mg m <sup>-3</sup>	70,0	70,0	70,0
Gás Sulfídrico (H <sub>2</sub> S), máx.	mg m <sup>-3</sup>	10,0	13,0	10,0

\*Adaptado da ANP, 2016

Os limites especificados na Tabela 2 referem-se à condição ambiente, com temperatura e pressão de aproximadamente, 293,15 K (20 °C) 101,325 kPa (1 atm), respectivamente. Observa-se que para todas as regiões do país o limite máximo de Enxofre Total, ou seja, o somatório dos compostos sulfurados presentes no gás natural, é de 70 mg/m<sup>3</sup> para o gás ser introduzido no início da operação em redes novas (ANP, 2016).

Esses limites máximos de concentração para compostos orgânicos que contém enxofre, como os CSVs (compostos sulfurados voláteis), foram estabelecidos pela ANP, uma vez que a presença dessas substâncias em combustíveis fósseis gera tanto problemas operacionais nas indústrias, quanto para o meio ambiente e para a população (NIELSEN e JONSSON, 2002). Seguem alguns entraves causados por esses compostos:

#### Operacionais

- Envenenamento de catalisadores metálicos;
- Corrosão de bombas e tubulações.

#### Ambientais e à saúde humana

- Chuva ácida;
- Problemas respiratórios;

Segundo Malvesti e colaboradores (2009), o enxofre presente nos combustíveis fósseis durante a combustão libera uma grande quantidade de óxidos de enxofre como os SO<sub>2</sub> (dióxido de enxofre) e SO<sub>3</sub> (trióxido de enxofre). O SO<sub>3</sub>, por sua vez, reage com a água da chuva e forma o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico), composto responsável pela chuva ácida e com altas taxas de corrosão de superfícies metálicas de equipamentos.

Portanto, devido aos inúmeros problemas provocados pela presença de compostos sulfurados em combustíveis fósseis, e a crescente necessidade de emissões

cada vez mais limpas exigida por órgãos ambientais, tem-se buscado o desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento de tecnologias para a remoção de enxofre desses combustíveis. A seguir, veremos alguns dos processos de dessulfurização existentes.

## **2.3 Dessulfurização**

Com o intuito de produzir combustíveis fósseis com menores teores de enxofre e compostos aromáticos, os processos de dessulfurização tornaram-se etapas importantes nas refinarias de petróleo modernas. Essa remoção de compostos de enxofre durante as operações de refinação não é linear e torna-se cada vez mais difícil com a redução das concentrações de enxofre (PATIL *et al.*, 2014; MUZIC *et al.*, 2010; MOHEBALI e BALL, 2016). A dessulfurização de combustível é, tipicamente, realizada utilizando as seguintes tecnologias concorrentes:

### **2.3.1 Hidrodessulfurização (HDS)**

Nas unidades convencionais de hidrodessulfurização (HDS), o hidrogênio reage com os compostos sulfurados formando o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) sob elevadas condições de pressão e temperatura, atingindo até 100 atm e 400 °C, respectivamente (BAEZA *et al.*, 2008). O gás formado por esse processo é recuperado em seguida nas unidades auxiliares da refinaria, sendo este incolor, extremamente tóxico, inflamável e possuindo um odor de ovo podre característico (MAINIER e VIOLA, 2005). Os catalisadores comerciais mais comuns utilizados neste processo são: Co-Mo/ $Al_2O_3$  e Ni-Mo/ $Al_2O_3$  (MUZIC *et al.*, 2010).

Apesar de este processo ser eficiente para a remoção profunda de contaminantes sulfurados, sendo capazes de atingir um teor final de enxofre entre 300 e 500 ppm, as unidades de hidrodessulfurização demandam maior investimento econômico e apresentam maior custo operacional dentro das refinarias (BU *et al.*, 2011). Outra desvantagem está na presença dos compostos organosulfurados com mais ramificações, como os tiofenos, benzotiofenos e os dibenzotiofenos que tornam a técnica extremamente difícil, sendo necessário o desprendimento de muita energia para a retirada dos mesmos (HERNÁNDEZ-MALDONADO *et al.*, 2005).

### **2.3.2 Dessulfurização oxidativa**

Neste processo, os compostos sulfurados são oxidados a sulfonas ou sulfóxidos pela adição de um ou dois átomos de oxigênio ao enxofre, respectivamente. Os compostos polares formados são mais facilmente removidos do combustível por outras técnicas de dessulfurização, como: extração, destilação ou adsorção, devido aos seus maiores pesos molecular e polaridades (SRIVASTAVA *et al.*, 2009; ALI *et al.*, 2009).

O peróxido de hidrogênio é normalmente usado como agente oxidante no processo de dessulfurização oxidativa, devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade comercial. Porém, outros agentes oxidantes como ozônio, tert-butil hidroperóxido e tert-butil hipoclorito, muitas vezes associados a catalisadores homogêneos e/ou heterogêneos são amplamente utilizados (STANISLAUS *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2008).

Apesar de esta técnica ter algumas limitações, como a dependência de uma oxidação seletiva a sulfonas ou sulfóxidos, esse processo é bastante promissor quando combinado com outra técnica de extração, pois possui uma elevada eficiência e apresenta um baixo custo em relação à hidrodessulfurização, porque pode ser realizada a temperatura ambiente e pressão atmosférica (SOUZA, 2002; SONG e MA, 2003; HO, 2004).

### **2.3.3 Dessulfurização por extração**

Na dessulfurização por extração os compostos orgânicos sulfurados são separados dos combustíveis através da sua solubilização em um solvente adequado, como a acetona, aminas, acetonitrila, etanol, metanol, entre outros. Estudos realizados com líquidos iônicos têm aumentado a seletividade do processo, porém o alto custo dos mesmos inviabiliza a utilização desse solvente em escala industrial. Portanto, com o intuito de aumentar a eficiência do processo com um custo viável, esta técnica pode ser associada à dessulfurização oxidativa. (STANISLAUS *et al.*, 2010).

## **2.4 Dessulfurização por adsorção**

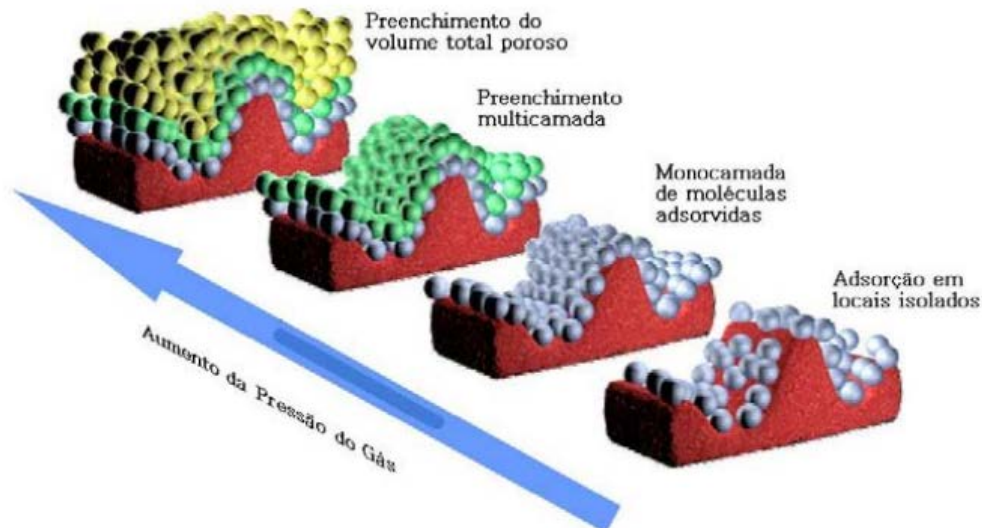
### **2.4.1 Adsorção**

Adsorção é um processo heterogêneo de transferência de massa, onde as moléculas da fase gasosa ou líquida ficam aderidas na superfície de um sólido. Esse fenômeno é provocado pelas interações entre as moléculas da fase fluida e o sólido adsorvente, permitindo assim o enriquecimento de determinado componente e o aumento da densidade em uma interface sólida (RUTHVEN, 1984; ROUQUEROL *et al.*, 1999; ALMEIDA, 2012).

Segundo Schmitt (2009), a quantidade de um gás ou vapor adsorvido ou dessorvido em um sólido pode ser determinada através da variação da pressão relativa ( $P/P_0$ ) do gás em um sistema fechado à temperatura constante ou pela variação da massa do gás. À medida que o gás vai sendo adsorvido pelo sólido há um aumento da massa do adsorvente e uma diminuição da pressão do gás, no momento em que o sólido saturar não haverá mais a variação desses parâmetros.

Na Figura 1 é possível observar as etapas presentes em um processo adsorativo de um gás, começando com apenas algumas moléculas adsorvidas na superfície do sólido. Em seguida toda a superfície do material é preenchida, formando assim uma monocamada, à medida que outras camadas são formadas, multicamadas, ocorre a condensação capilar ocupando todos os poros do adsorvente (SCHMITT, 2013).





**Figura 1** - Esquema do processo de adsorção em multicamadas

**Fonte:** SCHMITT, 2013

Existem dois tipos de adsorção, baseando-se na natureza das forças das interações entre o adsorvente e o adsorvato. Quando as moléculas encontrarem-se fracamente ligadas à superfície do sólido e a energia de adsorção for baixa, ocorre a fisissorção ou adsorção física. Na adsorção química ou quimissorção, ocorre a formação de ligações químicas e são encontrados grandes valores para o calor de adsorção (NIEDERSBERG, 2012; RUTHVEN, 1984; CASTELLAN, 1986). A Tabela 3 apresenta as principais características dos dois tipos de adsorção.

**Tabela 3** - Características da adsorção física e adsorção\*

<b>FISSORÇÃO</b>	<b>QUIMISSORÇÃO</b>
Grau baixo de especificidade	Depende da reatividade do adsorvente
Formação de monocamadas ou multicamadas	Formação somente de monocamada
Não há dissociação de espécies adsorvidas	Ocorre reação ou dissociação das moléculas adsorvidas
A fisissorção é sempre exotérmica	A quimissorção é endotérmica
Processo espontâneo, reversível	Processo praticamente irreversível

\*Adaptado de RUTHVEN, 1984.

A fisissorção e a quimissorção tem características bem distintas, na adsorção física as interações são fracas, ligações do tipo Van der Waals, ocorre a baixas temperaturas, rapidamente, é reversível e invariavelmente exotérmica, pois não há alteração química e as moléculas adsorvidas perdem a mobilidade, diminuindo a entropia do sistema. Portanto, uma vez que o processo de adsorção é espontâneo, a energia livre de Gibbs é negativa ( $\Delta G_o < 0$ ), logo, a entalpia do sistema necessariamente deverá ser negativa, segundo a Equação 1 (RUTHVEN, 1984; SCHMAL, 2011):

$$\Delta G_o = \Delta H_o - T\Delta S_o \quad (1)$$

Todavia, na adsorção química ocorre a formação de ligações de natureza covalente ou iônica, à alta temperatura de forma irreversível, havendo alteração química das moléculas, podendo ocorrer valores positivos de entalpia, se a reação química for endotérmica. Já o valor da entropia é positivo uma vez que quando ocorre à dissociação da molécula quimissorvida e a completa mobilidade bidimensional a desordem do sistema aumenta ( $\Delta S_o$  positivo) (SCHEER, 2002; FOGLER, 2002).

Essas forças são diferenciadas pela energia de adsorção envolvida. Na adsorção física, podem-se formar multicamadas ou uma monocamada, sendo que à medida que o número de camadas aumenta, a força de adsorção diminui. Na adsorção química, o processo acontece na superfície do material, formando somente uma camada, logo, à medida que a extensão da superfície é ocupada, a força de adsorção decresce. Portanto, a área superficial e o volume de poros são fatores limitantes da capacidade de adsorção de um sólido, visto que a quantidade de material e as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas são influenciadas diretamente por esses fatores, respectivamente (SOUZA, 2002; ALVES, 2005).

A dessulfurização por adsorção tem demonstrado ser um processo eficiente na remoção de compostos sulfurados em diferentes combustíveis. O maior rendimento dessa técnica está diretamente relacionada com as características do adsorvente utilizado, assim como as condições de operações. Por esse motivo, diversos adsorventes vêm sendo desenvolvidos e aplicados, como zeólitas e carvão ativado, com o intuito de aumentar a remoção seletiva de compostos de enxofre sob condições ambientes, tornando o processo econômico e eficiente (PATIL *et al.*, 2014; HERNÁNDEZ *et al.*, 2008).

Assim, um dos principais desafios para a dessulfuração por adsorção de combustíveis fósseis é separar seletivamente os compostos de enxofre de polaridade baixa a partir de um fluido não polar. Para tanto, faz-se necessário uma melhor compreensão do comportamento de adsorção de vários compostos sulfurados em diferentes superfícies, assim como pesquisas sobre a eficácia de novos materiais modificados na dessulfurização (BU *et al.*; 2011).

#### **2.4.2 Adsorventes e suas modificações**

Os adsorventes são sólidos porosos que possuem elevada área superficial, grande volume de microporos e uma quantidade satisfatória de meso e macroporos, propriedades essas determinantes na efetividade do processo de adsorção, outros fatores como seletividade, regenerabilidade, durabilidade e resistência mecânica também favorecem positivamente o processo adsorptivo. Portanto, as características superficiais e texturais de um sólido influenciam diretamente o comportamento cinético e de equilíbrio de adsorção (RUTHVEN, 1984; BABICH e MOULIJN, 2003).

As diferentes propriedades físicas e químicas dos adsorventes, como área superficial e a afinidade dos grupos presentes na superfície com os adsorvatos, vêm sendo o foco de pesquisas recentes, com o intuito de aumentar a eficiência dos adsorventes na dessulfurização do gás natural (TONNESEN, 2010; HUANG *et al.*, 2011). Segundo Bandosz (2002) os grupos superficiais atuam como catalisadores, oxidando moléculas orgânicas e inorgânicas, facilitando assim a adsorção nos microporos. Os carvões ativados são bastante aplicados em processos de dessulfurização por adsorção, visto que possuem uma grande área superficial e esta pode ser modificada de acordo com a aplicação desejada, além disso, possuem um baixo custo e são de fácil obtenção.

As características da superfície dos carvões ativados dependem dos materiais carbonáceos de origem, como o carvão vegetal, madeira, coque de petróleo, ossos, casca de coco e caroço de frutas, e as condições do processo de ativação. A primeira etapa da preparação do carvão ativado denomina-se de carbonização ou decomposição térmica e em seguida, uma corrente de vapor ou gás carbônico em altas temperaturas passa pelo material com o intuito de desobstruir os poros do adsorvente. As condições dessas etapas devem ser meticulosamente monitoradas de forma a obter uma alta resistência mecânica, uma distribuição de poros definida e grande área superficial (BANDONZ, 1999; TAGLIABUE, 2009; RUTHVEN, 1984).

Com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção e a seletividade do carvão ativado, diminuindo o consumo de sorvente, modificações químicas na superfície vêm sendo investigadas. Através de pós-tratamentos térmicos ou químicos adequados é possível alterar a natureza e a concentração de grupos funcionais ou locais de adsorção ativos na superfície do carvão. A oxidação em fase gasosa ou líquida pode ser utilizada para aumentar a concentração de grupos ácidos superficiais, e a impregnação com metais de transição geram sítios ativos de adsorção. Após ambas as modificações, moléculas de enxofre reduzidas são oxidadas gerando moléculas maiores que são mais facilmente adsorvidas nos microporos de carvão ativado (ZHOU *et al.*, 2009; SHAH *et al.*, 2016; LEE *et al.*, 2010).

A modificação da superfície do adsorvente quer por oxidação ou impregnação, tornou a adsorção uma técnica seletiva capaz de remover de forma eficiente e com baixo custo compostos de enxofre de combustíveis fósseis. Os diferentes cátions metálicos impregnados no carvão ativado podem formar locais cataliticamente ativos sobre a superfície de carbono e a modificação por oxidação promove a fixação de grupos funcionais fracamente ácidos (SHAH *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2012).

Segundo Cui e colaboradores (2008) dois agentes oxidantes comumente utilizados na literatura capazes de produzir um grande número de grupos ácidos na superfície do carvão ativado, são o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), onde o tratamento com  $\text{HNO}_3$  gera mais grupos ácidos, principalmente, o ácido carboxílico, os anidridos, as lactonas e os grupos fenóis, quando comparado com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estes grupos funcionais ácidos e íons metálicos na superfície do carbono desempenham um papel importante na adsorção/oxidação de compostos de enxofre.

Mikhail e colaboradores (2002) utilizaram vários materiais sólidos de baixo custo como: caulinite, bentonite, carvão, coque de petróleo e pó de cimento para remover o dimetil disulfeto (DMDS) a partir da sua solução e confirmou que a bentonita foi o adsorvente com maior capacidade de adsorção do composto sulfurado na temperatura de 30°C.

Cui e Turn (2009) utilizaram um carvão ativado granular comercial modificado por diferentes métodos de oxidação e de impregnação, a fim de avaliar a capacidade desses adsorventes modificados em purificar uma amostra de gás natural sintética composta por oito compostos de enxofre em baixas concentrações. Os resultados obtidos comprovam a maior eficiência dos adsorventes modificados quando comparado ao carvão ativado virgem, além disso, constatou-se uma seletividade diferente para cada composto sulfurado dependendo do metal presente na superfície do carvão ativado. Os adsorventes impregnados com cobre e zinco obtiveram a maior capacidade de remoção de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), já o modificado com ferro (Fe) foi mais eficiente para a remoção de dimetilsulfeto (DMS), composto sulfurado com maior resistência a remoção, e o carvão ativado oxidado pelo  $\text{HNO}_3$  foi o melhor para a remoção do tetrahidrotiofeno (THT), composto em maior concentração na amostra de gás natural.

Xiao e colaboradores (2008) avaliaram a adsorção de benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT) em carvões ativados e zeólitas Y impregnados com uma solução aquosa 0,1 M do nitrato dos metais, prata (Ag), cobre (Cu), níquel (Ni), zinco (Zn) e ferro (Fe). Todos os adsorventes modificados obtiveram uma maior eficiência quando comparados aos não modificados.

Stepova e colaboradores (2009) modificaram a bentonita por cloretos de ferro e de cobre, a fim de sintetizar adsorventes eficazes e baratos para a neutralização de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) em gases de escape, confirmando que a bentonita modificada tem uma maior capacidade adsorptiva e a modificação com cloreto de ferro III apresentou uma melhoria significativa na capacidade de remoção de H<sub>2</sub>S.

Bandosz (1999) avaliou a capacidade de três carvões ativados de características diferentes, como área de superfície, estrutura dos poros e os grupos superficiais presentes, a fim adsorver o H<sub>2</sub>S. Os resultados comprovam a maior contribuição da adsorção química em relação à física. O carvão ativado com menor área superficial, com a presença de microporos e mesoporos, e com grande quantidade de grupos ácidos superficiais apresentou um desempenho superior comparado com os adsorventes aparentemente neutros, com estrutura predominantemente microporosa e com áreas de superfície elevadas.

Zhou e colaboradores (2009) modificaram o carvão ativado pela oxidação com HNO<sub>3</sub> e oxigênio (O<sub>2</sub>), a fim de verificar os efeitos dessas modificações sobre a adsorção de compostos sulfurados presentes no óleo diesel. Melhores resultados foram obtidos com o adsorvente modificado com HNO<sub>3</sub>, porém o autor ressalta que ocorreu um aumento da área superficial e no volume de mesoporos e microporos, não podendo atribuir este resultado somente ao aumento dos grupos ácidos funcionais presentes na superfície.

Jiang e colaboradores (2005) estudaram a adsorção do dibenzotiofeno (DBT) a partir de uma solução de heptano sobre o carvão ativado modificado com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Os autores comprovaram um aumento duas vezes maior da capacidade de adsorção do adsorvente modificado, atribuindo este acréscimo ao maior volume de mesoporos, embora um aumento significativo dos grupos funcionais contendo oxigênio também ocorreu após a modificação.

Já Yu e colaboradores (2008) relataram que a modificação do carvão ativado com HNO<sub>3</sub> melhora o desempenho de adsorção do tiofeno, mas diminuiu a adsorção para a remoção do DBT.

Os resultados e as metodologias apresentados na literatura para as modificações na superfície dos carvões ativados a fim de aumentar a capacidade de adsorção de compostos sulfurados diferem bastante uns dos outros. Logo, um estudo metódico sobre a contribuição da estrutura dos poros e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente é de crucial importância para o desenvolvimento de novos adsorventes para a dessulfurização.

### **2.4.3 Adsorção em leito fixo – curvas de ruptura**

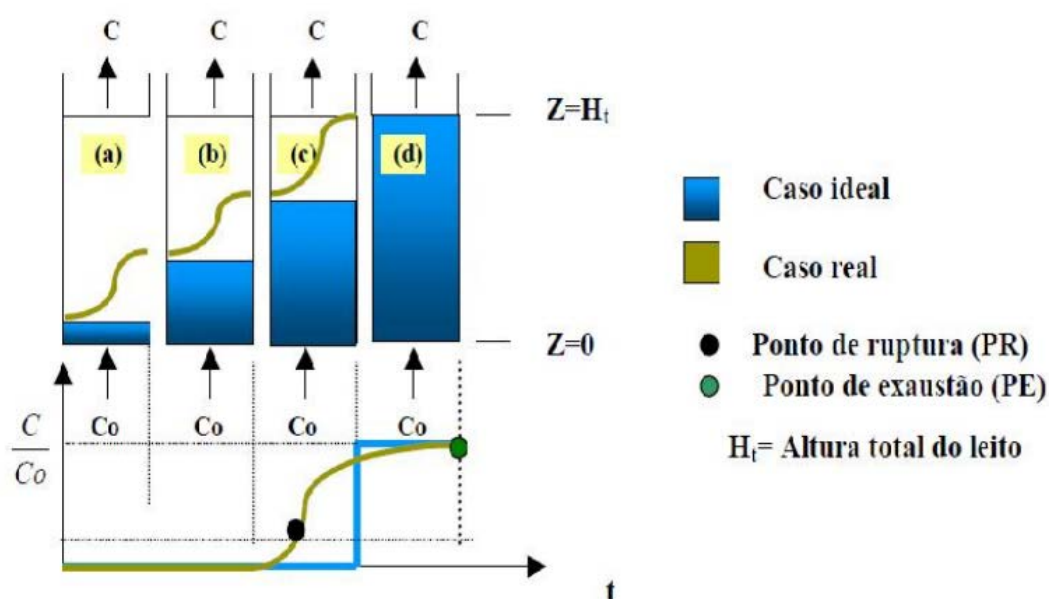
O sistema de adsorção em leito fixo é formado por uma coluna empacotada com um sólido, posicionada verticalmente, onde o fluido a ser purificado passa continuamente até que não ocorra mais transferência de massa. Para que o leito seja considerado fixo, o sólido empacotado deve ser mantido estático dentro da coluna, utilizando filtros de contenção (*frits*) nas extremidades ou empregando uma vazão de

entrada baixa, de forma que as partículas sólidas não sejam arrastadas da coluna (KLEINUBING, 2006; LOPES, 2014).

A curva de ruptura ou *breakthrough* é construída a partir da diferença entre a concentração de saída de um leito fixo com a concentração de entrada ao longo do tempo. Através dessa curva é possível determinar a influência da vazão e concentração inicial na capacidade de adsorção do leito, essa quantidade de adsorbato removido por uma quantia de adsorvente ao longo de um determinado tempo é equivalente à área entre a ordenada e a curva de ruptura (AKSU *et al.*, 2007; SCHMITT, 2009; CERUTTI, 2007).

Segundo Hines e Maddox (1985) o comportamento curvilíneo da curva de ruptura obtido através do monitoramento constante da concentração do efluente da coluna de adsorção descreve a taxa de transferência de massa do adsorbato para o adsorvente, essa região do leito na qual está ocorrendo à adsorção é definida como a zona de transferência de massa (ZTM).

Portanto, os dados de concentração, mais, especificamente, da razão entre as concentrações de saída (C) e da concentração de alimentação ( $C_0$ ) pelo tempo permite construir a curva de ruptura (LOPES, 2014). A Figura 2 abaixo apresenta a sequência de eventos do fenômeno de adsorção em leito fixo.



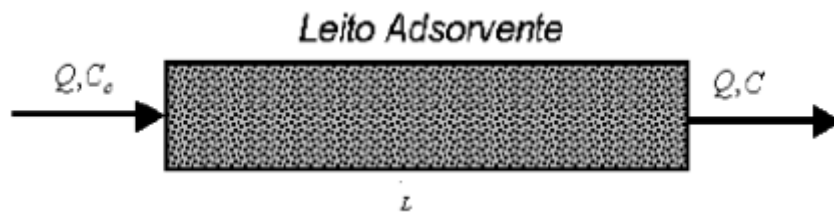
**Figura 2** - Representação gráfica do processo de adsorção em leito fixo  
**Fonte:** ALMEIDA, 2012.

A Figura 2 exemplifica um caso de adsorção em leito fixo de fluxo ascendente, onde a ZTM está dividida em quatro seções (a, b, c e d). Inicialmente, o adsorbato que entra na coluna encontra partículas sólidas limpas, nesse momento o soluto é adsorvido rapidamente (Figura 2.2a). No decorrer do processo, a metade do leito é saturado (Figura 2.2b) e a ZTM diminui à medida que o leito vai sendo preenchido, porém a concentração de saída permanece praticamente zero. Na Figura 2.2c, mais da metade do leito está saturado com o soluto, momento em que a ZTM alcança a parte superior da coluna, e a concentração do soluto na saída atinge aproximadamente 10% da concentração inicial, ponto de ruptura (PR). Com o caminhar do processo (Figura 2.2d), o ponto de exaustão é atingido (PE), cerca de 50% da concentração inicial, a partir daí a

concentração do efluente aumenta mais lentamente até igualar-se ao valor da concentração de alimentação.

As condições de operação do adsorvedor em leito fixo, como: concentração de alimentação, vazão do fluido, comprimento e diâmetro da coluna de adsorção influenciam diretamente na forma e no tempo em que a curva de ruptura aparece. A maior eficiência do processo acontece quando o mesmo se aproxima da idealidade, ou seja, um menor comprimento da ZTM (função degrau) (COELHO, 2009; KLEINUBING, 2006).

A quantidade de soluto adsorvido pelo sólido em equilíbrio com a concentração de entrada pode ser calculada através do balanço integral do soluto num dado instante  $t$ , tempo necessário para a completa saturação do leito.



**Figura 3** - Diagrama esquemático do experimento em leito fixo

Massa do adsorbato que entra na coluna de leito fixo até o tempo  $t$ :

$$M_{entra} = Q \cdot C_0 \int_0^t dt = Q \cdot C_0 \cdot t \quad (2)$$

Massa do adsorbato que sai da coluna de leito fixo até o tempo  $t$ :

$$M_{sai} = Q \int_0^t C dt = Q \cdot C_0 \int_0^t \frac{C}{C_0} dt \quad (3)$$

Massa adsorvida:

$$M_{ads} = M_{entra} - M_{sai} \quad (4)$$

Ou seja:

$$M_{ads} = Q \cdot C_0 \cdot t - Q \cdot C_0 \int_0^t \frac{C}{C_0} dt \quad (5)$$

Simplificando:

$$M_{ads} = Q \cdot C_0 \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (6)$$

Logo, a análise das curvas de ruptura é realizada através do cálculo da capacidade de adsorção até a saturação em relação à massa de adsorvente utilizado (mg/g) de acordo com a Equação 7:

$$q = \frac{Q \cdot C_0}{m_{CA}} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (7)$$

onde  $C_0$  é a concentração de adsorbato na entrada da coluna (ppm),  $Q$  é a vazão volumétrica do fluido (mL/min),  $m_{CA}$  é a massa de adsorvente seco (g),  $C$  é a concentração de adsorbato na saída da coluna (ppm).

O tempo de ruptura é obtido quando a concentração de saída atinge 10% do valor da entrada, ou seja,

$$\frac{C}{C_0} = 0,10 \quad (8)$$

Já o tempo de saturação é quando a concentração de saída dividida pela concentração de entrada atinge 95%. Alguns fatores influenciam no tempo necessário para alcançar o ponto de ruptura, ou seja, quanto menor o comprimento do leito menor o tempo de ruptura. Já o tamanho de partícula do adsorvente, vazão e concentração inicial de soluto são inversamente proporcionais ao tempo de ruptura (ALMEIDA, 2012).

## 2.5 Regeneração dos adsorventes utilizados

A etapa de dessorção consiste em recuperar os solutos anteriormente adsorvidos, restaurando assim a capacidade de adsorção do adsorvente tornando a adsorção um processo cíclico com duas etapas: A adsorção e dessorção. Na regeneração ou dessorção o equilíbrio termodinâmico do sistema é mudado de forma que os componentes presentes na fase adsorvida possam ser removidos por diferentes mecanismos (SUZUKY, 1990), como:

- a. Dessorção por corrente de gás inerte;
- b. Dessorção com variação de temperatura;
- c. Dessorção por extração dos adsorbatos por solventes e;
- d. Remoção dos adsorbatos pela decomposição química, térmica, fotocatalítica e bioquímica;

Todos esses métodos utilizados na regeneração de adsorventes apresentam vantagens e desvantagens dependendo do adsorbato e sorvente envolvido no processo. Geralmente, os métodos a e b são empregados quando o soluto a ser adsorvido estiver na fase gasosa e os métodos c e d são específicos para adsorção em fase líquida (SCHMITT, 2009).

A dessorção com variação de temperatura é um dos métodos de regeneração mais utilizado por ser uma técnica econômica e simples, porém alguns compostos e adsorventes são termolábeis, degradando-se a condições de temperaturas elevadas. Segundo Cui e colaboradores (2008) um exemplo são as modificações por impregnação por metais, realizado na superfície dos carvões ativados, pois os novos locais de adsorção criados não são termicamente estáveis e não podem ser regenerados por dessorção térmica. Além disso, esse processo é indicado quando for necessário recuperar um único componente na mistura (GHOSHAL e MANJARE, 2002).

Outro método de regeneração do adsorvente ocorre quando uma corrente de gás inerte percorre o leito dessorvendo os compostos fracamente adsorvidos, à pressão e temperatura constantes. A grande desvantagem dessa técnica é o grande volume de purga utilizado para recuperar espécies ligadas fortemente com a superfície do sólido (SOUZA, 2002).

Com o intuito de evitar o uso de temperaturas elevadas e demasiada quantidade de gás inerte, solventes vêm sendo empregados na regeneração de adsorventes, extraindo preferencialmente a substância adsorvida por possuir maior afinidade com o solvente (RUTHVEN, 1984).

Segundo Lopes (2014) a regeneração com solventes tem uma baixa efetividade, pois dificilmente o solvente utilizado tem afinidade com todos os diferentes compostos adsorvidos e a presença de ar nos poros do carvão ativado não permite a completa regeneração.

Portanto, devido às questões ambientais e econômicas, atualmente, o interesse das indústrias por métodos de regeneração mais eficientes do adsorvente aumenta rapidamente. Sendo assim, métodos alternativos como a regeneração com dióxido de carbono supercrítico (scCO<sub>2</sub>) ganha destaque, pois apresenta diversas singularidades adequadas para a regeneração e a remoção de impurezas a partir de materiais sólidos, tais como elevada difusividade em microporos, baixa tensão superficial e capacidade de operação em condições de temperatura moderadas (TAKAHASHI, 2016).

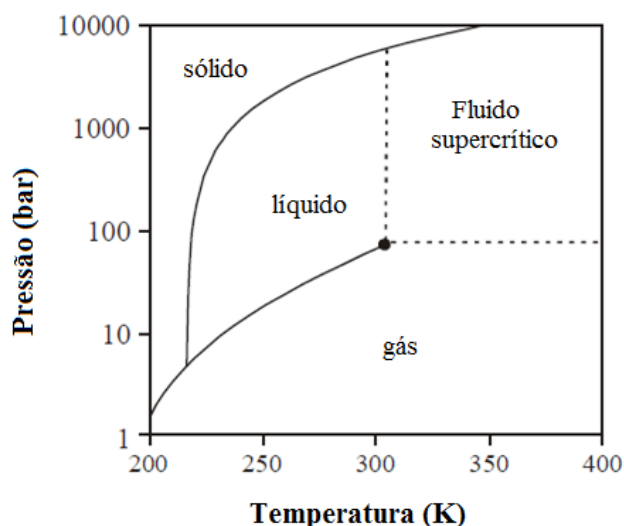
### **2.5.1 Regeneração do meio adsorvente por extração supercrítica**

A aplicação da técnica de dessorção supercrítica teve início no final de 1979 com Modell e colaboradores, abrangendo vários processos industriais na área ambiental, tais como: extração de compostos orgânicos de águas residuais e dessorção de contaminantes orgânicos do solo (SALGIN *et al.*, 2007).

Ao longo dos últimos 20 anos vários autores comprovaram que a regeneração do leito de carvão ativado impregnado com diferentes compostos orgânicos como benzeno, tolueno e acetato de etila utilizando dióxido de carbono em estado supercrítico é um processo eficiente, obtendo um menor gasto de energia e preservando a estrutura do adsorvente em comparação com o processo de regeneração térmica. Desde então, a dessorção de uma variedade de adsorvatos tem sido estudada (SRINIVASAN, 1990).

De acordo com McHugh e Krukoni (1986) qualquer substância pode se tornar um fluido supercrítico apenas elevando a temperatura e pressão acima do seu ponto crítico. Cada fluido possui uma temperatura e pressão críticas distintas, e de acordo com esses valores o composto pode estar no estado sólido, líquido, gasoso, bem como no estado supercrítico, conforme mostra o diagrama de fases (PxT) na Figura 4.





**Figura 4** - Diagrama de fases (pressão x temperatura)\*  
 \*Adaptado de SAPKALE *et al.*, 2010.

No estado supercrítico, as substâncias encontram-se em um estado no qual as fases líquida e gasosa são indistinguíveis entre si, adquirindo características intermediárias entre as duas. A densidade do fluido supercrítico é similar a dos líquidos, sua viscosidade aproxima-se a dos gases e sua capacidade de difusão é intermediária entre os dois estados, como pode ser observado na Tabela 4. Devido a essas propriedades os compostos no estado supercrítico se tornam excelentes solventes, com uma alta capacidade de difusão e solvatação, podendo difundir-se facilmente através de materiais sólidos, resultando em melhores rendimentos nas extrações (MICHIELIN, 2002; SUNARSO e ISMADJI, 2009; SAPKALE, 2010).

**Tabela 4** - Comparação entre propriedades de gases, líquidos e fluidos supercríticos\*

	Densidades (kg. m <sup>-3</sup> )	Viscosidade (μPa.s)	Difusidade (mm <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup> )
Gases	1	10	1-10
Fluidos supercríticos	100-1000	50-100	0,01-0,1
Líquidos	1000	500-1000	0,001

\*Adaptado de SAPKALE *et al.*, 2010.

Qualquer substância pode ser utilizada como solvente em processos de extração supercrítica, tais como: hidrocarbonetos como hexano, pentano e butano, alcoóis como metanol e etanol e até mesmo a água. Porém, a escolha de qual fluido utilizar depende de alguns fatores, como os valores da temperatura e pressão críticas, características da matriz, interação solvente-matriz e solvente-soluto, assim como questões econômicas e de operação. Portanto, solventes que possuam baixos valores de pressão crítica tornam o processo mais seguro e diminuem os custos para implantação em escala industrial. Dentre os solventes supercríticos utilizados (Tabela 5), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o mais empregado, pois é seguro, facilmente disponível, tem um baixo custo, atóxico, não explosivo e fácil de remover a partir de produtos extraídos. Outras substâncias como

etano, propano e etileno possuem condições brandas de operação, mas ser reativo e deixar resíduos após o processo tornaram o dióxido de carbono à melhor opção (REVERCHON e DE MARCO, 2006; SMITH,1999; SALGIN *et al.*, 2007).

Na Tabela 5 são mostrados os valores de temperatura e pressão crítica para várias substâncias de interesse comercial.

**Tabela 5** - Temperaturas e pressões críticas de substâncias mais utilizadas em processos com fluidos supercríticos\*

<b>Substância</b>	<b>Temperatura Crítica (K)</b>	<b>Pressão Crítica (bar)</b>
Nitrogênio	126,2	33,9
Oxigênio	154,6	50,4
Hidrogênio	33,2	13,0
Dióxido de Carbono	304,1	73,8
Etano	305,4	48,8
Etileno	282,4	50,4
Propano	369,8	42,5
Butano	425,2	38,0
Pentano	469,7	33,7
Hexano	507,5	30,1
Amônia	405,5	113,5
Metanol	512,6	80,9
Etanol	513,9	61,4
Água	647,3	221,2

\*Adaptado de KAWASE, 2013.

Um entrave encontrado para a difusão industrial desta tecnologia está relacionado ao alto custo inicial necessário para a montagem da planta de operação. Porém, segundo Goodarznia e Eikani (1998), apesar dos equipamentos que operam em condições supercríticas serem mais caros que aqueles dos processos de separação convencionais, o custo de funcionamento é geralmente inferior, e isto torna o custo - benefício em longo prazo mais rentável, para isso, as condições do processo devem ser otimizadas, visto que aumento da pressão produz maiores rendimentos, mas também aumentam os custos com segurança.

Já na regeneração de adsorventes ou descontaminação de solos, algumas particularidades do meio poroso como o tamanho da partícula, forma, a área superficial e porosidade afetam diretamente na eficácia do processo de extração supercrítica. Segundo Sunarso e Ismadji (2009) essa técnica de regeneração e recuperação de um soluto a partir de uma matriz sólida pode ser descrita por quatro etapas:

- (1) Difusão do fluido supercrítico através da estrutura interna do material poroso;
- (2) A solubilização do soluto no solvente supercrítico;
- (3) Difusão da mistura do soluto-solvente supercrítico através da interface do meio poroso;
- (4) A recolha dos solutos extraídos.

Em geral, a extração e a dessorção com fluido supercrítico mostrou-se um método alternativo aos convencionais para a remoção de contaminantes do solo, possuindo diversas vantagens, como: rapidez, simplicidade, grande seletividade do analito, boa eficiência de extração, adequação para compostos e adsorventes termicamente lábeis, e elimina o uso de solvente orgânico, tóxicos ao meio ambiente (YANG e LIRA, 2006).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os reagentes de grau analítico utilizados nas diluições para obtenção da curva de calibração foram: Metanol e propanol adquiridos da Vetec Química fina LTDA. Já os compostos sulfurados puros foram: Etilmercaptana (EM), Dimetilsulfeto (DMS), Isopropilmercaptana (i-PM), Tercbutilmercaptana (t-BM), metiletilsulfeto (MES), Sec-butilmercaptana (s-BM), Tetrahidrotiofeno (THT), todos com pureza de 99,99% obtidos da Sigma Aldrich.

A amostra sintética de gás natural contendo nove compostos sulfurados foi preparada pela empresa White Martins Gases Industriais Ltda, cuja composição se encontra na Tabela 6.

**Tabela 6 - Composição da Amostra de Gás Natural**

<b>Analitos</b>	<b>Concentração (ppm)</b>
DMS (Dimetilsulfeto)	50,79
COS (sulfeto de carbonila)	58,11
t-BM (Tertbutilmercaptana)	50,16
s-BM (Sec-butilmercaptana)	51,81
i-PM (Isopropilmercaptana)	52,14
MM (Metilmercaptana)	49,16
EM (Etilmercaptana)	51,40
THT (Tetrahidrotiofeno)	209,65
MES (metiletilsulfeto)	53,18
Metano	Restante

Um carvão ativado obtido da casca de coco (CD 500, Carbonmar Com. e Serviços de Carvão Ativado Ltda) foi utilizado como material de origem em todas as amostras modificadas por impregnação ou oxidação. As especificações para este material são apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7 - Especificações do carvão ativado**

<b>Testes</b>	<b>Especificações</b>
Número de iodo	Min. 850 mg/g
Densidade Aparente	Min. 0,45-0,55 +- 0,05g/cm <sup>3</sup>
Dureza	Min. 95%
Cinzas	Max. 10%
Granulometria	38 mesh
Umidade	Max. 8%

Os reagentes utilizados para a modificação do carvão ativado por impregnação e oxidação, respectivamente, foram: cloreto de ferro III e ácido nítrico, obtidos da Vetec Química fina LTDA.

A quantificação dos grupos ácidos e básicos foi através de titulação manual com bureta de 50 mL, erlenmeyers de 250 mL e mesa agitadora da marca FALC. Os reagentes utilizados foram: fenolftaleína, hidróxido de sódio e ácido clorídrico adquiridos da Vetec Química Fina LTDA.

Um cromatógrafo gasoso modelo HP-5890 equipado com uma coluna capilar SPB-1 de dimensões 60 m x 0.32 mm x 5 µm obtida da SUPELCO e com detector de ionização em chama (FID – Flame Ionization Detector) foi utilizado para quantificar as concentrações das espécies de enxofre presentes na amostra de gás natural, como mostrado na Figura 5. Já a identificação dos compostos de enxofre foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas GS/MS-QP 2010, SHIMADZU, conforme a Figura 6.



**Figura 5** - GC HP-5890 utilizado nos experimentos



**Figura 6** - GS/MS-QP 2010, SHIMADZU

Para os testes de dessorção com fluido supercrítico, utilizou-se uma bomba seringa Modelo 500D - Teledyne Isco conforme mostra a Figura 7. Esta possui uma capacidade de armazenamento de 507 mL e fluxo de 0,001 a 204 mL/min, sob condições de temperatura de -20° a 100°C e pressões de até 280 bar. Esta bomba está conectada a duas válvulas agulhas, dispostas na entrada e na saída do reservatório, além de duas válvulas de retenção, cuja função é impedir o fluxo reverso da bomba para o cilindro de CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono).

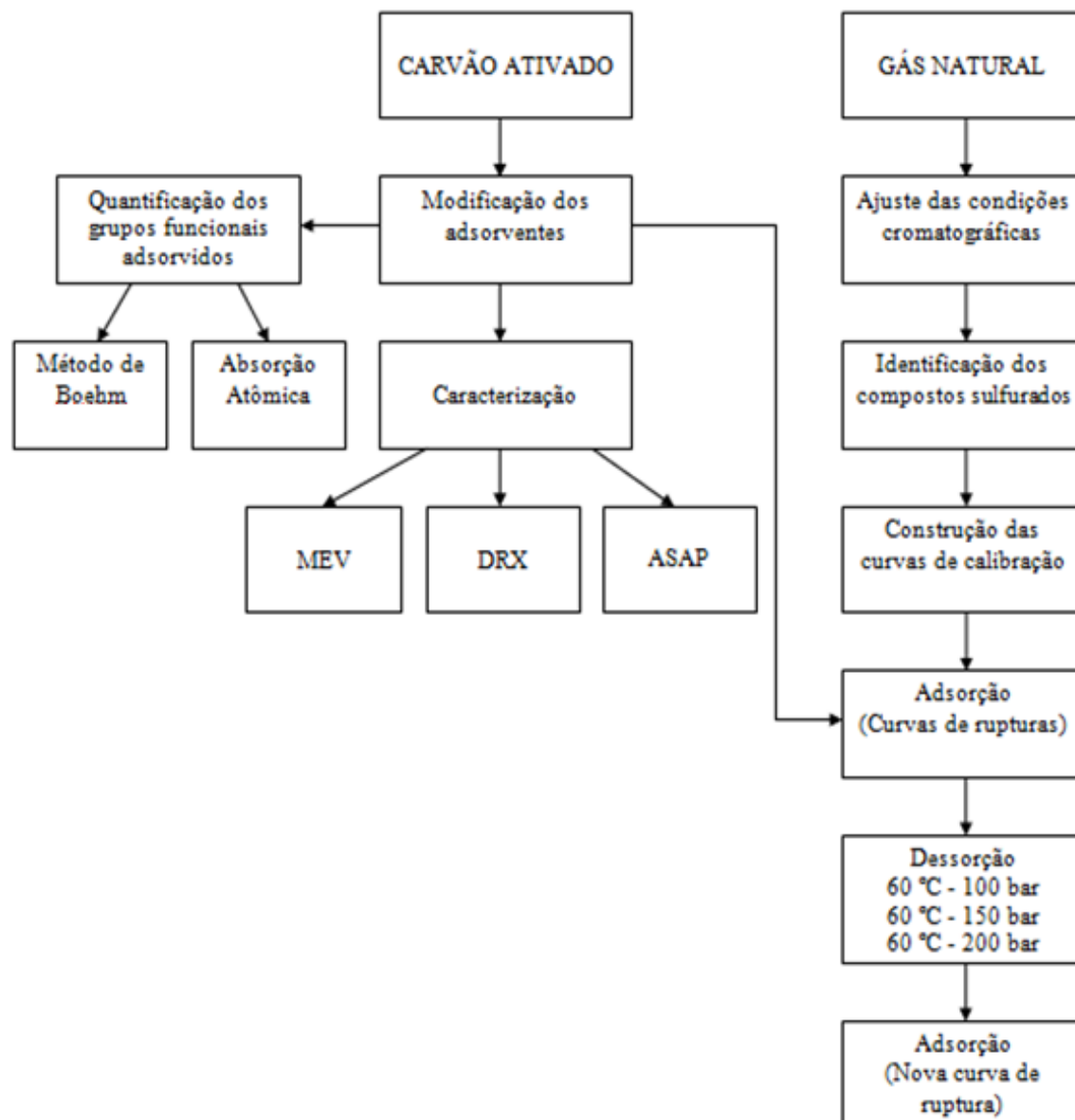


**Figura 7** - Bomba Seringa Modelo 500D utilizado nos teste de dessorção

### 3.2 Métodos

O procedimento experimental utilizado passa por diversas etapas muitas delas acontecendo paralelamente a outras. Portanto, para facilitar o entendimento, o fluxograma esquemático do processo esta apresentado abaixo (Figura 8).

Todas as etapas partem dos dois principais materiais desse trabalho, a amostra de gás natural e o carvão ativado, adsorvato e adsorvente, respectivamente. Portanto, as etapas de identificação e quantificação dos compostos sulfurados presentes na amostra de gás natural, assim como a etapa de caracterização do carvão ativado são de fundamental importância para a definição das condições operacionais (fluxo de gás natural, massa de adsorvente, temperatura e pressão) utilizadas no experimento de adsorção. A seguir, cada etapa do trabalho será descrita mais detalhadamente.



**Figura 8** - Etapas do procedimento experimental realizado neste trabalho

### 3.2.1 Curva de Calibração

As curvas de calibração para cada composto de enxofre analisado foram construídas pela injeção de 1  $\mu\text{L}$  de soluções padrões de cada soluto em metanol ou propanol, dependendo do tempo de retenção de cada um em relação ao soluto, em quatro concentrações que variaram de 3 a 100  $\text{ng}/\mu\text{L}$  para todos os componentes.

As curvas foram construídas plotando-se o valor das áreas do cromatograma de cada soluto *versus* a massa injetada (tabelas presentes no ANEXO I). Foi utilizada a regressão linear para correlacionar as áreas obtidas nos cromatogramas com as massas de soluto injetada conforme a Equação 9.

$$A_{comp} = c_0 \cdot m_{comp} \quad (9)$$

Onde  $A_{comp}$ ,  $m_{comp}$  e  $c_0$  são, respectivamente, a área do pico do soluto obtido no cromatograma, a massa de soluto injetada e o coeficiente angular da reta.

### 3.2.2 Identificação dos compostos sulfurados

A identificação dos compostos de enxofre foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas GS/MS-QP 2010, SHIMADZU. Foram recolhidos de uma *sample bag*, 500  $\mu$ L da amostra de gás natural e injetados no modo splitless. O injetor foi mantido a 150 °C, a temperatura da fonte de íons foi de 150 °C e da interface de transferência 180 °C. A faixa de massas analisadas foi entre 10 a 150 m/z. A identificação dos compostos foi feita pela comparação das massas de cada substância com as massas da biblioteca utilizada (NIST 05). Foram considerados apenas os componentes que apresentaram similaridade superior a 90% em relação aos fragmentos da biblioteca utilizada.

### 3.2.3 Preparo da Amostra

Inicialmente, a amostra de carvão ativado original foi fragmentada em um triturador A-10 Analytical Mill, marca TEKMAR por 5 minutos. Em seguida, peneiras da série Tyler (W.S. Tyler, USA) foram utilizadas até a completa separação das partes a fim de obter amostras granulometricamente homogêneas. Após o peneiramento da matéria prima, as frações recolhidas de 48-60 tyler foram armazenadas em um béquer para posterior análise da distribuição do tamanho das partículas (DTP) e modificação.

### 3.2.4 Distribuição do Tamanho das Partículas

Com o objetivo de confirmar a homogeneidade da amostra e o tamanho das partículas um analisador de partículas Mastersizer 2000 da Malvern Instruments (Figura 9) foi utilizado. A análise foi realizada no Laboratório de Escoamento de Fluidos Giulio Massarani, Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química da Universidade Rural do Rio de Janeiro (IT/DEQ/UFRRJ) em um equipamento que opera em uma faixa granulométrica de 0,02 a 2000  $\mu$ m, e os resultados são apresentados no ANEXO II.



**Figura 9** - Analisador de partículas Mastersizer 2000 da Malvern Instruments

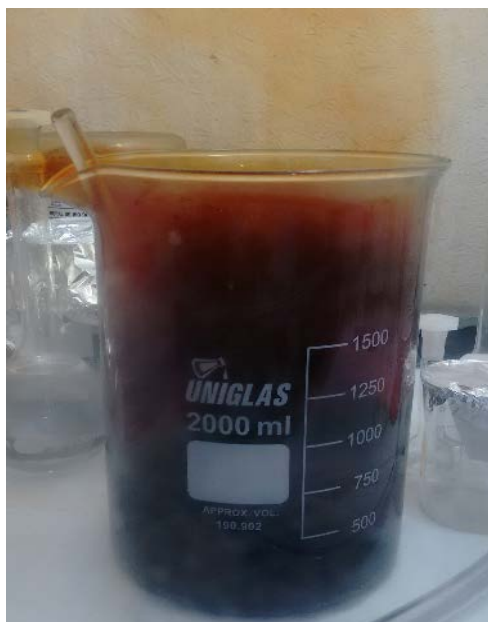


### 3.2.5 Impregnação do Carvão Ativado

Utilizando a metodologia de impregnação do carvão ativado proposta por Cui e colaboradores (2008), impregnou-se 40 g de carvão ativado virgem através da imersão em uma solução 0,1 N de cloreto de ferro III a aproximadamente 80°C durante 6 horas. Posteriormente, o carvão modificado foi lavado e filtrado a vácuo. A secagem foi realizada em uma estufa a 115 °C por toda a noite.

### 3.2.6 Oxidação do Carvão Ativado

O procedimento de oxidação do carvão ativado segue o proposto por Cui e colaboradores (2008), onde, em uma capela, 105 mL de ácido nítrico (65%) foram misturados com o auxílio de um bastão de vidro a 60 g de carvão ativado virgem até não haver mais libertação de gás castanho-avermelhado (Figura 10). Em seguida, a amostra foi lavada com água destilada até atingir pH 5 e filtrada à vácuo. Por fim, secou-se em estufa a 115 °C, durante 12 horas.



**Figura 10** - Desprendimento de gás na modificação por oxidação

### 3.2.7 Caracterização dos adsorventes

Esta etapa teve como objetivo a comprovação da modificação realizada na superfície do carvão ativado através da determinação das propriedades estruturais e superficiais do carvão ativado tais como: área superficial, volume de poros, tamanho do poro e, a composição interna dos poros a fim de avaliar a natureza das fases do adsorvente (amorfa ou cristalina). Além disso, Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), método que fornece imagens da estrutura morfológica de adsorventes sólidos foi realizada para complementar os resultados.

### 3.2.7.1 Isotermas de adsorção de $N_2$

A caracterização textural dos carvões ativados com e sem modificação foi realizada pelo método de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, no Laboratório de Catálise Heterogênea (IT/DEQ/UFRRJ), Seropédica, Rio de Janeiro. A análise foi realizada no equipamento ASAP 2020, marca Micromeritics (Figura 11), onde cerca de 200 mg de cada amostra foi submetida à degaseificação sob vácuo, a temperatura de 300 °C por 12 h. Para todas as amostras, após o tratamento térmico, foi obtido o peso seco e, posteriormente, foram submersas em nitrogênio líquido a 77 K para a aquisição dos pontos experimentais.



**Figura 11** - Equipamento ASAP 2020, marca Micromeritics

Os dados de volume de gás adsorvido em função da pressão parcial foram correlacionados por modelos matemáticos. O método Barret, Joyner e Halenda (BJH) para a obtenção da distribuição do tamanho de poros e, a teoria de Brauner, Emmet e Teller (BET) para cálculo dos valores de área superficial específica do material.

A teoria BET trata puramente dos fenômenos de adsorção superficial, fundamentado na hipótese que a superfície do poro é recoberta por várias camadas sucessivas de moléculas com áreas decrescentes. Já o método matemático denominado BJH separa quantitativamente o volume de gás adsorvido do condensado capilarmente (SCHMITT, 2009).

### 3.2.7.2 Difração de raio-X

A análise de difração de raios-X (DRX) também foi realizada no Laboratório de Catálise Heterogênea (IT/DEQ/UFRRJ), Seropédica, Rio de Janeiro, e consiste em uma técnica utilizada para identificar e caracterizar materiais cristalinos que tem seus átomos arrumados de uma maneira periódica e tridimensional. Cada átomo desse sólido cristalino contribui para o espectro de difração obtido.

Os padrões de difração foram obtidos à temperatura ambiente (24 °C) por um difratômetro convencional para amostras policristalinas da marca Rigaku MiniFlex II modelo XRD-6000 (Figura 12). O intervalo angular escolhido foi de  $2\theta$  (10-90°) numa varredura contínua com um passo de 0,02°.



**Figura 12** - DRX da marca Rigaku MiniFlex II modelo XRD-6000

### 3.2.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Instituto de Floresta da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, no equipamento TM 3000, HITACHI (Figura 13), equipado com um filamento de tungstênio e um detector de elétrons secundários (SEI). Inicialmente, uma fita dupla face foi aderida à porta amostra de alumínio, em seguida, a amostra de carvão ativado foi colada na superfície da fita dupla face e iniciou-se a análise. Não foi necessária a metalização da amostra com ouro.



**Figura 13** - Microscópio Eletrônico de varredura TM 3000, HITACHI

### 3.2.8 Absorção Atômica

Inicialmente, foi realizada a digestão ácida dos adsorventes com o intuito de decompor os compostos inorgânicos em seus elementos constituintes, para tanto, 0,1 g de carvão ativado foi transferido para vials de 7 mL, e em seguida adicionaram-se 1 mL de HNO<sub>3</sub> e 3 mL de HCl (água régia). O material ficou em contato com a solução por 24 horas, sob agitação a 60 °C, em seguida, filtrou-se o material separando o sobrenadante para posterior análise (EMBRAPA, 1999). As concentrações de ferro no carvão ativado virgem e impregnado com cloreto de ferro III foram determinadas no filtrado por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama ar-acetileno, determinado em um comprimento de onda de 248,3 nm. As análises foram realizadas no Departamento de Solos do Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, em um espectrômetro de absorção atômica modelo SPECTRAA 55B da marca Varian, representado pela Figura 14.



**Figura 14** - Espectrômetro de absorção atômica SPECTRAA 55B, Varian

### 3.2.9 Quantificação dos grupos ácidos e básicos

A fim de quantificar os grupos ácidos e básicos antes e depois das modificações realizadas no carvão ativado utilizou-se a metodologia proposta por Boehm (BOEHM, 2002). Essa metodologia consiste em uma análise titulométrica, onde inicialmente pesou-se 0,5 g de cada amostra de carvão ativado e colocou-se em contato com 50 mL de solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico (HCl) por 24h sob agitação. Ao término desse período, 10 mL da solução resultante foi titulada com solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, utilizando fenolftaleína como indicador. Foi feita um branco, titulando 10 mL de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> como anteriormente. Todas as titulações foram realizadas em triplicatas.

A quantidade de grupos básicos em miliequivalente por grama de adsorvente foi calculada utilizando a Equação 10:

$$mEq \text{ grupos} = \frac{V_T \cdot N_b \cdot (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (10)$$

Sendo:

$V_b$  e  $V_{am}$  = volumes das soluções padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente em mL;

$V_T$  = volume da solução de HCl usado na etapa de adsorção (mL);

$V_{al}$  = volume da alíquota do filtrado tomado para titulação (mL);

$N_b$  = concentração da solução de NaOH em  $mEq.L^{-1}$

A quantificação dos grupos ácidos superficiais foi realizada de forma análoga, onde 0,5 g de cada amostra de carvão ativado ficou em contato com 50 mL de solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de hidróxido de sódio (NaOH) por 24 h sob agitação. Em seguida, 10 mL da solução resultante foi acidificada com 20 mL de HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e esse excesso foi titulado com solução NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , utilizando fenolftaleína como indicador. A Figura 15 representa parte da metodologia descrita.

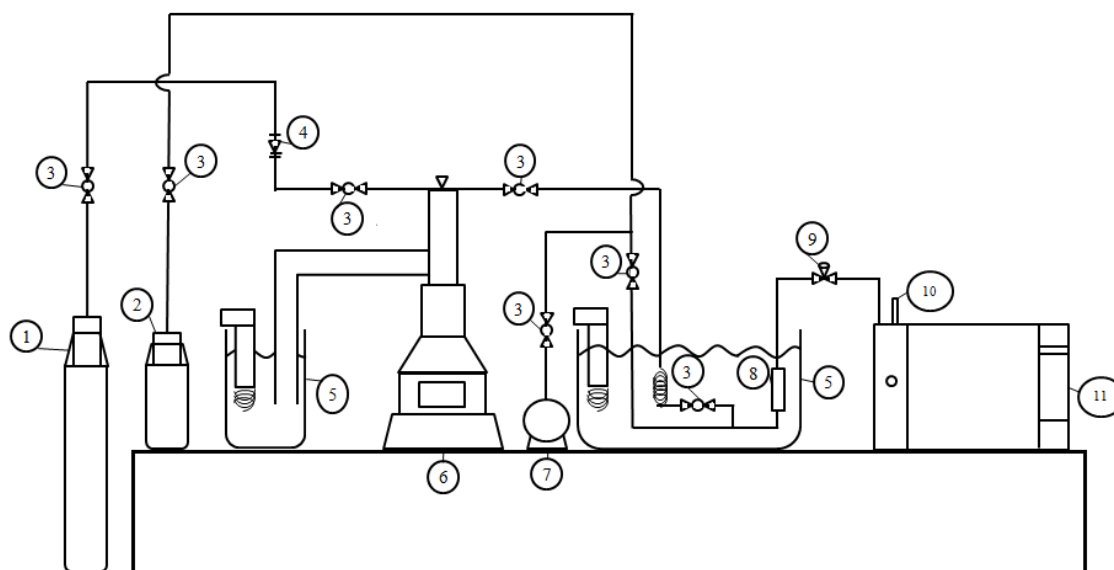


**Figura 15** - Amostra de carvão ativado em contato com as soluções ácidas e básicas sob agitação

### 3.2.10 Adsorção em Leito Fixo

Um diagrama esquemático do processo de adsorção/dessorção é mostrado na Figura 16. Um tubo de aço inoxidável de 10 cm de comprimento e aproximadamente 6,7 mL de volume foi utilizado como coluna de adsorção, colocada verticalmente dentro de um banho termostático. Todas as curvas de rupturas foram realizadas com 0,03 g de massa de sorvente, e esferas de vidro foram empacotadas dentro do recipiente, na entrada e na saída da coluna a fim de distribuir uniformemente o fluxo. A amostra de gás natural foi alimentada com um fluxo de 5 mL/min, ascendente na coluna de

adsorção e as amostras foram analisadas em um cromatógrafo de fase gasosa (GC) em intervalos de 1 hora.



**Figura 16** - Representação esquemática da unidade de adsorção/dessorção, onde: 1 – Cilindro de CO<sub>2</sub>, 2 – Cilindro de gás natural, 3 – Válvulas de esferas, 4 – Válvula de retenção, 5 – Banhos Termostáticos, 6 – Bomba Seringa, 7 – Bomba de Vácuo, 8 – Coluna de adsorção, 9 – Válvula Micrométrica, 10 – Válvula de seis vias, 11 – Cromatógrafo a gás

Com o leito empacotado e posicionado verticalmente dentro do banho termostático, o primeiro procedimento a ser realizado é o vácuo em toda a linha a fim de garantir que todo o ar e/ou CO<sub>2</sub> ali presente sejam retirados, para que a presença destas substâncias não venha diluir e consequentemente interferir na quantificação dos compostos sulfurados. Nesta etapa é importante verificar se todas as válvulas, a do cilindro de gás natural, a da linha do processo de dessorção e a de saída da unidade, estejam devidamente fechadas.

Posterior a esta etapa, o cilindro de gás natural foi aberto e o fluxo foi regulado em 5 mL/min através da válvula micrométrica na saída da unidade, a vazão foi medida regularmente utilizando um bolhômetro e amostras de 1 mL foram injetadas no cromatógrafo a gás utilizando uma válvula de seis vias em intervalos de 1 hora. A alimentação ocorreu até que as concentrações na saída da coluna da maioria dos compostos sulfurados presentes na amostra de gás natural alcançassem um valor próximo à concentração de alimentação (saturação do leito), quando o sistema se aproxima do equilíbrio. Com isso, todas as curvas de rupturas foram realizadas em 5 horas de experimento em fluxo contínuo.

### 3.2.10.1 Condições cromatográficas

As análises de perfil cromatográfico das diferentes amostras foram realizadas em cromatógrafo em fase gasosa equipado com detector de ionização em chama (FID - *Flame Ionization Detector*) mantido a 250 °C. A temperatura inicial do forno foi de 35 °C por 5 minutos, em seguida a temperatura foi elevada a 65 °C com uma rampa de

aquecimento de 1 °C/ min. Posteriormente, essa temperatura foi elevada a 160 °C com uma taxa de aquecimento de 15 °C/ min, permanecendo nessa temperatura final por 5 minutos. O tempo de corrida total ficou em 46 minutos.

### 3.2.11 Regeneração do Carvão Ativado

Para um processo contínuo de adsorção, a etapa de regeneração consiste em passar um fluido extrator ou dessorvedor sobre o leito adsorvente de carvão a fim de remover os compostos aderidos na sua superfície.

A fim de avaliar a influência da pressão na dessorção, todos os experimentos foram realizados a temperatura constante de 60 °C. Esta condição foi escolhida visto que variando a pressão nas maiores temperaturas, 60 e 80°C, uma faixa maior de densidade (g/mL) seria estudada (Tabela 8). Como na maior pressão de trabalho (200 bar) e na temperatura de 60 °C uma maior densidade seria alcançada preferiu-se iniciar os estudos de dessorção com esta temperatura.

**Tabela 8** - Relação da densidade do CO<sub>2</sub> supercrítico com a pressão e temperatura

Temperatura (K)	Pressão (Bar)	Densidade (g/mL)
313,15	100	0,588
	150	0,777
	200	0,839
333,15	100	0,268
	150	0,601
	200	0,722
353,15	100	0,222
	150	0,428
	200	0,658

Para isso, utilizou-se uma bomba seringa Modelo 500D e um banho termostático, conforme a (Figura 17). Inicialmente o sistema foi aquecido até a temperatura de trabalho, com a válvula de expansão fechada, pressurizado com CO<sub>2</sub> até alcançar a pressão estabelecida. Após a temperatura do banho de aquecimento alcançar o equilíbrio térmico, iniciou-se a dessorção pelo acionamento da bomba seringa e abertura das válvulas de expansão. A vazão volumétrica para o dióxido de carbono foi de aproximadamente 350 mL/min e foi regulada a partir do ajuste da válvula micrométrica na saída do extrator (pressão atmosférica).



**Figura 17** - Unidade de adsorção/dessorção construída no LPS (Laboratório de Processos de Separação)

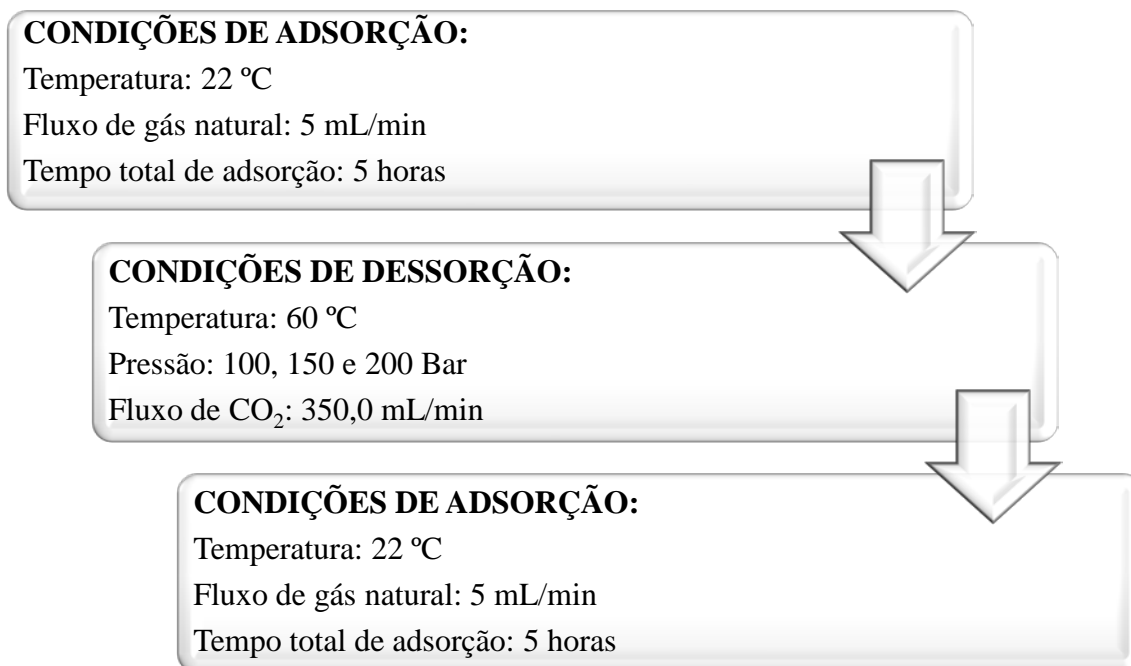
A eficiência da regeneração para cada condição estudada foi determinada através da porcentagem de recuperação da capacidade adsorptiva inicial, a partir da Equação 11:

$$\% \text{ regeneração} = \frac{q_{II}}{q} \cdot 100 \quad (11)$$

Onde  $q$  é a capacidade adsorptiva inicial do carvão virgem (mg/g CA) e  $q_{II}$  é a capacidade adsorptiva do carvão ativado regenerado (mg/g CA).

Todas as três condições de dessorção utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico foram realizadas para os três adsorventes, totalizando em 9 experimentos de dessorção e 18 curvas de rupturas para cada composto sulfurado presente na amostra. Para melhor entendimento, um resumo das condições de adsorção/dessorção é apresentado na Figura 18, e todas as Tabelas dos resultados encontrados dispostos no ANEXO III.





**Figura 18** - Fluxograma das condições operacionais de adsorção/dessorção

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Curva de Calibração

A curva de calibração é uma correlação entre o sinal medido, área ou altura do pico, e certa quantia de analito. Através da regressão linear simples é possível determinar os coeficientes de uma curva analítica a partir dos pontos experimentais (CHUI *et al.*, 2001). Conforme a seção 3.2.1, foi determinada as massas dos analitos através das curvas de calibração.

Os dados referentes a cada um dos componentes estudados estão dispostos na Tabela 9, onde são apresentadas as faixas de massa de cada componente utilizada na construção da curva padrão, bem como o número de pontos de calibração, o coeficiente angular ( $c_0$ ) e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

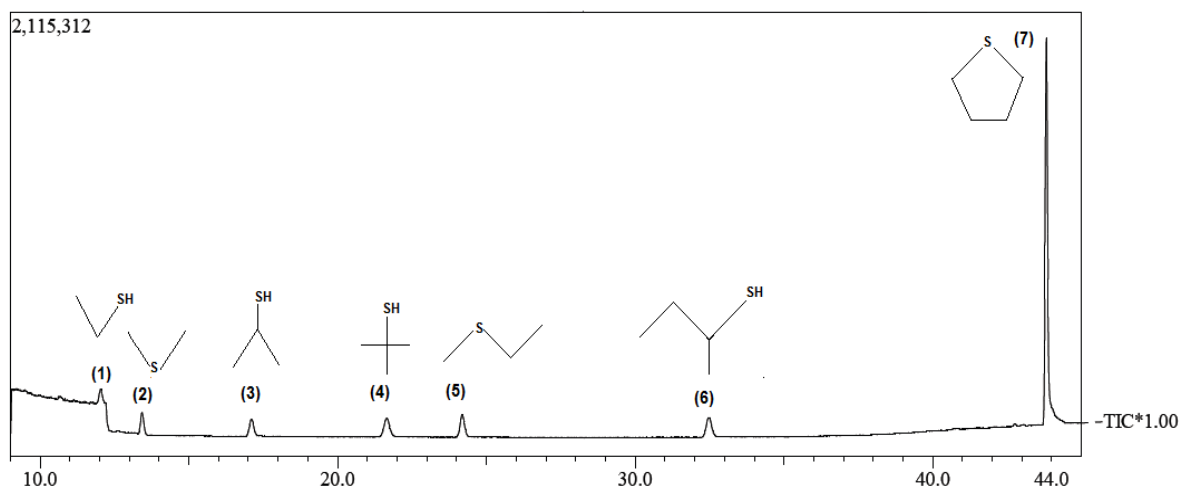
**Tabela 9** - Dados das curvas de calibração

Soluto	Faixa de Calibração (ng)	Coefficiente angular ( $c_0$ )	Pontos de Calibração	$R^2$
EM	3,9 – 200,0	23352,00	4	0,9995
DMS	5,6 – 290,6	5583,10	4	0,9999
i-PM	5,1 – 262,4	7034,40	4	0,9996
t-BM	5,0 – 255,9	7085,10	4	0,9999
MES	5,3 – 270,0	6638,50	4	0,9999
s-BM	2,6 – 265,5	7657,60	4	0,9996
THT	3,6 – 360,1	20018,00	4	0,9997

Observa-se, na Tabela 9, que todas as curvas obtiveram um coeficiente de correlação maior do que 0,999, evidenciando um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. Isso resulta em menores dispersões dos pontos experimentais e incertezas dos coeficientes de regressão estimados (RIBANI *et al.*, 2004).

### 4.2 Identificação dos compostos sulfurados

A Figura 19 representa o cromatograma do gás natural, analisado por um GC/MS onde foi possível identificar sete dos nove compostos presentes na amostra de gás natural sintético. Todos os compostos identificados apresentaram similaridade superior a 90% em relação aos fragmentogramas da biblioteca utilizada (NIST 05). Os compostos sulfurados estão presentes em quantidades traços no gás natural, sendo o metano o componente principal, representando mais de 95% do volume da amostra. Portanto, foi necessário iniciar a detecção no GC/MS após o tempo de retenção do mesmo, pois sua alta concentração satura o detector, essa medida acarretou um possível encobrimento dos compostos com tempo de retenção próximo do mesmo.



**Figura 19** - Espectrograma da amostra de gás natural armazenada em uma *sample bag*. (1) etilmercaptana, (2) dimetilsulfeto, (3) isopropilmercaptana, (4) terc-butilmercaptana, (5) metiletilsulfeto, (6) sec-butilmercaptana, (7) tetrahidrotiofeno

A separação em cromatografia gasosa dos compostos é possível devido às propriedades físico-químicas dos analitos, como ponto de ebulição e polaridade, a qual determina a afinidade das substâncias pela fase estacionária da coluna (MASINI *et al.*, 2008). Observa-se através da Tabela 10 que os compostos com menores pontos de ebulição eluíram primeiro pela coluna, com exceção do metiletilsulfeto por apresentar maior afinidade com a fase estacionária, ou seja, ser mais apolar.

A Tabela 10 apresenta os compostos de enxofre presentes na amostra de gás, suas propriedades e o tempo de retenção obtido na análise com o espectrômetro de massas.

**Tabela 10** - Contaminantes sulfurados no gás natural

Compostos	Fórmula molecular	Massa Molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	tr (min)	m/z
SC	COS	60,1	-50	----	----
MM	CH <sub>2</sub> SH	48,1	6	----	----
EM	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	62,1	35	12,192	47,58, <b>62</b>
DMS	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	62,1	37,3	13,417	47,61, <b>62</b>
i-PM	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHSH	76,2	68	17,042	47,61, <b>76</b>
t-BM	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CSH	90,2	96-110	21,650	59,75, <b>90</b>
MES	CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	76,2	67	24,175	61,63, <b>76</b>
s-BM	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )C(SH)CH <sub>3</sub>	90,2	96-110	32,475	57,61, <b>90</b>
THT	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S	88,2	119	43,808	73,87, <b>88</b>

SC - sulfeto de carbonila, MM - metilmercaptana, EM - etilmercaptana, DMS - dimetilsulfeto, i-PM - isopropilmercaptana, t-BM - terc-butilmercaptana, MES - metiletilsulfeto, s-BM - sec-butilmercaptana, THT - tetrahidrotiofeno, tr - tempo de retenção, m/z - peso molecular;

Nota-se na Tabela 10 que os compostos não identificados neste trabalho possuem maior volatilidade, que são o sulfeto de carbonila (-50°C) e o metilmercaptana (6°C), este fato contribuiu para serem os primeiros compostos a eluírem pela coluna,

porém, como o pico do componente majoritário (metano) tem um tempo de retenção de 3,5 minutos provavelmente ocorreu o encobrimento desses compostos mais voláteis.

### 4.3 Caracterização do Carvão Ativado

#### 4.3.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas pelo difratômetro da marca Rigaku MiniFlex II modelo XRD-6000. A Figura 20 apresenta os difratogramas resultantes da análise de DRX para as amostras de carvão ativado original, modificado com cloreto de ferro III e com ácido nítrico.

Analisando os difratogramas na Figura 20, observa-se uma estrutura amorfa dominante e este fato está condizente com a literatura, visto que as amostras são de carvão ativado. Entretanto, na amostra de carvão ativado original alguns picos de difração emergem da linha de base, indicando a presença de pequena quantidade de material cristalino. Porém, as modificações realizadas na superfície do carvão ativado geraram uma diminuição da cristalinidade do material.

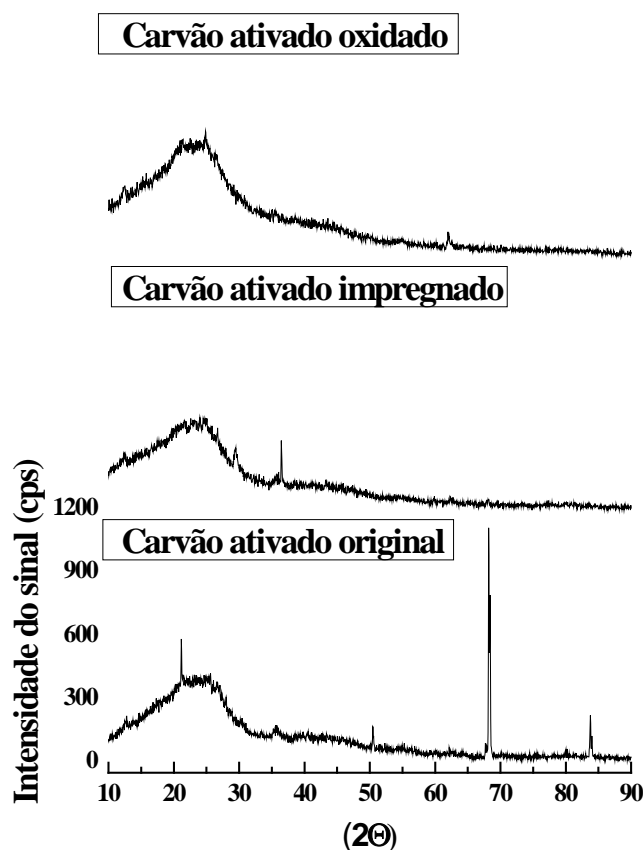


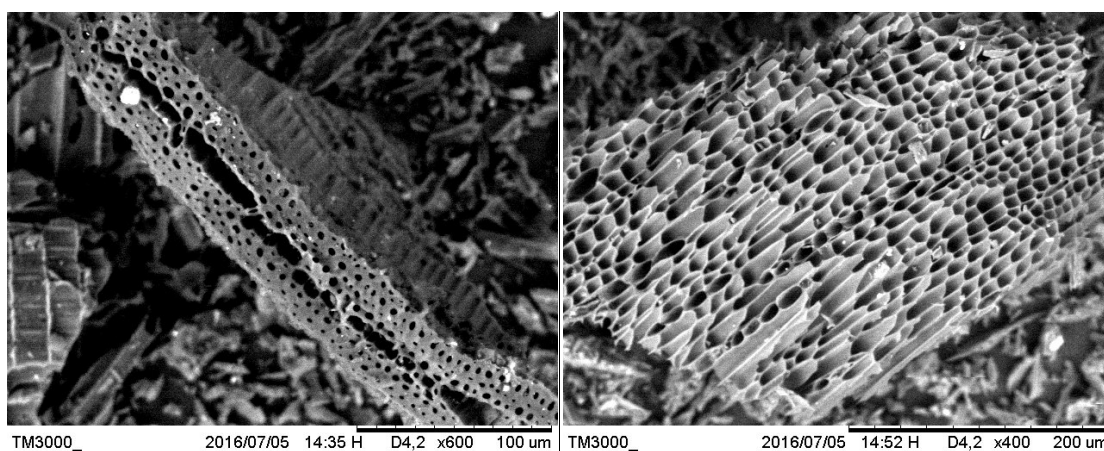
Figura 20 - Difratômetros de Raios X

Segundo Zhou e colaboradores (2009) após a oxidação com  $\text{HNO}_3$  ocorre uma remoção de parte das partículas presentes na superfície do adsorvente, aumentando a rugosidade da amostra e este fato, possivelmente contribui para a diminuição da

quantidade de material cristalino na amostra. Já Kim e Yie (2005) também não observaram uma mudança significativa nos difratogramas das amostras de carvão ativado modificado com  $\text{CuCl}_2$ , relatando que quaisquer padrões de DRX correspondente a compostos de cobre não são detectáveis em amostras com 20% do peso em cobre.

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

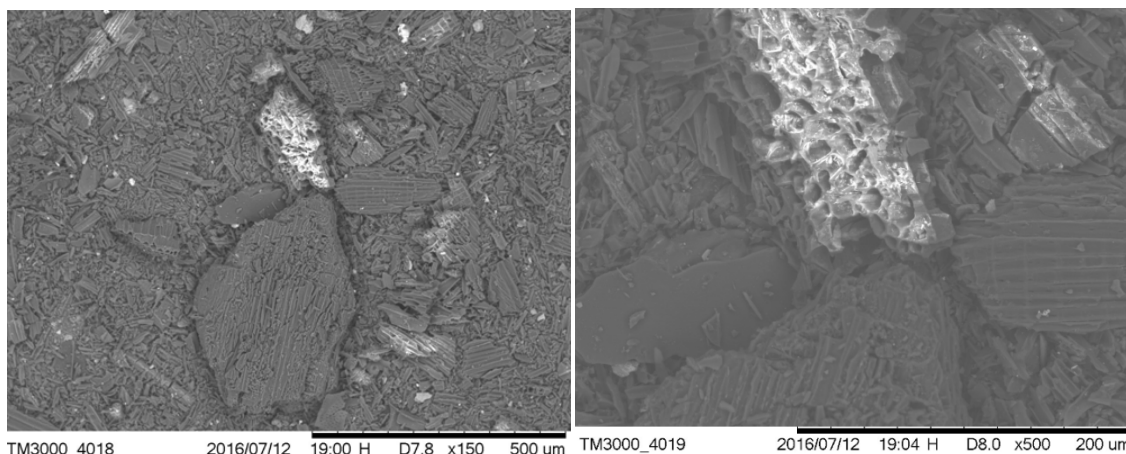
As análises de microscopia ótica de varredura foram realizadas no equipamento TM 3000, HITACHI, equipado com um filamento capilar de tungstênio. A Figura 21 apresenta as imagens geradas na análise da amostra de carvão ativado virgem.



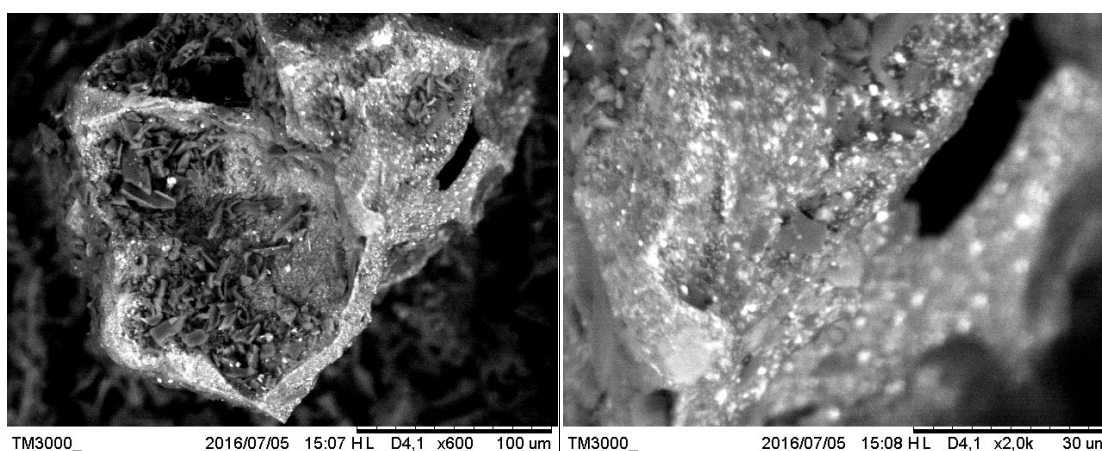
**Figura 21** - Micrografias do carvão ativado virgem (Aumentos de 600x e de 400x, respectivamente)

De acordo com as micrografias do CA-Virgem é possível observar canais e poros bem estruturados com uma grande diversidade de tamanhos. Essa morfologia encontrada é própria de materiais lignocelulósicos cujo precursor é a casca de coco. Segundo Marsh e Reinoso (2006) a maior resistência mecânica dos carvões ativados está relacionada com a maior dureza e alta densidade desses materiais, sendo estas características visíveis através da forma compacta da estrutura da casca do coco.

O princípio de funcionamento do MEV baseia-se na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, uma vez que a superfície do material não seja eletricamente condutiva, um acúmulo de elétrons em uma determinada região pode ocorrer (DEDAVID *et al.*, 2007). Como grupos ácidos e sais só conduzem eletricidade em meio aquoso, as partes claras presentes nas fotomicrografias apresentadas pelas Figuras 22 e 23, referentes ao carvão ativado oxidado com ácido nítrico e o impregnado com cloreto de ferro III, respectivamente, sugerem a presença dos grupos funcionais adicionados na superfície do adsorvente após a modificação.



**Figura 22** - Micrografias do carvão ativado oxidado com  $\text{HNO}_3$  (Aumentos de 150x e de 500x, respectivamente)



**Figura 23** - Micrografias do carvão ativado impregnado com  $\text{FeCl}_3$  (Aumentos de 600x e de 2,0 K, respectivamente)

Analisando as fotomicrografias (Figura 23) foi possível perceber o encobrimento de alguns pontos da superfície pelos cristais do sal de impregnação, sendo esta modificação desuniforme, corroborando com o resultado encontrado por Pereira (2011) após a impregnação com cobre. Além disso, observa-se que a modificação realizada no adsorvente ocorreu na superfície do mesmo, não sendo observada nenhuma obstrução dos canais ou poros do carvão ativado. Estas imagens complementam o resultado encontrado pela análise BET, na qual houve a redução da área superficial externa devido ao depósito dos grupos superficiais, sem a redução do diâmetro médio dos poros.

#### 4.3.3 Isotermas de adsorção de Nitrogênio (ASAP)

Através da análise textural BET foi possível observar como a adição de grupos ácidos na superfície do carvão afetou a área superficial, volume de poro e diâmetro médio dos poros dos adsorventes, como mostra a Tabela 11.

**Tabela 11** - Características superficiais dos adsorventes

Adsorvente	Área BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Área de microporo (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume de microporo (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio dos poros (Å)
CA-Virgem	149,88	108,76	0,050	23,89
CA-FeCl <sub>3</sub>	116,62	89,42	0,041	24,25
CA-HNO <sub>3</sub>	100,01	75,85	0,035	24,20

De acordo com a Tabela 11, observa-se que após os métodos de modificação a área superficial diminuiu, aumentando ligeiramente o diâmetro médio dos poros. A impregnação com FeCl<sub>3</sub> diminuiu cerca de 22 % da área superficial inicial, já para o adsorvente oxidado com ácido nítrico este decréscimo foi mais expressivo, cerca de 33 % em relação a área superficial do carvão ativado virgem. Diversos autores corroboram com esses resultados, Cui e Turn (2009) obtiveram um decréscimo de 30 % da área superficial após a mesma modificação realizada neste trabalho com FeCl<sub>3</sub>. Kim e Yie (2004) observaram que quanto maior a quantidade de cobre na solução de impregnação, menores áreas superficiais os adsorventes adquiriam. Já Lee e colaboradores (2009) e Zhou e colaboradores (2009) também encontraram uma menor área superficial após a modificação com ácido nítrico.

Apesar de todos os pesquisadores encontrarem o mesmo comportamento após as modificações, os motivos para que isso ocorra ainda são divergentes. Segundo Zhou e colaboradores (2009) e Yu e colaboradores (2008) a redução da área superficial ocorre devido à destruição parcial da estrutura dos poros pela oxidação. Já a maioria dos autores afirma que este comportamento deve-se à geração de grupos funcionais na superfície do adsorvente (CUI e TURN, 2009; KIM e YIE, 2004; LEE et al., 2009; QIU et al., 2014).

Outro comportamento a ser analisado é a obstrução ou não dos poros após as modificações. De acordo com Park e Jang (2003), esta obstrução não ocorre na impregnação com metais, visto que o diâmetro médio do adsorvente modificado não diminuiu em relação ao carvão ativado virgem. Outros autores confirmam este resultado, complementando que nos métodos de oxidação pode ocorrer ou não uma obstrução ou bloqueio parcial dos poros do carvão original devido ao grande número de grupos ácidos na superfície, principalmente, o ácido carboxílico, anidridos, lactonas e grupos fenóis (CUI *et al*, 2008; PEREIRA, 2011).

De acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), todos os adsorventes analisados constituem uma estrutura mesoporosa (2-50 nm), e esta característica é importante na adsorção física dos compostos sulfurados, visto que o tamanho dos poros deve ser da mesma ordem de grandeza que as moléculas do adsorvato para que ocorra a adsorção.

#### 4.4 Quantificação dos grupos superficiais ácidos e básicos

Para determinar as quantidades de grupos ácidos e básicos antes e depois das modificações foi utilizada a metodologia proposta por Boehm (2002). Os resultados da quantificação dos grupos básicos e ácidos presentes na superfície das amostras de carvão ativado virgem e modificados são apresentados na Tabela 12:

**Tabela 12** - Grupos superficiais ácidos e básicos

Adsorventes	Grupos Básicos (mEq.g <sup>-1</sup> )		Grupos Ácidos (mEq.g <sup>-1</sup> )	
	Média	DPR %	Média	DPR %
Carvão Ativado Virgem	0,42	0,18	0,23	0,33
Oxidado com HNO <sub>3</sub> 1 mol.L <sup>-1</sup>	0,27	0,11	1,02	0,03
Impregnado com FeCl <sub>3</sub> 0,1 N	0,31	0,05	1,12	0,01

DPR - Desvio Padrão Relativo

De acordo com a Tabela 12 observa-se que após ambas as modificações os grupos básicos superficiais das amostras em relação à amostra de carvão ativado virgem diminuiriam significativamente, esta redução foi de 64% para a amostra de carvão oxidada e 74% para o carvão impregnado. Já a quantidade de sítios ácidos superficiais aumentou 344% após a oxidação e aproximadamente 387% para a amostra impregnada. Segundo Zhou e colaboradores (2009) o aumento da acidez das amostras modificadas pode ser justificado pela criação de novos sítios ácidos na superfície, como pela remoção dos compostos inorgânicos básicos antes presentes na amostra de carvão ativado.

#### 4.5 Quantificação do ferro impregnado por espectrometria de absorção atômica

Após a digestão ácida dos carvões ativados virgem e impregnado com cloreto de ferro III, as soluções resultantes foram analisadas em um espectrômetro de absorção atômica modelo SPECTRAA 55B, marca Varian, sendo os valores encontrados de 19,1 miligramas de Fe por grama de carvão ativado virgem e 457,7 mg/g no carvão ativado impregnado. A diferença de concentração antes e depois da modificação corresponde à quantidade de ferro depositada ao carvão ativado. Logo, confirmamos a impregnação do carvão ativado com ferro, uma vez que na amostra não modificada a quantidade de ferro presente na sua estrutura é bem inferior a quantidade de ferro após a modificação.

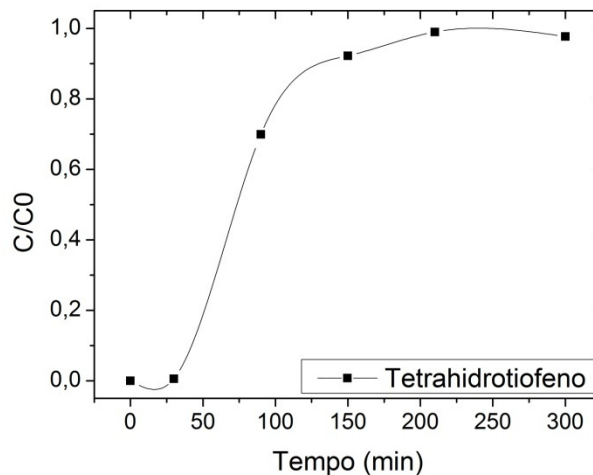
#### 4.6 Curvas de ruptura para os compostos sulfurados

##### 4.6.1 Cálculo da capacidade adsorptiva para o enxofre através da curva de ruptura

Uma vez que a concentração inicial para cada composto sulfurado na amostra de gás natural é conhecida e a vazão é mantida constante ao longo de todo tempo de experimento, a quantidade de cada substância adsorvida é obtida pela integral da área entre a ordenada e a curva de *breakthrough* (AKSU *et al.*, 2007). Com isso, a capacidade de adsorção por grama de adsorvente pode ser calculada dividindo-se a quantidade total de adsorbato removido pela massa total de adsorvente na coluna.

Para exemplificar, é apresentado em seguida o cálculo para a curva de ruptura para o Tetrahidrotiofeno (Figura 24), utilizando um leito com 10 cm de comprimento e 6,7 mL de volume interno. O tempo de saturação foi de 300 minutos e a massa de carvão no leito de aproximadamente 30 mg.





**Figura 24** - Curva de *breakthrough* para o Tetrahidrotiofeno no carvão virgem

Utilizando o software OriginPro 8.5, obteve-se a área abaixo da curva. De acordo com a Equação 7 apresentada na seção 2.4.3, temos:

$$q_{sat} = \frac{138 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{0,03} \left[ \int_0^{300} 1 dt - \int_0^{300} \frac{C}{C_0} dt \right]$$

$$q_{sat} = \frac{138 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{0,03} [300 - 204,3]$$

$$q_{sat} = 2,022 \frac{mg_{THT}}{g_{CA}}$$

Os experimentos foram realizados em triplicata para cada adsorvente e de forma análoga a exemplificada acima as capacidades de adsorção para cada composto sulfurado presente na amostra de gás natural foram determinadas. Na Tabela 13 abaixo são apresentadas as capacidades de adsorção para os respectivos compostos de enxofre em todos os adsorventes utilizados nesse trabalho e os desvios padrões relativos entre as curvas.

Todas as curvas de rupturas foram realizadas em um tempo de 5 horas, onde três compostos, etilmercaptana, dimetilsulfeto e metiletilsulfeto não atingiram o ponto de saturação em nenhum adsorvente utilizado.

Os maiores desvios padrões relativos ocorreram devido às baixas concentrações dos compostos sulfurados presente na amostra de gás natural, dificultando a quantificação dos mesmos. Além disso, o detector utilizado foi o FID não sendo o detector mais indicado para a quantificação de compostos de enxofre.

**Tabela 13** - Capacidade de adsorção para os sete compostos sulfurados

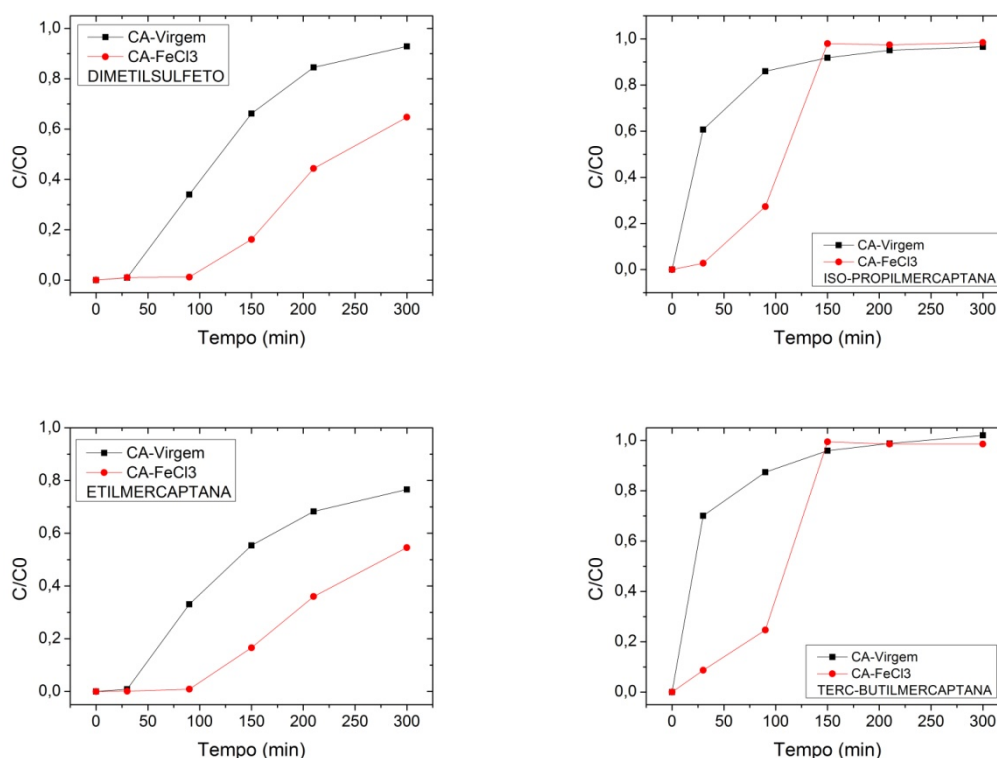
Solutos	Carvão Ativado Virgem		Carvão Ativado Impregnado		Carvão Ativado Oxidado	
	q (mg/g)	DPR* %	q (mg/g)	DPR* %	q (mg/g)	DPR* %
EM	> 0,337	3,756	> 0,455	4,981	> 0,429	1,883
DMS	> 1,385	9,188	> 2,059	4,892	> 1,757	3,045
IPM	0,647	7,954	1,188	6,929	0,907	6,516
TBM	0,785	7,537	1,841	7,519	0,981	5,253
MES	> 1,011	4,435	> 1,986	7,395	> 1,711	4,864
SBM	0,979	4,204	1,348	7,071	1,027	4,435
THT	2,022	6,391	3,622	7,242	3,003	1,468

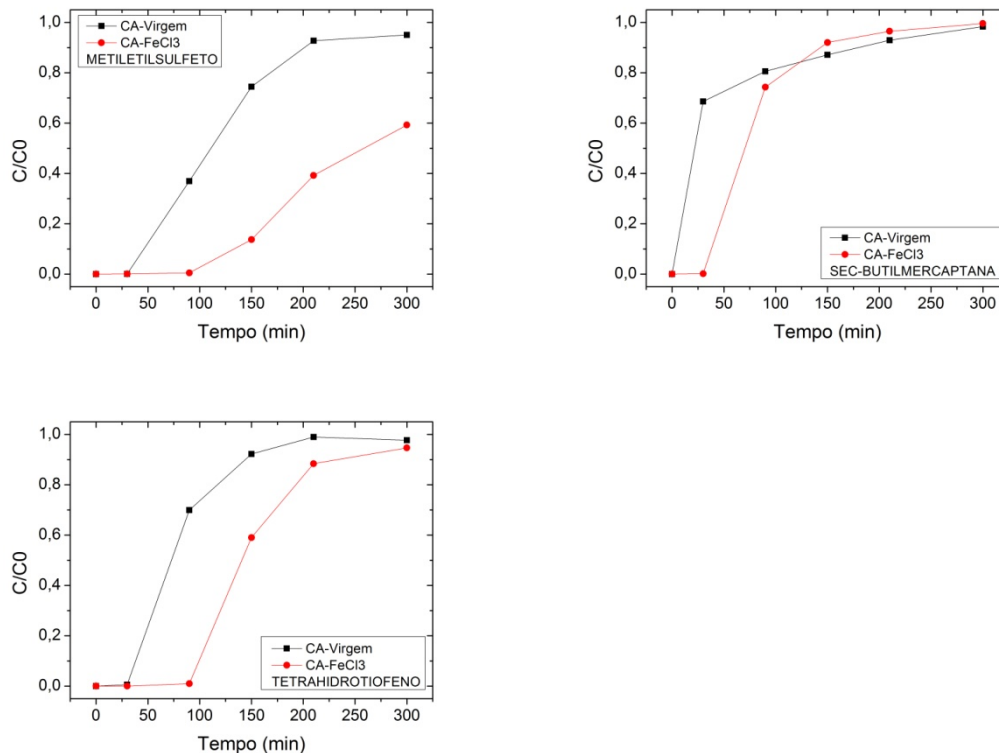
\*DPR - Desvio Padrão Relativo

EM - Etilmercaptana, DMS - Dimetilsulfeto, IPM - Isopropilmercaptana, TBM -Terc-butilmercaptana, MES - Metiletilsulfeto, SBM - Sec-butilmercaptana e THT - Tetrahidrotiofeno

#### 4.6.2 Comparação entre as capacidades de adsorção do carvão ativado virgem e o impregnado com cloreto de ferro III

As curvas de rupturas do carvão ativado virgem (CA-Virgem), ausente de qualquer modificação, e do carvão ativado modificado com FeCl<sub>3</sub> (CA-FeCl<sub>3</sub>) para os sete compostos sulfurados presentes na amostra de gás natural são apresentadas na Figura 25, abaixo.





**Figura 25** - Curvas de *breakthrough* para os sete compostos sulfurados presente no gás natural sintético no carvão virgem e impregnado com  $\text{FeCl}_3$

Na Figura 25 é possível observar que após a modificação do carvão ativado o *breakpoint* ou ponto de ruptura deslocou-se para a direita, ou seja, precisou-se de um maior tempo para que uma quantidade específica do afluente fosse detectada na saída do leito (GUO *et al.*, 2006; CUI *et al.*, 2008). Consequentemente, as capacidades de adsorção no carvão ativado impregnado (CA- $\text{FeCl}_3$ ) aumentaram para todos os compostos sulfurados presentes no gás natural sintético, obtendo um aumento de até 57% como pode ser observado na Tabela 14.

**Tabela 14** - Aumentos obtidos nas capacidades de adsorção (mg/g) do carvão ativado impregnado em relação ao virgem

Adsorventes	Compostos sulfurados							Total
	EM	DMS	IPM	TBM	MES	SBM	THT	
CA-Virgem	0,33	1,38	0,64	0,78	1,01	0,97	2,02	7,16
CA- $\text{FeCl}_3$	0,45	2,05	1,18	1,84	1,98	1,34	3,62	12,50
Aumento %	25,95	32,75	45,59	57,34	49,12	27,34	44,17	42,67

EM - Etilmercaptana, DMS - Dimetilsulfeto, IPM - Isopropilmercaptana, TBM -Terc-butilmercaptana, MES - Metiletilsulfeto, SBM - Sec-butilmercaptana e THT - Tetrahidrotiofeno

Diferentes pontos de ruptura mostram que a superfície do carvão tem uma afinidade diferente para cada composto de enxofre. A seletividade de adsorção tem uma relação direta com as características químicas das superfícies dos adsorventes e as estruturas químicas dos compostos de enxofre. Nota-se que temos compostos com um grupo tio-éter nas suas estruturas e outros com um grupo polar, tiol (-SH). Este grupo polar possui dois pares de elétrons solitários ao redor do átomo de enxofre (S) que

podem ser atacados por um eletrófilo. Logo, percebe-se na Tabela 14 que os compostos terc-butilmercaptana e isopropilmercaptana obtiveram os maiores aumentos da capacidade de adsorção após a modificação corroborando com os resultados de diversos autores como, BASHKOVA *et al.*, 2005; ZHAO *et al.*, 2009; KIM e YIE, 2005; TAMAI *et al.*, 2006, que afirmam que a presença de grupos funcionais na superfície do carvão ativado pode oxidar as mercaptanas para dissulfetos, e a presença de íons de metais, tais como o ferro, são responsáveis por catalisar a oxidação desses compostos.

A impregnação com  $\text{FeCl}_3$  gerou um acréscimo no tempo de ruptura, conseqüentemente um aumento nas massas adsorvidas pelo adsorvente para todos os compostos sulfurados, apesar de um decréscimo de aproximadamente 22% da área superficial do mesmo (dados mostrados na Tabela 11). Observa-se que a modificação realizada na superfície do adsorvente não alterou significativamente o volume e o diâmetro de poros do mesmo, logo, se pode afirmar que o fator significativo na melhoria dos resultados da capacidade de adsorção deve-se as novas propriedades químicas produzidas pela adição do  $\text{FeCl}_3$ , em vez de alterações nas propriedades físicas, como a área de superfície.

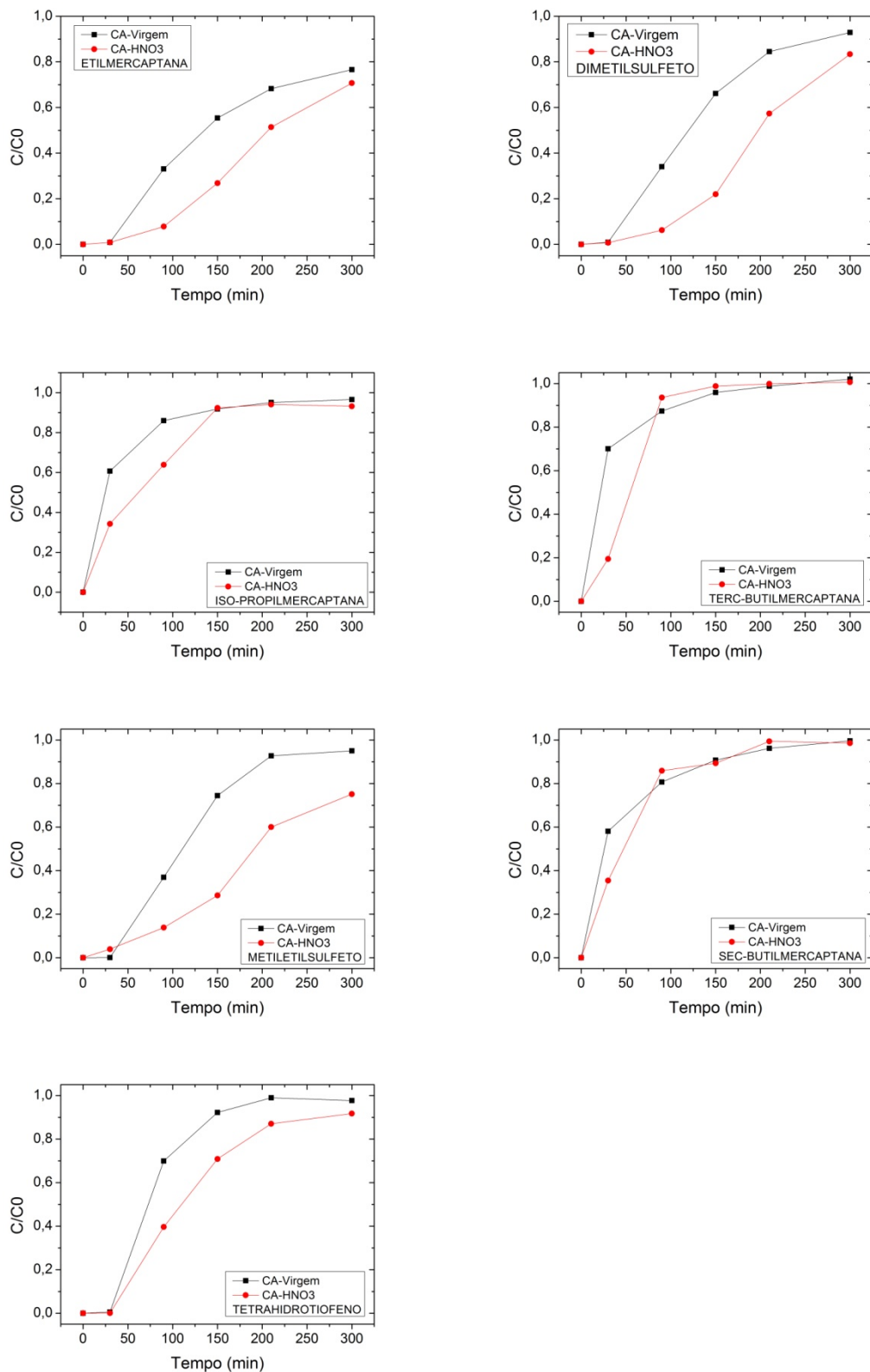
Cui e Turn (2009) comprovaram a formação de novos sítios ativos após a modificação com ferro, onde comparando os resultados da análise de TPD (Temperatura Programada de Dessorção) para o carvão ativado virgem e o impregnado com cloreto de ferro III observaram um segundo pico de libertação do DMS para o CA- $\text{FeCl}_3$  em uma temperatura mais elevada. Este segundo pico de DMS foi apenas observado para o CA- $\text{FeCl}_3$  indicando que  $\text{FeCl}_3$  fornece novos sítios de adsorção na superfície do carvão modificado.

Katoh e colaboradores (1995), estudaram os mecanismos de oxidação de três compostos de enxofre, sulfeto de hidrogênio, metilmercaptana e dimetilsulfeto, sobre carvão ativado contendo vestígios de ferro à temperatura ambiente. Mais uma vez foi comprovada a oxidação completa do sulfeto de hidrogênio a ácido sulfúrico, bem como a formação do dimetil disulfeto a partir do metilmercaptana.

No presente estudo, no entanto, não foi possível detectar os produtos da oxidação no efluente visto que na etapa de dessorção a grande massa de  $\text{CO}_2$  no estado supercrítico diluiu os compostos sulfurados, ou seja, a grande relação entre as massas do solvente e do soluto contribuíram de forma negativa na etapa de quantificação, de forma que as concentrações dos compostos sulfurados no efluente ficaram abaixo do limite de detecção do detector FID. Porém, trabalhos na literatura como os citados, são fontes suficientes para concluirmos que o aumento da capacidade de adsorção após a modificação, principalmente das mercaptanas, deve-se a presença de metal sobre o carvão devido à impregnação com uma solução do mesmo, conduzindo a formação de novos sítios de adsorção/oxidação dos compostos de enxofre em produtos que apresentam maiores afinidades com o carvão do que os compostos originais.

#### **4.6.3 Comparação entre as capacidades de adsorção do carvão ativado virgem e o oxidado com ácido nítrico**

As curvas de rupturas do carvão ativado virgem (CA-virgem), ausente de qualquer modificação, e do carvão ativado modificado com  $\text{HNO}_3$  (CA- $\text{HNO}_3$ ) para os setes compostos sulfurados presentes na amostra de gás natural são apresentadas na Figura 26 abaixo.



**Figura 26** - Curvas de breakthrough para os sete compostos sulfurados presente no gás natural sintético no carvão virgem e oxidado com  $\text{HNO}_3$

Observa-se na Figura 26 que diferentemente da modificação por impregnação com cloreto de ferro III, o ponto de ruptura do CA-HNO<sub>3</sub> em relação ao CA-Virgem

ocorreram ao mesmo tempo, porém a quantidade de massa adsorvida neste ponto foi maior no CA-HNO<sub>3</sub>, pois uma menor massa foi detectada na saída do leito no mesmo instante. Logo, a curva de *breakthrough* para o CA-HNO<sub>3</sub> ficou deslocada para baixo em relação à curva de ruptura do CA-Virgem, indicando uma maior capacidade de adsorção visto que será necessário um maior tempo até a saturação.

A oxidação com HNO<sub>3</sub> aumentou a capacidade de adsorção para todos os compostos sulfurados presentes no gás natural sintético, obtendo um aumento de aproximadamente 40% em relação ao CA-Virgem para o metiletilsulfeto. As porcentagens de aumento da capacidade de adsorção do CA-HNO<sub>3</sub> em relação ao CA-Virgem para todos os compostos sulfurados podem ser observado na Tabela 15.

**Tabela 15** - Aumentos obtidos nas capacidades de adsorção (mg/g) do carvão ativado oxidado em relação ao virgem

Adsorventes	Compostos Sulfurados							
	EM	DMS	IPM	TBM	MES	SBM	THT	Total
CA-Virgem	0,33	1,38	0,64	0,78	1,01	0,97	3,00	8,14
CA- HNO <sub>3</sub>	0,42	1,75	0,90	0,98	1,71	1,02	3,62	10,43
Aumento %	21,48	21,14	28,68	19,88	40,91	4,60	17,09	21,90

EM - Etilmercaptana, DMS - Dimetilsulfeto, IPM - Isopropilmercaptana, TBM -Terc-butilmercaptana, MES - Metiletilsulfeto, SBM - Sec-butilmercaptana e THT - Tetrahidrotiofeno

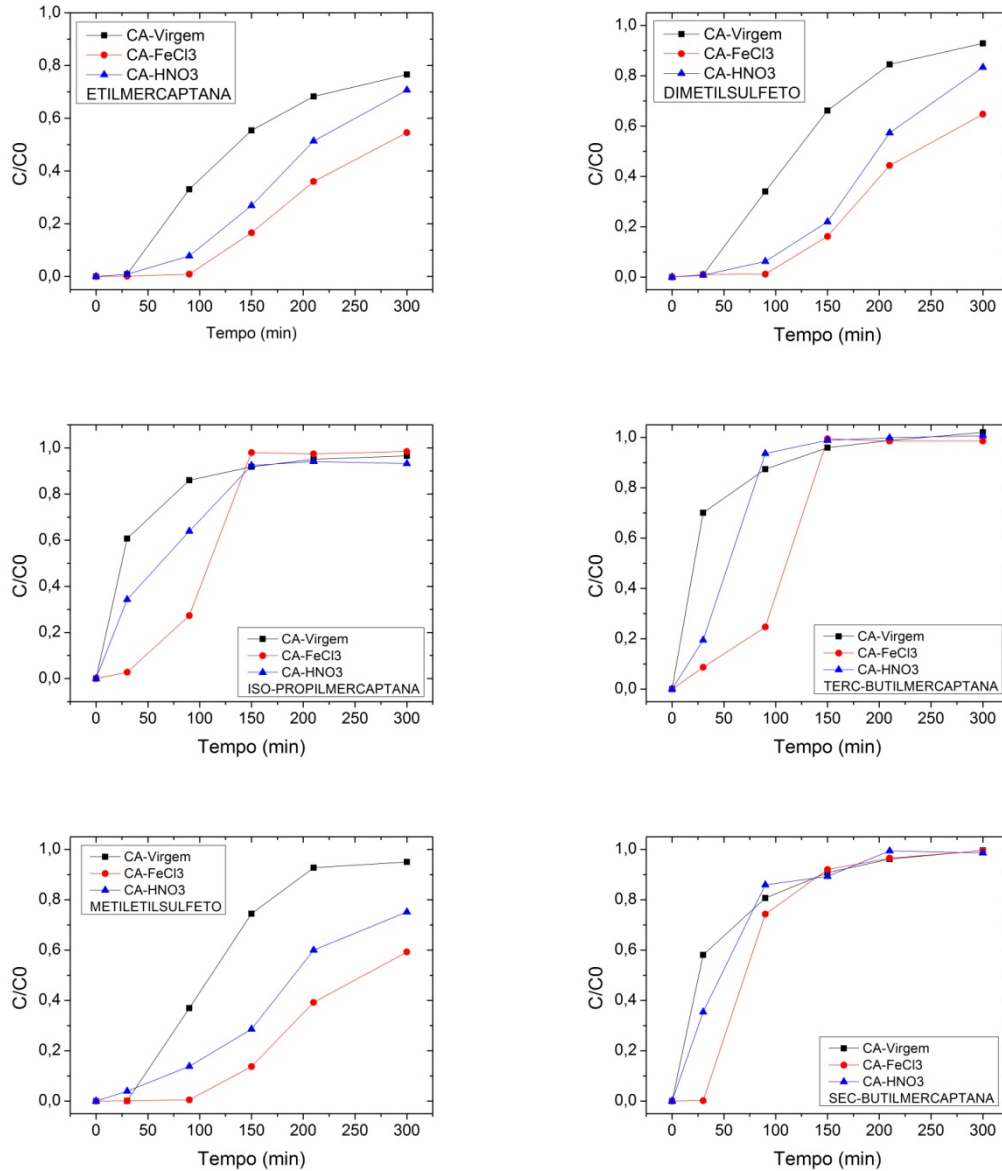
Segundo Cui e colaboradores (2008) as modificações utilizando ácido nítrico como agente oxidante produz um grande número de grupos ácidos na superfície do carvão ativado, principalmente, o ácido carboxílico, anidridos, lactonas e grupos fenóis. Zhou e colaboradores (2009), Cui e Turn (2009), Boulinguez e Cloirec (2010) e Fallah e colaboradores (2014) também observaram um aumento da capacidade de adsorção para diferentes compostos sulfurados, porém ambos concordam que diferentes fatores podem estar relacionados com a diferente seletividade da superfície do carvão modificado, como: a diferença das concentrações na alimentação e as estruturas químicas dos compostos de enxofre, diferenças físicas nos tamanhos e distribuições dos poros dos adsorventes, e as características químicas das superfícies dos adsorventes, sendo necessário um estudo mais profundo para determinar qual característica tem maior influência na adsorção desses compostos.

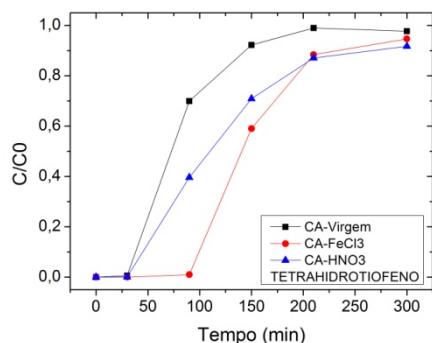
Segundo Zhou e colaboradores (2009) o fator seletividade depende da distribuição e quantidade dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, onde alguns grupos contendo oxigênio podem ter maior seletividade para determinados compostos do que outros. Já Fallah e colaboradores (2014) afirmam que a diferença na adsorção de compostos tiofênicos pode estar relacionada com a diferença de basicidade, polaridade e tamanho dessas moléculas.

Zhou e colaboradores (2009) confirmam o aumento da capacidade de adsorção para o adsorvente modificado com HNO<sub>3</sub>, porém os autores ressaltam que ocorreu um aumento da área superficial e no volume de mesoporos e microporos, não podendo atribuir este resultado somente ao aumento dos grupos ácidos funcionais presentes na superfície, o mesmo não ocorreu neste trabalho, visto que houve um decréscimo da área superficial de aproximadamente 33%. Já Yu e colaboradores (2008) relataram que a modificação do carvão ativado com HNO<sub>3</sub> melhora o desempenho de adsorção do tiofeno, mas diminuiu a adsorção para a remoção do DBT. Uma justificativa para este fato é que o acréscimo demasiado de grupos funcionais polares na superfície, grupos hidrofílicos, dificulta a adsorção de compostos de enxofre orgânicos.

#### 4.6.4 Capacidades de adsorção do carvão ativado virgem e ambos os adsorventes modificados

As curvas de rupturas para todos os adsorventes, carvão ativado virgem (CA-virgem), carvão ativado modificado com  $\text{HNO}_3$  (CA- $\text{HNO}_3$ ) e carvão ativado impregnado com  $\text{FeCl}_3$  (CA- $\text{FeCl}_3$ ) para os sete compostos sulfurados presentes na amostra de gás natural são apresentadas na Figura 27 abaixo.





**Figura 27** - Curvas de breakthrough para os sete compostos sulfurados presente no gás natural sintético em todos os adsorventes

Ambas as modificações realizadas no carvão ativado, por impregnação e oxidação, melhoraram as capacidades de adsorção para todos os compostos sulfurados quando comparado ao adsorvente sem modificação. O carvão ativado modificado com cloreto de ferro III apresentou a maior capacidade de adsorção de enxofre total do que o carvão ativado oxidado com ácido nítrico. A Tabela 16 abaixo apresenta as capacidades de adsorção para todos os adsorventes testados.

**Tabela 16** - Capacidades de adsorção (mg/g) para os sete compostos sulfurados presentes no gás natural sintético em todos os adsorventes

Adsorventes	Compostos Sulfurados						
	EM	DMS	IPM	TBM	MES	SBM	THT
Carvão Ativado Virgem	> 0,34	> 1,39	0,65	0,79	> 1,01	0,98	2,02
Carvão Ativado FeCl <sub>3</sub>	> 0,46	> 2,06	1,19	1,84	> 1,99	1,35	3,62
Carvão Ativado HNO <sub>3</sub>	> 0,43	> 1,76	0,91	0,98	> 1,71	1,03	3,01

EM - Etilmercaptana, DMS - Dimetilsulfeto, IPM - Isopropilmercaptana, TBM -Terc-butilmercaptana, MES - Metiletilsulfeto, SBM - Sec-butilmercaptana e THT - Tetrahidrotiofeno

Observa-se que apesar das diferentes massas adsorvidas de cada composto de enxofre nos distintos adsorventes, as capacidades de adsorção aumentaram na seguinte ordem: EM < IPM < TBM < SBM < MES < DMS < THT para praticamente todos os adsorventes, somente no CA-FeCl<sub>3</sub> o TBM adsorveu mais do que o SBM, porém ambos os compostos apresentam o mesmo peso molecular.

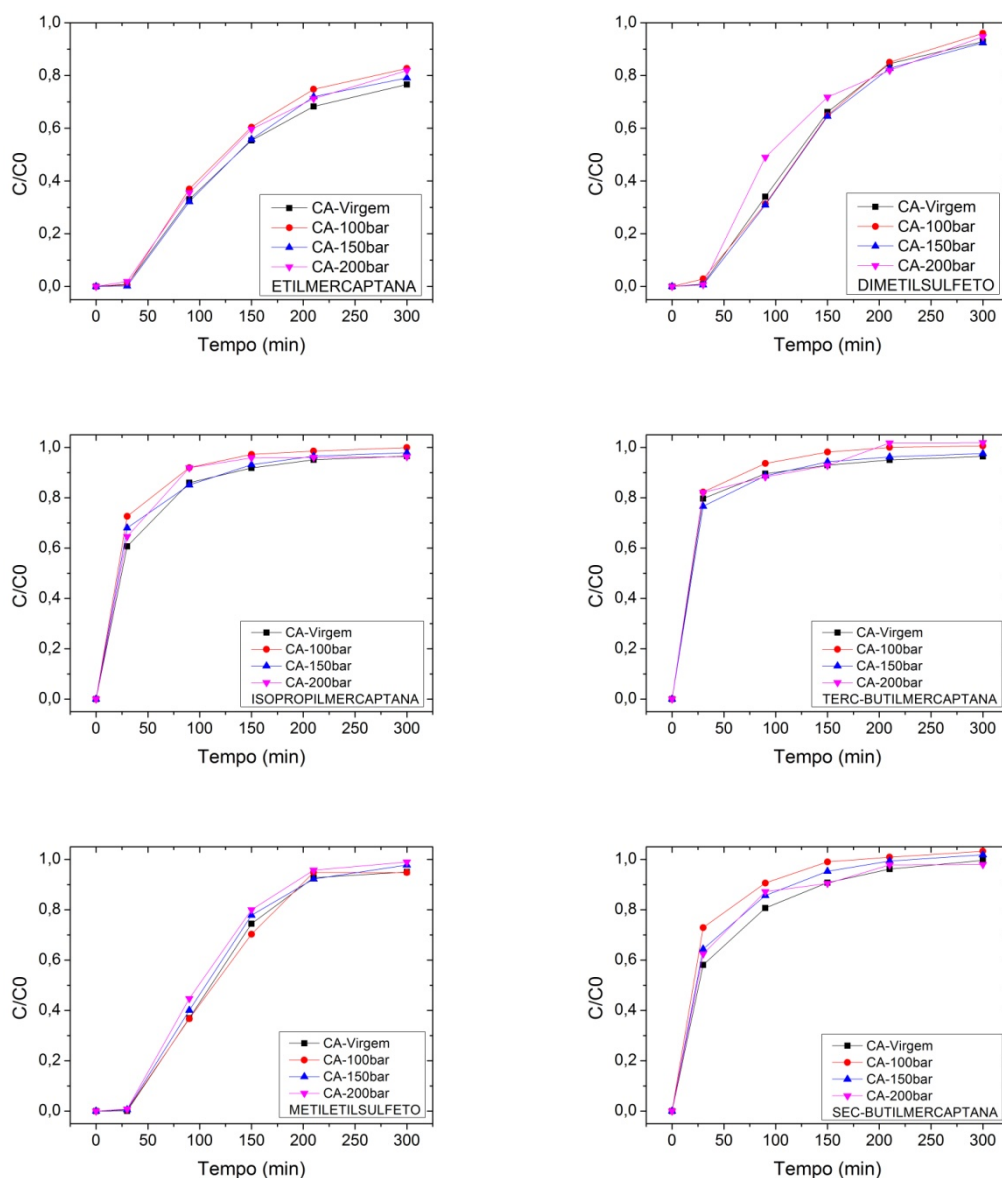
Percebe-se que a adsorção ocorreu preferencialmente para os sulfetos e em seguida para as mercaptanas de acordo com o peso molecular dos compostos. Segundo Srivastava e colaboradores (2009) o carvão ativado adsorve mais facilmente compostos com maiores pesos moleculares. Outro fato, é que os grupos superficiais presentes no carvão ativado são responsáveis por oxidar os compostos de enxofre a sulfóxidos ou sulfonas pela adição de um ou dois átomos de oxigênio ao enxofre, respectivamente. Estes compostos formados são mais facilmente adsorvidos, devido aos seus maiores pesos moleculares e polaridades (ALI *et al.*, 2009). Logo, os sulfetos são oxidados mais rapidamente aos sulfóxidos e posteriormente as sulfonas quando comparado as mercaptanas, visto que primeiramente elas deverão ser oxidadas aos sulfetos e/ou dissulfetos.

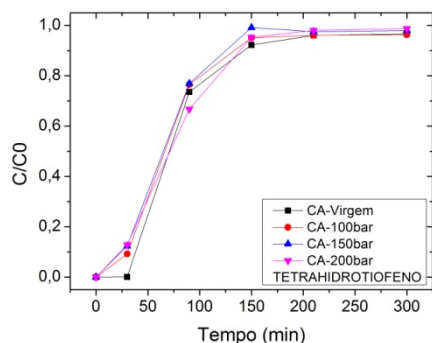


## 4.7 Regeneração dos adsorventes utilizando dióxido de carbono supercrítico

A etapa de dessorção tem como objetivo principal restaurar a capacidade de adsorção do adsorvente utilizado, recuperando os solutos anteriormente adsorvidos. Contudo, os novos sítios ativos gerados na superfície do carvão ativado modificado melhoraram significativamente a capacidade de adsorção dos compostos sulfurados presentes na amostra de gás natural, porém, a regeneração térmica danifica os sítios ativos recém-criados devido as suas propriedades térmicas instáveis (BOULINGUIEZ e LE CLOIREC, 2010; CUI e TURN, 2009). Desse modo, a dessorção utilizando CO<sub>2</sub> no estado supercrítico foi considerada como uma opção para a regeneração do adsorvente estudado nesse trabalho.

A Figura 28 mostra o comportamento da curva de ruptura para todos os compostos sulfurados no CA-*virgem* após a regeneração utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico nas condições de 100 bar, 150 bar e 200 bar, todos a 60 °C (amostras identificadas como CA-100bar, CA-150bar e CA-200bar).





**Figura 28** - Curvas de rupturas para todos os compostos sulfurados no CA-virgem após a regeneração utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico

Comparado às curvas de rupturas da amostra CA-Virgem, adsorvente antes da regeneração, com os comportamentos das curvas de *breakthrough* após a dessorção do carvão ativado virgem nas diferentes condições de pressão, observa-se que para a maioria dos compostos as quatro curvas são semelhantes. Isto indica que a dessorção utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico não influenciou negativamente a capacidade de adsorção do CA-Virgem e foi eficiente na recuperação dos compostos adsorvidos em todas as condições de regeneração estudada. As porcentagens de regeneração são apresentadas na Tabela 17.

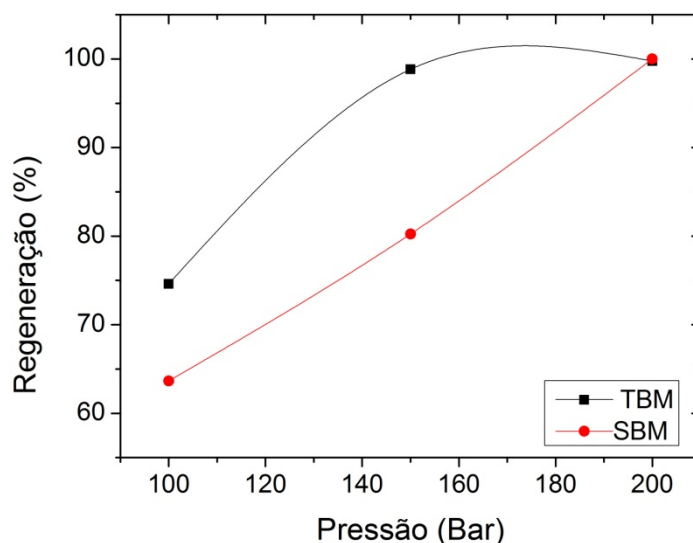
**Tabela 17** - Porcentagens de regeneração para o carvão ativado virgem

Pressões (Bar)	Compostos Sulfurados						
	EM	DMS	IPM	TBM	MES	SBM	THT
100	92,0	99,9	68,1	74,6	100,0	63,6	74,8
150	89,2	99,2	75,3	98,8	99,7	80,2	79,9
200	94,7	98,7	81,0	99,7	100,0	100,0	96,8

EM - Etilmercaptana, DMS - Dimetilsulfeto, IPM - Isopropilmercaptana, TBM -Terc-butilmercaptana, MES - Metiletilsulfeto, SBM - Sec-butilmercaptana e THT - Tetrahidrotiofeno

De acordo com as porcentagens de regeneração apresentada na Tabela 17, fica claro que para os compostos com pontos de ebulição abaixo de 60 °C (etilmercaptana e dimetilsulfeto) o CO<sub>2</sub> supercrítico na condição de 100 bar, densidade igual a 0,2690 g/mL, foi suficiente para dessorver ambos os compostos completamente, não havendo aumento significativo com o acréscimo da pressão, conseqüentemente, aumento da densidade. Já para o isopropilmercaptana e o metiletilsulfeto, ambos com temperaturas de ebulição de 68 °C e 67°C, respectivamente, observa-se que a regeneração em todas as condições de pressão para o metiletilsulfeto mostrou-se superior a regeneração do isopropilmercaptana, este fato pode ser explicado em relação à solubilidade dos compostos em relação ao solvente. Uma vez que o CO<sub>2</sub> supercrítico dissolve preferencialmente compostos apolares, podemos afirmar que o metiletilsulfeto por ter um grupo tio-éter na sua estrutura é ligeiramente mais apolar quando comparado com o isopropilmercaptana, logo, possui uma maior afinidade com o solvente alcançando maiores regenerações.

A Figura 29 abaixo esboça o comportamento do aumento da pressão em relação à capacidade de regeneração para o terc-butilmercaptana e o sec-butilmercaptana.

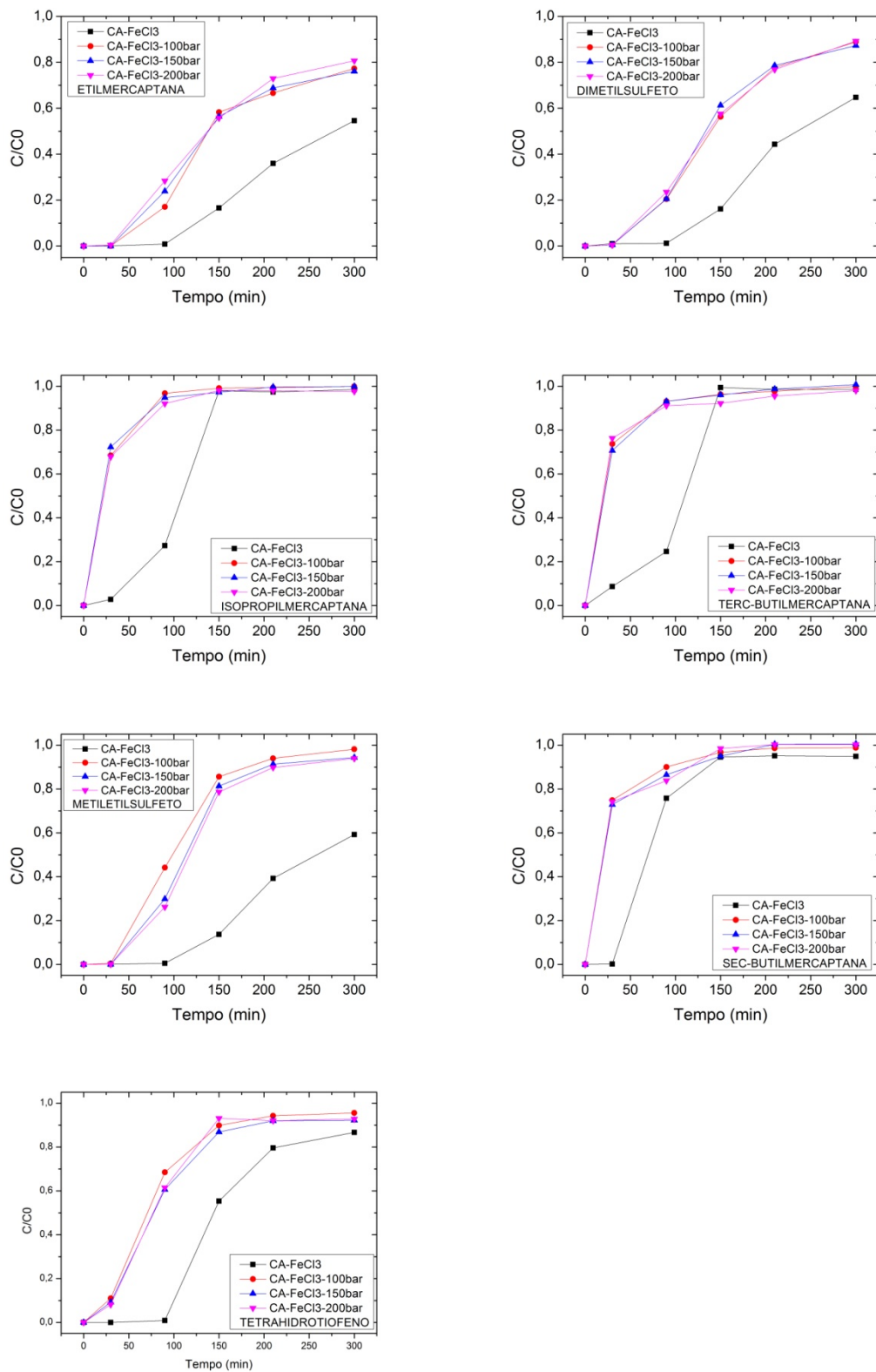


**Figura 29** - Relação do aumento da pressão com a capacidade de regeneração

A Figura 29 mostra a dependência da pressão no comportamento de dessorção para o terc-butilmercaptana e o sec-butilmercaptana a partir do carvão ativado virgem em  $scCO_2$  a 333 K. A taxa de dessorção de ambos componentes aumentou com o acréscimo da pressão, este comportamento pode ser atribuído ao aumento da densidade do  $scCO_2$  a medida que a pressão aumenta a uma temperatura constante. Logo, quanto maior for a densidade do fluido supercrítico, maior será o seu poder de solvência, ou seja, a grande massa de  $CO_2$  presente em um volume reduzido induz a um aumento da partição dos compostos sulfurados a partir da fase adsorvida para a fase supercrítica, este comportamento também pode ser observado para o isopropilmercaptana e o tetrahidrotiofeno. Alguns autores também observaram esta tendência, Takahashi e colaboradores (2016) atribuíram a dependência da pressão no comportamento de dessorção ao aumento da força motriz de dessorção dos compostos voláteis (VOC). Outros autores como, Tan e Lee (2008), Coelho e colaboradores (2001), Cavalcante e colaboradores (2005) e Carneiro e colaboradores (2004) concordam que a maior capacidade de dessorção relacionada ao aumento da pressão baseia-se em termos de densidade do  $CO_2$ .

Portanto, a densidade do  $CO_2$  pode ser um fator dominante no comportamento de dessorção dos compostos sulfurados a partir do carvão ativado, em condições supercríticas. Porém, não podemos esquecer a forte influência da afinidade desses compostos com o adsorvente e suas volatilidades no comportamento de dessorção das espécies de enxofre.

Do mesmo modo, o comportamento das curvas de *breakthrough* para o adsorvente CA- $FeCl_3$  e as amostras regeneradas (CA- $FeCl_3$ -100bar, CA- $FeCl_3$ -150bar e CA- $FeCl_3$ -200bar) são mostrados na Figura 30.



**Figura 30** - Curvas de *breakthrough* para o adsorvente CA-FeCl<sub>3</sub> e as amostras regeneradas

Diferentemente do comportamento das curvas de rupturas após a dessorção para o carvão ativado virgem, as curvas de *breakthrough* para o carvão ativado impregnado com cloreto de ferro III nas diferentes condições de dessorção exibem um ponto de

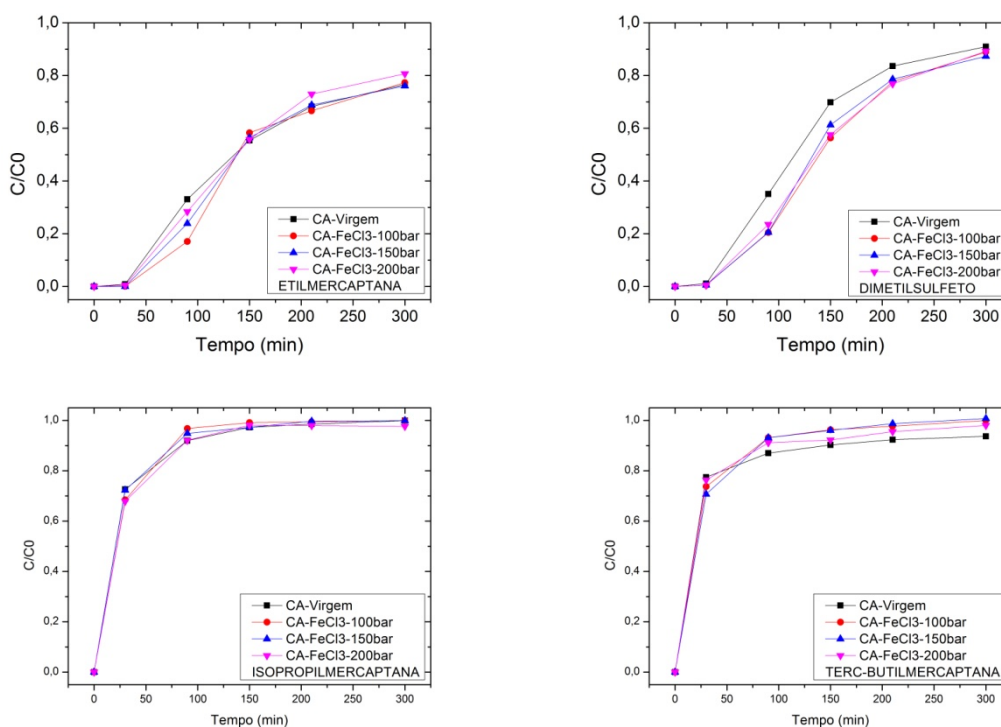
ruptura mais curto do que o original CA-FeCl<sub>3</sub>. Isto indica que a dessorção utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico não foi capaz de regenerar completamente o adsorvente para todos os compostos sulfurados adsorvidos. Este resultado está representado na Tabela 18 de acordo com as porcentagens de regeneração.

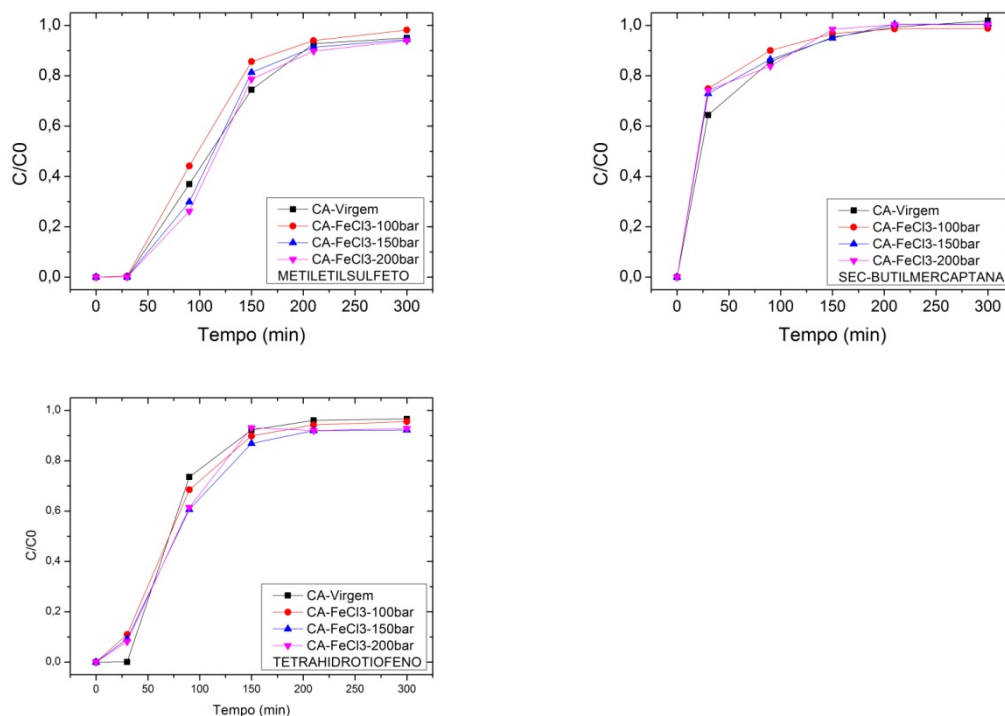
**Tabela 18 - Porcentagens de regeneração para o carvão ativado impregnado**

Pressões (Bar)	Compostos Sulfurados						
	EM	DMS	IPM	TBM	MES	SBM	THT
100	72,7	77,1	30,4	31,6	45,9	54,1	58,9
150	72,7	74,9	33,3	34,2	53,1	55,5	58,9
200	71,2	77,8	36,7	38,2	58,4	58,5	59,6

EM - Etilmercaptana, DMS - Dimetilsulfeto, IPM - Isopropilmercaptana, TBM -Terc-butilmercaptana, MES - Metiletilsulfeto, SBM - Sec-butilmercaptana e THT - Tetrahidrotiofeno

É possível observar na Tabela 18 que o aumento da pressão até 200 bar, consequentemente da densidade do scCO<sub>2</sub>, não alterou significativamente as capacidades de regeneração para nenhum dos compostos presentes na amostra de gás natural. Além disso, a capacidade de regeneração do adsorvente modificado diminuiu em relação ao carvão ativado virgem para todos os compostos sulfurados. Portanto, as condições de dessorção estudadas não foram eficientes para o carvão ativado impregnado com cloreto de ferro III. Este fato também pode ser ressaltado através da Figura 31, onde as curvas de rupturas para as amostras regeneradas foram comparadas com a amostra de carvão ativado virgem.

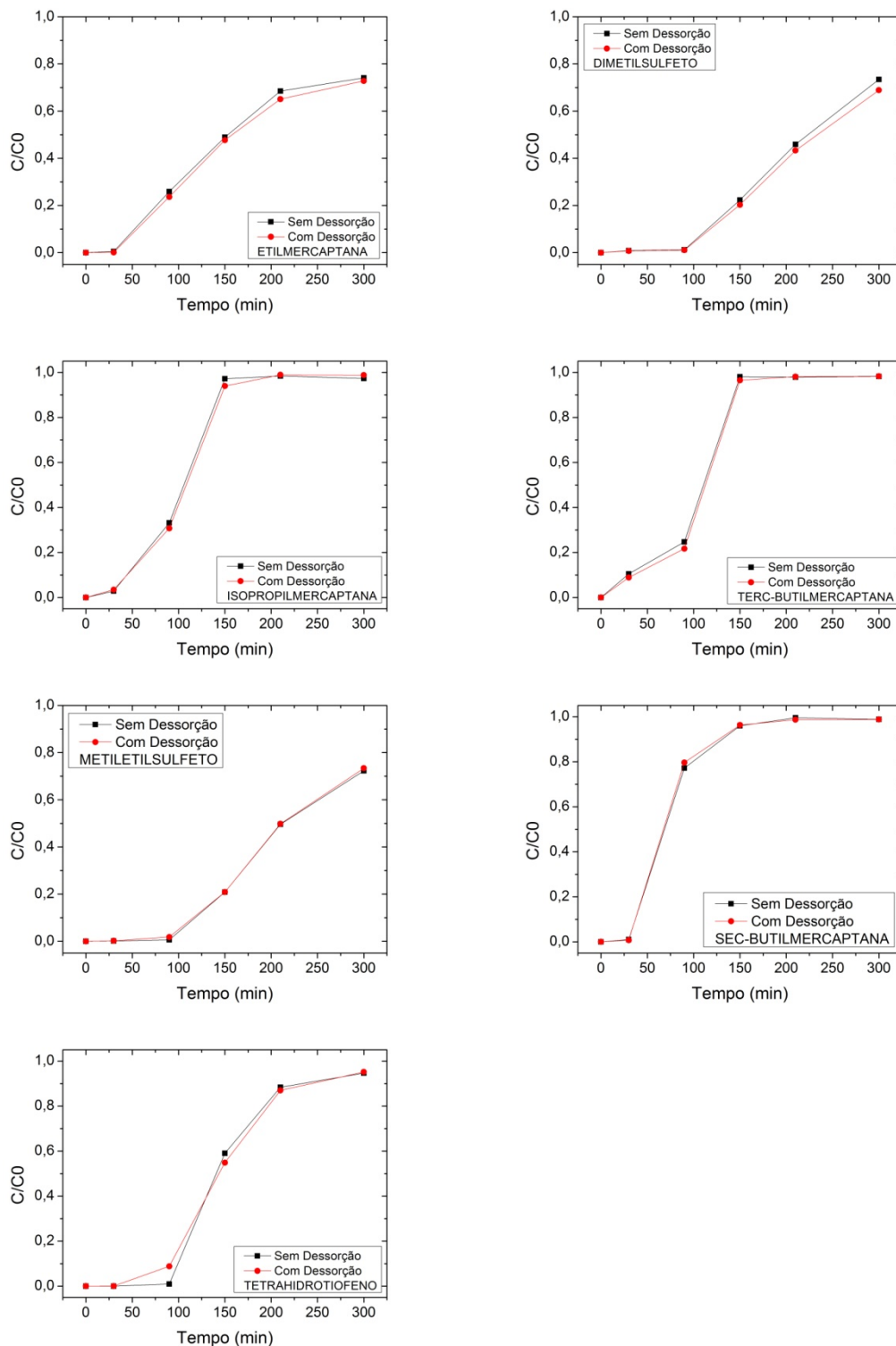




**Figura 31** - Relação entre as curvas de rupturas para as amostras regeneradas com uma amostra de carvão ativado virgem.

De acordo com a Figura 31 é possível perceber que o comportamento das curvas de rupturas para as amostras regeneradas exibem tendências semelhantes ao da amostra virgem de carvão. Isto sugere duas hipóteses: (1) os novos sítios ativos foram destruídos pelo  $\text{scCO}_2$ ; (2) os novos locais de adsorção criados por modificações com  $\text{FeCl}_3$  na superfície do carvão ativado não foram dessorvidos completamente, logo quando foi realizada uma nova adsorção, somente os sítios regenerados, provavelmente os com interações fracas entre os compostos e a fase carbono, tinham capacidade de adsorver novamente, diminuindo assim a capacidade de adsorção.

A fim de comprovar qual hipótese é verdadeira, um novo experimento foi realizado, onde o processo de dessorção a 100 bar e 60 °C foi realizado antes do processo de adsorção. Logo, se a curva de ruptura apresentar um perfil diferente da curva de ruptura sem a etapa de dessorção, concluíamos que houve a destruição dos novos sítios criados. A Figura 32 abaixo apresenta a comparação entre as duas curvas de rupturas, a nomeada CA-FeCl<sub>3</sub>-dessorção foi realizada a etapa de dessorção anterior a etapa de adsorção, já a nomeada CA-FeCl<sub>3</sub> não ocorreu a etapa de dessorção.



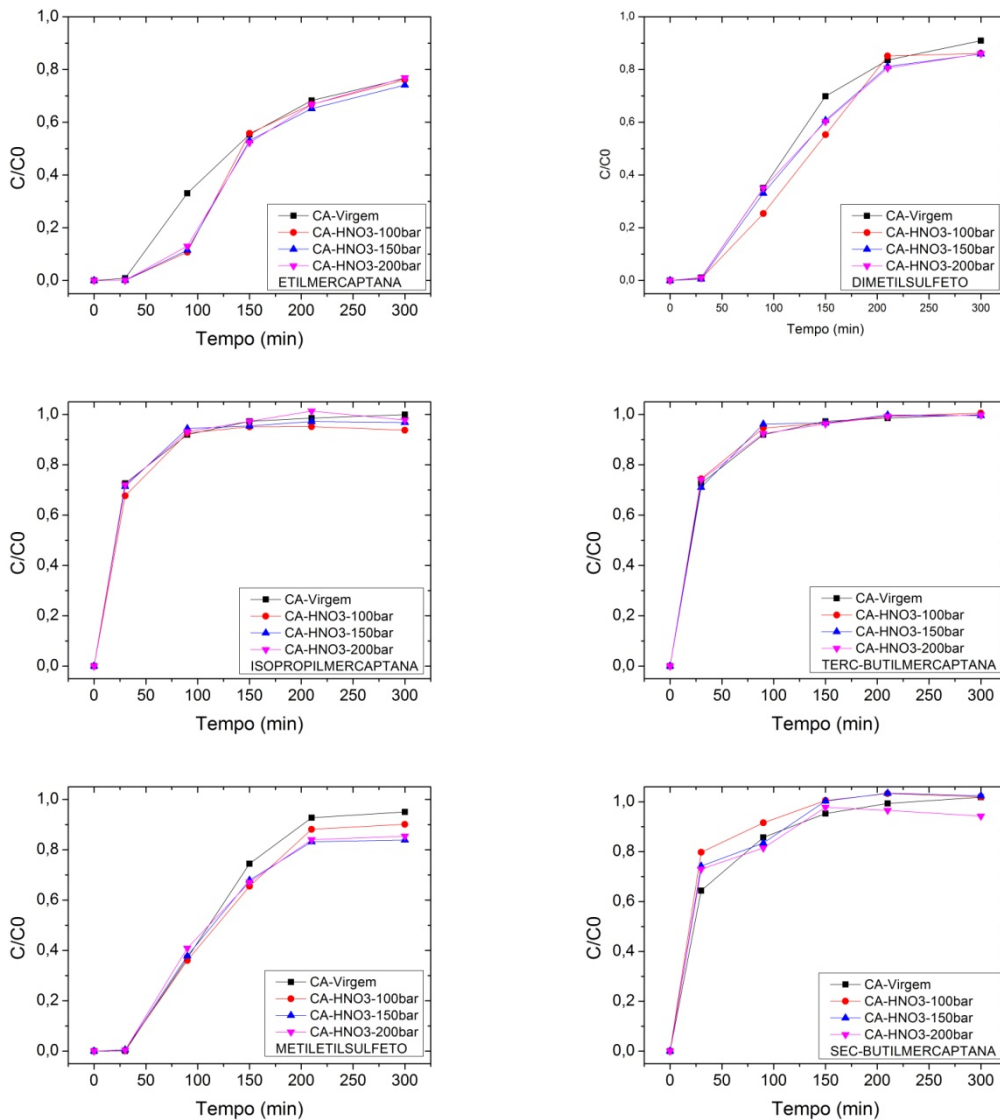
**Figura 32** - Relação entre as curvas de rupturas sem a etapa de dessorção anterior a adsorção e com a etapa de dessorção

De acordo com a Figura 32 podemos concluir que as condições de dessorção supercrítica utilizadas neste trabalho não foram suficientes para regenerar completamente o adsorvente, não ocorrendo a destruição dos novos sítios criados.

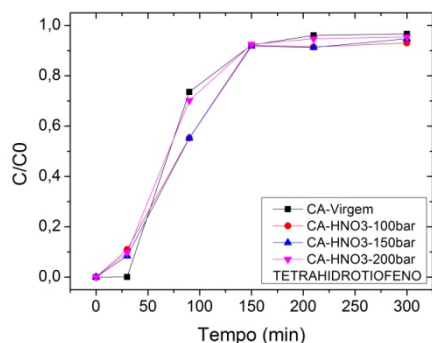
Segundo Cui e Turn (2009) após a modificação do carvão ativado com  $FeCl_3$  a adsorção do DMS adquiriu uma relação bimodal à temperatura máxima em 85 °C e 175

°C. Este segundo pico a uma temperatura mais elevada reflete uma interação forte do DMS com a fase de carbono exigindo mais energia no processo de regeneração desse adsorvente. Portanto, concluímos que o aumento na pressão até 200 bar não alterou significativamente as capacidades de regeneração (Tabela 18), sendo necessário um estudo mais profundo, variando outras condições de dessorção, como: pressões mais elevadas, temperatura, fluxo de CO<sub>2</sub>, tempo de dessorções mais longos e variação do tamanho das partículas do adsorvente, a fim de obter maiores capacidades de regeneração do carvão ativado modificado.

Resultados análogos aos encontrados após a regeneração do CA-FeCl<sub>3</sub> ocorreu para o CA-HNO<sub>3</sub>. A Figura 33 abaixo compara as curvas de rupturas para as amostras regeneradas do CA-HNO<sub>3</sub> com a amostra de carvão ativado virgem.







**Figura 33** - Relação entre as curvas de rupturas para as amostras regeneradas do CA-HNO<sub>3</sub> com a amostra de carvão ativado virgem

Os mesmos experimentos foram realizados para certificar que não ocorreu a destruição dos novos sítios de adsorção criados após a modificação com HNO<sub>3</sub> (gráficos presentes no ANEXO IV) e de forma similar concluímos que os mesmos não foram destruídos, porém necessita-se de uma maior energia no processo de regeneração desse adsorvente para que maiores capacidades de dessorção sejam atingidas. A Tabela 19 apresenta as porcentagens de regeneração nas diferentes condições de dessorção supercrítica para todos os compostos sulfurados no CA-HNO<sub>3</sub>.

**Tabela 19** - Porcentagens de regeneração para o carvão ativado oxidado

Pressões (Bar)	Compostos Sulfurados						
	EM	DMS	IPM	TBM	MES	SBM	THT
100	84,9	74,0	55,8	58,1	68,7	57,9	74,7
150	82,9	69,2	48,4	55,1	73,0	66,5	69,9
200	88,1	75,6	48,9	67,0	69,0	79,9	66,1

EM - Etilmercaptana, DMS - Dimetilsulfeto, IPM - Isopropilmercaptana, TBM -Terc-butilmercaptana, MES - Metiletilsulfeto, SBM - Sec-butilmercaptana e THT - Tetrahidrotiofeno

De acordo com a Tabela 19 nota-se que as porcentagens de regeneração melhoraram em relação as do CA-FeCl<sub>3</sub>, indicando que os novos sítios criados após a modificação com HNO<sub>3</sub> têm uma interação mais fraca com os compostos de enxofre quando comparados aos sítios criados com a modificação com FeCl<sub>3</sub>. Apesar disso, entende-se que as condições de dessorção pesquisadas neste trabalho não foram eficientes para a maioria dos compostos sulfurados adsorvidos, sendo necessário investigar novas condições de regeneração desse adsorvente.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste estudo, um carvão ativado virgem foi modificado por duas técnicas, impregnação utilizando uma solução de cloreto de ferro III e por oxidação usando ácido nítrico. Tanto os adsorventes criados quanto o original foram avaliados em relação à capacidade de adsorção de sete compostos sulfurados presentes em uma amostra de gás natural sintético. A segunda finalidade dessa dissertação foi restaurar a capacidade de adsorção dos adsorventes utilizando dessorção com fluido supercrítico, a fim de tornar a adsorção um processo cíclico e sustentável.

Os resultados mostram que ambos os carvões ativados modificados, por impregnação e oxidação, melhoraram as capacidades de remoção de enxofre para todos os compostos sulfurados quando comparado ao adsorvente sem modificação. Sendo que o carvão ativado modificado com cloreto de ferro III apresentou a maior capacidade de adsorção para todos os compostos sulfurados em relação ao carvão ativado oxidado com ácido nítrico.

A determinação das propriedades superficiais do carvão ativado tais como: área superficial, volume de poros e tamanho do poro comprovaram que o fator significativo na melhoria dos resultados da capacidade de adsorção deve-se aos grupos superficiais adicionados após as modificações, e não às alterações nas propriedades físicas, visto que a área superficial diminuiu cerca de 20% depois da modificação com cloreto de ferro III e de aproximadamente 33% após a modificação com ácido nítrico. As micrografias corroboraram com os resultados encontrados para o volume e tamanho dos poros, não sendo observada obstrução dos poros após as modificações.

Outras análises para a quantificação dos grupos funcionais adsorvidos, como: método de Bohem e absorção atômica confirmaram as modificações dos adsorventes, visto que na amostra de carvão ativado virgem a quantidade de ferro presente é de 19,1 mg/g e a quantidade de ferro após a modificação é de 457,7 mg/g. Já a quantidade de sítios ácidos superficiais aumentou 344% após a oxidação e aproximadamente 387% para a amostra impregnada.

A regeneração do carvão ativado sem modificação utilizando dióxido de carbono supercrítico apresentou alta eficiência para todos os compostos sulfurados presentes na amostra de gás natural sintético nas condições operacionais estudadas. Os compostos etilmercaptana e dimetilsulfeto, que possuem pontos de ebulição abaixo de 60°C, foram completamente dessorvidos na condição de 60°C e 100 bar, enquanto que a pressão não mostrou influenciar a capacidade de regeneração. Porém, para os outros compostos sulfurados com pontos de ebulição superiores a temperatura de trabalho, a densidade do CO<sub>2</sub> foi o fator dominante no comportamento de dessorção. À medida que a pressão aumentou na mesma temperatura, maiores densidades foram alcançadas e consequentemente maiores porcentagens de recuperação.

O mesmo comportamento não foi observado para os adsorventes modificados, pois após a regeneração em leito fixo em condições supercríticas, o tempo de ruptura, assim como o tempo de saturação dos carvões ativados modificados, impregnado e oxidado, foram inferiores aos obtidos na primeira adsorção, da mesma forma que a capacidade adsortiva. Outros experimentos comprovaram que não houve destruição dos novos sítios criados após a regeneração, logo, as condições de dessorção supercrítica utilizadas nesse trabalho não foram suficientes para regenerar completamente os adsorventes modificados.

Portanto, conclui-se que ambas as modificações realizadas atingiram o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção para todos os compostos sulfurados presentes na amostra de gás natural sintética, porém, não foi possível determinar com precisão qual

fator influenciou mais na seletividade de adsorção. Já as condições supercríticas estudadas na etapa de dessorção foram eficientes somente para o carvão ativado não modificado, sendo necessário um estudo mais profundo em relação às condições operacionais necessárias para alcançar altas capacidades de regeneração dos adsorventes modificados. Para tanto seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Utilizar pressões mais elevadas na dessorção com CO<sub>2</sub> supercrítico visando aumentar as capacidades de regeneração dos carvões ativados modificados;
- Investigar a influência da temperatura e do fluxo de CO<sub>2</sub> supercrítico no processo de dessorção;
- Variar o tamanho das partículas dos adsorventes a fim de avaliar sua influência tanto na adsorção como na dessorção dos compostos sulfurados;
- Avaliar a seletividade de adsorção dos compostos sulfurados utilizando uma amostra mais homogênea, somente com sulfetos de diferentes pesos moleculares ou somente mercaptanas.
- Avaliar a seletividade de adsorção dos compostos sulfurados em função dos seus diâmetros cinéticos em relação ao diâmetro dos poros dos adsorventes.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANFRUNS, A.; MONTES-MORÁN, M. A.; OLMOS-GONZALES, R.; MARTIN, M. J. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based oxidation processes for the regeneration of activated carbons saturated with volatile organic compounds of different polarity. **Chemosphere**, v. 91, n. 1, p. 48–54, 2013.

AKSU, Z.; ÇAĞATAY, S. S.; GÖNEN, F. Continuous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried *Rhizopus arrhizus*: Determination of column capacity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 362–371, 2007.

ALI, M. F.; AL-MALKI, A.; AHMED, S. Chemical desulfurization of petroleum fractions for ultra-low sulfur fuels. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 536–544, 2009.

ALMEIDA, A. M. **Estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo**. 107 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

ALVES, R. W. **Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e Colloidal Gas Aphrons**. 173 f. Dissertação submetida ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/?pg=83015&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1476033762528>> Acessado em 10 de maio de 2016.

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. **Fuel**, v. 82, n. 6, p. 607–631, 2003.

BAEZA, P.; AGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 5, p. 751–755, 2008.

BANDOSZ, T. J. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 483–491, 1999.

BANDOSZ, T. J. On the Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 246, p. 1–20, 2002.

BASHKOVA, S.; BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. Catalytic properties of activated carbon surface in the process of adsorption/oxidation of methyl mercaptan. **Catalysis Today**, v. 99, n. 3–4, p. 323–328, 2005.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, 2002.

BOULINGUIEZ, B.; LE CLOIREC, P. Chemical transformations of sulfur compounds adsorbed onto activated carbon materials during thermal desorption. **Carbon**, v. 48, n. 5, p. 1558–1569, 2010.

BROWN, A. S.; VAN DER VEEN A. M. H.; ARRHENIUS K.; MURUGAN A.; CULLETON L. P.; ZIEL P. R.; LI J. Sampling of gaseous sulfur-containing compounds at low concentrations with a review of best-practice methods for biogas and natural gas applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 64, p. 42–52, 2015.

BU, J.; LOH, G.; GWIE, G. C. 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, n. 1, p. 207–217, 2011.

CARNEIRO, D. G. P.; MENDES, M. F.; COELHO, G. L. V. Desorption of toluene from modified clays using supercritical carbon dioxide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 4, p. 641–646, 2004.

CASTELLAN, G. Fundamentos de físico-química. Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 1986.

CAVALCANTE, A. M.; TORRES, L. G.; COELHO, G. L. V. Adsorption of ethyl acetate onto modified clays and its regeneration with supercritical CO<sub>2</sub>. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 1, p. 75–82, 2005.

CERUTTI, M. L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “Y” trocadas com cobre**. 184 f. Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHENGZAO, J.; YONGFENG, Z.; XIA, Z. Prospects of and challenges to natural gas industry development in China. **Natural Gas Industry B**, v. 1, n. 1, p. 1–13, 2014.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 24, p. 374–380, 2001.

COELHO, L. R. F. **Desenvolvimento e comparação de métodos de amostragem para análise de gás natural**. 42 f. Monografia submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Seropédica, 2015.

COELHO, J. A. **Estudo da adsorção de compostos sulfurados em carbono ativado**. 63 f. Monografia submetida à Coordenação do Curso de Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

COELHO, G. L. V.; AUGUSTO, F.; PAWLISZYN, J. Desorption of ethyl acetate from adsorbent surfaces (organoclays) by supercritical carbon dioxide. **Ind.Eng.Chem.Res.**, v. 40, p. 364–368, 2001.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J.D; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M.; Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 10, p. 525–529, 2003.

CUI, H.; TURN, S. Q. Adsorption/desorption of dimethylsulfide on activated carbon modified with iron chloride. **Applied Catalysis B Environmental**, v. 88, p. 25–31, 2009.

CUI, H.; TURN, S. Q.; REESE, M. A. Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons. **Catalysis Today**, v. 139, p. 274-279, 2008.

DE ANGELIS, A. Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113–114, p. 37–42, 2012.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 60 f. Editora EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

EIA, Energy Information Administration. Disponível em: <<http://www.eia.gov/countries/country-data.cfm?fips¼TC#ng>> Acessado em 12 de maio de 2016.

EMBRAPA. **Manual de Métodos e Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. Brasília, 1999.

FALLAH, R. N.; AZIZIAN, S.; REGGERS, G.; CARLEER, R.; SCHREURS, S.; AHENACH, J.; MEYNEN, V.; YPERMAN, J. Effect of aromatics on the adsorption of thiophenic sulfur compounds from model diesel fuel by activated carbon cloth. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 278–285, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Editora LTC, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2002.

FONTANIVE, F. C. **Compostos sulfurados em matrizes complexas: Uso de microextração em fase sólida e de cromatografia gasosa bidimensional abrangente**. 194 f. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

GHOSHAL, A. K.; MANJARE, S. D. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: An analysis. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 15, n. 6, p. 413–421, 2002.

GOODARZANIA, I.; EIKANI, M. H. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils: Modeling and simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n.7, p. 1387-1395, 1998.

GUO, J.; LUO, Y.; LUA, A. C.; CHI, R.; CHEN, Y.; BAO, X.; XIANG, S. Adsorption of hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) by activated carbons derived from oil-palm shell. **Carbon**, v. 45, p. 330-336, 2007.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H.; QI, G.; YANG, R. T. Desulfurization of transportation fuels by  $\pi$ -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, p. 111–126, 2005.

HERNÁNDEZ, S., SOLARINO, L., ORSELLO, G., RUSSO, N., FINO, D., SARACCO, G., & SPECCHIA, V. Desulfurization processes for fuel cells systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 12, p. 3209–3214, 2008.

HINES, A. L., MADDOX, R. N., **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**. Editora Prentice-Hall PTR, 542 p., New Jersey, 1985.

- HO, T. C. Deep HDS of diesel fuel: Chemistry and catalysis. **Catalysis Today**, v. 98, n. 1, p. 3–18, 2004.
- HUANG, Y.; ZHOU, Z.; QI, Y.; LI, X.; CHENG, Z.; YUAN, W. Hierarchically macro-/mesoporous structured Co-Mo-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the hydrodesulfurization of thiophene. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 444–451, 2011.
- JIANG, M.; FLORA T.T.; RAHMAN, A.; PATEL, V. Flow calorimetric and thermal gravimetric study of adsorption of thiophenic sulfur compounds on NaY zeolite. **Thermochimica Acta**, v. 434, n. 1–2, p. 27–36, 2005.
- KAKAEE, A. H.; RAHNAMA, P.; PAYKANI, A. Influence of fuel composition on combustion and emissions characteristics of natural gas/diesel RCCI engine. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 25, p. 58–65, 2015.
- KATOH, H.; KUNIYOSHI, I.; HIRAI, M.; SHODA, M. Studies of the oxidation mechanism of sulphur-containing gases on wet activated carbon fibre. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 6, n. 3, p. 255–262, 1995.
- KAWASE, K. Y. F. **Obtenção, caracterização e aplicação do óleo essencial de orégano**. 130 f. Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- KHAN, T. S.; AL-SHEHHI, M. S. Review of black powder in gas pipelines - An industrial perspective. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 25, p. 66–76, 2015.
- KIM, D. J.; YIE, J. E. Role of copper chloride on the surface of activated carbon in adsorption of methyl mercaptan. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 311–315, 2005.
- KLEINUBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 104f. Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- LEE, S.W.; DAUD, W. M. A. W. LEE, M.G. Adsorption characteristics of methyl mercaptan, dimethyl disulfide, and trimethylamine on coconut-based activated carbons modified with acid and base. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 973–977, 2010.
- LIU, S.; WANG, B.; CUI, B.; SUN, L. Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems. **Fuel**, v. 87, n. 3, p. 422–428, 2008.
- LOPES, A. R. **Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio**. 152 f. Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- LOURENÇO, S. R. **Gás Natural: Perspectivas e Utilização**. 124 f. Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. O Sulfeto De Hidrogênio (H<sub>2</sub>S) E O Meio Ambiente. **II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia**, p. 612–618, 2005.

MALVESTI, A. L.; MIGNONI, M. L.; SCHERER, R. P.; PENHA G. F.; PERGHER, S. B. C. Estudo da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1491-1494, 2009.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Porosity in Carbons: modeling In. **Activated carbon**. New York: Elsevier, p. 86-142, 2006.

MASINI, J. C., MAGALHÃES, D. PENTEADO, J. C. P. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. *Química Nova*, v. 31, n. 8, 2008.

McHUGH, M.; KRUKONIS, V. **Supercritical fluid extraction: Principle and practice**. Editora Butterworth Publishers, 1ª Edição. Boston, 1986.

MICHIELIN, E. M. Z. – **Avaliação do processo de extração com fluido supercrítico da óleo resina de cavalinha**, 105 f. Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MIKHAIL, S.; ZAKI, T.; KHALIL, L. Desulfurization by an economically adsorption technique. **Applied Catalysis A: General**, v. 227, p. 265–278, 2002.

MOHEBALI, G.; BALL, A. S. Biodesulfurization of diesel fuels - Past, present and future perspectives. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 110, p. 163–180, 2016.

MUZIC, M.; BIONDA, K. S., GOMZI, Z., PODOLSKI, S.; TELEN, S. Study of diesel fuel desulfurization by adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 4, p. 487–495, 2010.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. 65 f. Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

NIELSEN, A. T., JONSSON, S. Quantification of volatile sulfur compounds in complex gaseous matrices by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*, v. 963, p. 57–64, 2002.

PARK, S.; JANG, Y. Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 261, p. 238-243, 2003.

PATIL, S. V. SOROKHAIBAM, L. G., BHANDARI, V. M., KILLEDAR, D. J., RANADE, V. V. Investigating role of sulphur specific carbon adsorbents in deep desulphurization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1495–1505, 2014.



PEREIRA, F. A. V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção.** 165f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

PORTAL BRASIL. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/12/gas-natural-tem-diversas-aplicacoes>>. Acessado em 05 de maio de 2016.

QIU J., NING P., WANG X., LI K., LIU W., CHEN C., WANG L. Removing carbonyl sulfide with metal-modified activated carbon. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 10, p. 11–18, 2016.

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, n. 2, p. 146–166, 2006.

RIBANI, M. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n 5, p. 771-780, 2004.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications.** Editora Academic Press, 1ª Edição, 485 p., 1999.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** Editora Wiley – Interscience Publication, New York, 1984.

SAADATMAND, M.; FOROUGHI, H.; DAI, T.; MISRA, T., BENSABATH, T. FARNOOD, R. Odor fading in natural gas distribution systems. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 131–139, 2015.

SALGIN, U.; YILDIZ, N.; KOROGLU, F.; ÇALIMLI, A. A parametric study of phenolic compounds desorption performance from organobentonite by supercritical fluids. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 39, n. 3, p. 296–303, 2007.

SAPKALE, G. N.; PATIL, S. M. SURWASE, U. S., BHATBHAGE, P. K. Supercritical Fluid Extraction: a Review. **International Journal of Chemical Sciences**. v. 8, n. 2, p. 729–743, 2010.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** 64 f. Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea.** Rio de Janeiro, Ed. Synergia, 2011.

SCHMITT, C. C. **Adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel em coluna de carvão ativado.** 118 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

SCHMITT, M. **Caracterização do Sistema Poroso de Rochas Selantes combinando-se Adsorção de Nitrogênio e Intrusão de Mercúrio.** 120 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade

Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SHAH, S. S.; AHMAD, I.; AHMAD, W. Adsorptive desulphurization study of liquid fuels using Tin (Sn) impregnated activated charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 205–213, 2016.

SILVA, G. L. A. C. **Desafios para a Odoração em Redes Urbanas de Distribuição de Gás Natural**. 107 f. Dissertação - Escola Politécnica Curso de Especialização em Engenharia de Gás Natural, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

SMITH, R. M. Supercritical fluids in separation science - The dreams, the reality and the future. **Journal of Chromatography A**, v. 856, p. 83-115, 1999.

SONG, C.; MA, X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 41, n. 1–2, p. 207–238, 2003.

SOUZA, J. R. **Dessulfurização de Gás Natural usando Peneiras Moleculares**. 103f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

SRINIVASAN, M. P.; SMITH, J. M.; MCCOY, B. J. Supercritical Fluid Carbon From Activated. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 7, p. 1885–1895, 1990.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Competitive adsorption of cadmium (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 1, p. 370–379, 2009.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, v. 153, n.1-2, p. 1–68, 2010.

STEPOVA, K. V.; MAQUARRIE, D. J.; KRIP, I. M. Modified bentonites as adsorbents of hydrogen sulfide gases. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 625–628, 2009.

SUNARSO, J.; ISMADJI, S. Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 1, p. 1–20, 2009.

SUZUKY.M, **Adsorption Engineering**. Editora Elsevier, 1990.

TAGLIABUE, M.; FARRUSSENG, D.; VALENCIA, S.; AGUADO, S.; RAVON, U.; RIZZO, C.; CORMA, A.; MIRODATOS, C. Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 553–566, 2009.

TAKAHASHI, N.; USHIKI, I.; HAMABE, Y.; OTA, M.; SATO, Y., INOMATA, H. Measurement and prediction of desorption behavior of five volatile organic compounds (acetone, n-hexane, methanol, toluene, and n-decane) from activated carbon for supercritical carbon dioxide regeneration. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 107, p. 226–233, 2016.

TAMAI, H.; NAGOYA, H.; SHIONO, T. Adsorption of methyl mercaptan on surface modified activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 814–817, 2006.

TAN, C. S.; LEE, P. L. Supercritical CO<sub>2</sub> desorption of toluene from activated carbon in rotating packed bed. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 46, n. 2, p. 99–104, 2008.

TONNESEN, D. A. **Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati-PB**. 33 f. Monografia apresentada ao curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

VEGA, E.; SÁNCHEZ-POLO, M.; OLMOS-GONZALEZ, R.; MARTIN, M. J. Adsorption of odorous sulfur compounds onto activated carbons modified by gamma irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 78–85, 2015.

WANG, X.; QIU, J.; NING P.; REN, X.; LI, Z.; YIN, Z., CHEN, W. LIU, W. Adsorption/desorption of low concentration of carbonyl sulfide by impregnated activated carbon under micro-oxygen conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 229–230, p. 128–136, 2012.

WARDENCKI, W. Problems with the determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 793, p. 1–19, 1998.

WEI, L.; GENG, P. A review on natural gas/diesel dual fuel combustion, emissions and performance. **Fuel Processing Technology**, v. 142, p. 264–278, 2016.

XIAO, Y.; WANG, S.; WU, D.; YUAN, Q. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 59, n. 3, p. 326–332, 2008.

YANG, R. T.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H. Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites under Ambient Conditions. **Science**, v. 301, p. 76 - 81, 2003.

YANG, X.; LIRA, C. T. Theoretical study of adsorption on activated carbon from a supercritical fluid by the SLD–ESD approach. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 37, n. 2, p. 191–200, 2006.

YU, C.; QIU, J. S.; SUN, Y. F., LI, X. H.; CHEN, G.; ZHAO, Z. B. Adsorption removal of thiophene and dibenzothiophene from oils with activated carbon as adsorbent: Effect of surface chemistry. **Journal of Porous Materials**, v. 15, n. 2, p. 151–157, 2008.

ZHANG, Q.; LI, Z.; WANG, G.; LI, H. Study on the impacts of natural gas supply cost on gas flow and infrastructure deployment in China. **Applied Energy**, v. 162, p. 1385–1398, 2016.

ZHOU, A.; MA, X.; SONG, C. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3–4, p. 190–199, 2009.

## **7. ANEXOS**

### **I – Curvas de Calibração.**

### **II - Tamanho de Partículas.**

**II.A - Amostra do Carvão Ativado Virgem.**

**II.B - Amostra do Carvão Ativado Impregnado.**

**II.C - Amostra do Carvão Ativado Oxidado.**

### **III - Curvas de rupturas**

**III.A – Curvas de Rupturas Carvão Ativado.**

**III.B – Curvas de Rupturas Carvão Ativado Impregnado.**

**III.C – Curvas de Rupturas Carvão Ativado Oxidado.**

**III.E – Dados para determinação das capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações (%).**

### **IV – Gráficos.**

**IV.A – Gráficos com e sem a etapa de dessorção anterior a primeira adsorção do carvão ativado oxidado.**

## ANEXO I - Curvas de Calibração.

**Tabela 20** - Dados das curvas de calibração do etilmercaptana

<b>Massa injetada (ng)</b>	<b>Área do pico</b>	<b>DP*</b>
1,00	28727	520
3,95	90381	5896
9,59	227518	9760
18,30	425586	937

\*DP- Desvio Padrão

**Tabela 21** - Dados das curvas de calibração do dimetilsulfeto

<b>Massa injetada (ng)</b>	<b>Área do pico</b>	<b>DP*</b>
5,64	29515	335
13,69	70612	1023
26,14	141876	16631
63,36	356856	13541

\*DP- Desvio Padrão

**Tabela 22** - Dados das curvas de calibração do isopropilmercaptana

<b>Massa injetada (ng)</b>	<b>Área do pico</b>	<b>DP*</b>
5,14	36020	431
12,49	87308	1415
23,85	173159	2776
60,54	423864	11258

\*DP- Desvio Padrão

**Tabela 23** - Dados das curvas de calibração do terc-butilmercaptana

<b>Massa injetada (ng)</b>	<b>Área do pico</b>	<b>DP*</b>
5,02	26548	1019
12,19	85797	1384
23,27	163041	1531
59,07	420121	14365

\*DP- Desvio Padrão

**Tabela 24** - Dados das curvas de calibração do metiletilsulfeto

<b>Massa injetada (ng)</b>	<b>Área do pico</b>	<b>DP*</b>
5,02	29939	667
12,83	77113	903
24,49	161095	8359
62,17	415234	19639

**Tabela 25** - Dados das curvas de calibração do sec-butilmercaptana

<b>Massa injetada (ng)</b>	<b>Área do pico</b>	<b>DP*</b>
2,63	25491	1059
12,65	96637	2028
24,14	180396	7283
61,28	470832	4063

\*DP- Desvio Padrão

**Tabela 26** - Dados das curvas de calibração do tetrahidrotiofeno

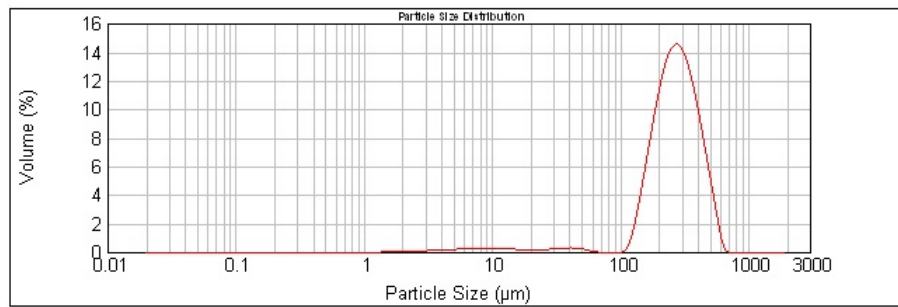
<b>Massa injetada (ng)</b>	<b>Área do pico</b>	<b>DP*</b>
3,56	88012	3989
17,14	356151	23037
32,72	657287	24328
83,06	1658400	47659

\*DP- Desvio Padrão

## ANEXO II - Tamanho de Partículas.

### II.A - Amostra do Carvão Ativado Virgem.

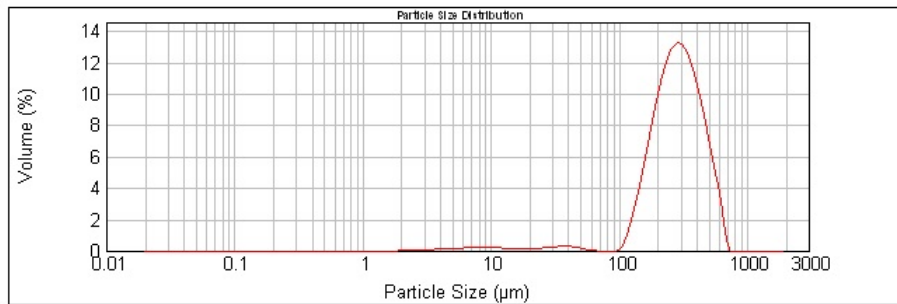
<b>Particle Name:</b> Carbon	<b>Accessory Name:</b> Hydro 2000MU (A)	<b>Analysis model:</b> General purpose	<b>Sensitivity:</b> Normal
<b>Particle Rl:</b> 2.420	<b>Absorption:</b> 1	<b>Size range:</b> 0.020 to 2000.000 um	<b>Obscuration:</b> 10.32 %
<b>Dispersant Name:</b> vWater	<b>Dispersant Rl:</b> 1.330	<b>Weighted Residual:</b> 5.461 %	<b>Result Emulation:</b> Off
<b>Concentration:</b> 0.2204 %Vol	<b>Span :</b> 1.057	<b>Uniformity:</b> 0.342	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 0.0541 m <sup>2</sup> /g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 110.846 um	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 262.076 um	
<b>d(0.1): 156.825 um</b>		<b>d(0.5): 269.820 um</b>	<b>d(0.9): 441.919 um</b>



Size (µm)	Volume %	Size (µm)	Volume %	Size (µm)	Volume %	Size (µm)	Volume %	Size (µm)	Volume %	Size (µm)	Volume %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.00	11.482	0.22	120.226	1.67	1259.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.00	13.163	0.19	136.036	4.19	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.05	15.136	0.16	156.469	6.97	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.04	17.378	0.14	181.970	9.71	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.05	19.963	0.13	208.930	11.84	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.06	22.909	0.15	239.883	13.02	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.07	26.303	0.18	275.423	13.01	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.09	30.200	0.22	316.228	11.85	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.11	34.674	0.26	363.078	9.80	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.13	39.811	0.26	416.869	7.17	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	0.16	45.709	0.22	478.630	4.45	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.00	5.012	0.18	52.481	0.11	549.541	1.69	5754.369	0.00
0.052	0.00	0.550	0.00	5.754	0.21	60.296	0.01	630.957	0.07	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.00	6.607	0.23	69.183	0.00	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.00	7.586	0.24	79.433	0.00	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.00	8.710	0.25	91.201	0.00	954.963	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.00	10.000	0.24	104.713	0.00	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.00	11.482	0.24	120.226	0.20	1259.925	0.00		

## II.B - Amostra do Carvão Ativado Impregnado.

<b>Particle Name:</b> Carbon	<b>Accessory Name:</b> Hydro 2000MU (A)	<b>Analysis model:</b> General purpose	<b>Sensitivity:</b> Normal
<b>Particle RI:</b> 2.420	<b>Absorption:</b> 1	<b>Size range:</b> 0.020 to 2000.000 um	<b>Obscuration:</b> 11.32 %
<b>Dispersant Name:</b> Water	<b>Dispersant RI:</b> 1.330	<b>Weighted Residual:</b> 4.955 %	<b>Result Emulation:</b> Off
<b>Concentration:</b> 0.2724 %Vol	<b>Span :</b> 1.165	<b>Uniformity:</b> 0.37	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 0.0431 m <sup>2</sup> /g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 139.199 um	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 302.742 um	
<b>d(0.1):</b> 157.102 um	<b>d(0.5):</b> 284.942 um	<b>d(0.9):</b> 489.135 um	

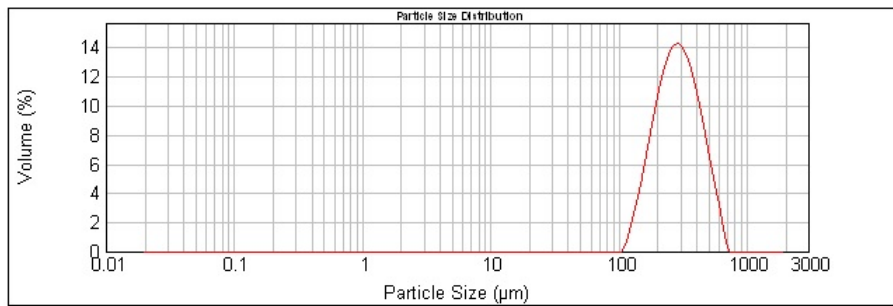


Size (µm)	Volume h %	Size (µm)	Volume h %	Size (µm)	Volume h %	Size (µm)	Volume h %	Size (µm)	Volume h %	Size (µm)	Volume h %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.00	11.482	0.16	120.226	2.12	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.00	13.183	0.14	136.038	4.05	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.00	15.136	0.12	155.489	6.27	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.00	17.378	0.12	181.970	8.51	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.02	19.953	0.13	209.930	10.37	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.04	22.909	0.16	239.883	11.88	2511.896	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.05	26.303	0.19	275.423	11.94	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.06	30.200	0.23	316.228	11.42	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.08	34.674	0.26	363.078	10.15	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.10	39.811	0.24	416.869	8.31	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	0.12	45.709	0.18	478.630	6.06	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.00	5.012	0.14	52.481	0.06	549.541	3.93	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.00	5.754	0.16	60.256	0.00	630.957	1.12	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.00	6.607	0.18	69.183	0.00	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.00	7.586	0.19	79.433	0.00	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.00	8.710	0.19	91.201	0.01	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.965	0.00	10.000	0.17	104.713	0.01	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.00	11.482	0.17	120.226	0.65	1258.925	0.00		



## I.L.C - Amostra do Carvão Ativado Oxidado.

<b>Particle Name:</b> Carbon	<b>Accessory Name:</b> Hydro 2000MU (A)	<b>Analysis model:</b> General purpose	<b>Sensitivity:</b> Normal
<b>Particle Rf:</b> 2.420	<b>Absorption:</b> 1	<b>Size range:</b> 0.020 to 2000.000 um	<b>Obscuration:</b> 10.87 %
<b>Dispersant Name:</b> Water	<b>Dispersant Rf:</b> 1.330	<b>Weighted Residual:</b> 5.198 %	<b>Result Emulation:</b> Off
<b>Concentration:</b> 0.4371 %Vol	<b>Span :</b> 1.072	<b>Uniformity:</b> 0.331	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 0.0224 m <sup>2</sup> /g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 267.433 um	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 309.780 um	
<b>d(0.1):</b> 171.994 um	<b>d(0.5):</b> 288.493 um	<b>d(0.9):</b> 481.378 um	



Size (µm)	Volume h %	Size (µm)	Volume h %	Size (µm)	Volume h %	Size (µm)	Volume h %	Size (µm)	Volume h %	Size (µm)	Volume h %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.00	11.482	0.00	120.226	2.07	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.00	13.183	0.00	138.038	4.06	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.00	15.136	0.00	158.489	6.54	1659.887	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.00	17.378	0.00	181.970	9.05	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.00	19.953	0.00	208.930	11.14	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.00	22.909	0.00	239.883	12.50	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.00	26.303	0.00	275.423	12.86	2884.032	0.00
0.025	0.00	0.275	0.00	2.884	0.00	30.200	0.00	316.229	12.17	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.00	34.674	0.00	363.078	10.60	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.00	39.811	0.00	416.869	8.40	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	0.00	45.709	0.00	478.630	5.85	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.00	5.012	0.00	52.481	0.00	549.541	3.51	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.00	5.754	0.00	60.256	0.00	630.987	0.93	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.00	6.607	0.00	69.183	0.00	724.436	0.00	7585.716	0.00
0.069	0.00	0.724	0.00	7.586	0.00	79.433	0.00	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.00	8.710	0.00	91.201	0.00	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.00	10.000	0.00	104.713	0.00	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.00	11.482	0.00	120.226	0.31	1258.925	0.00		

### ANEXOS III - Curvas de Rupturas.

#### III.A – Curvas de Rupturas Carvão Ativado.

##### III.A.1 – Curvas de rupturas para o etilmercaptana.

**Tabela 27** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
2411	0,13	1727	0,074	30	0,0083	0,0059
95901	4,11	107150	4,590	90	0,3300	0,3700
160673	6,88	175198	7,500	150	0,5500	0,6000
197918	8,48	216915	9,290	210	0,6800	0,7500
222052	9,51	239844	10,270	300	0,7700	0,8300

**Tabela 28** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
1375	0,059	587	0,025	30	0,0047	0,0020
75129	3,22	93290	3,990	90	0,2600	0,3200
141887	6,08	161878	6,930	150	0,4900	0,5600
198769	8,51	208766	8,940	210	0,6900	0,7200
214862	9,20	229424	9,820	300	0,7400	0,7900

**Tabela 29** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
9266	0,39	5529	0,24	30	0,032	0,019
79562	3,41	102953	4,41	90	0,2700	0,360
153546	6,58	173012	7,41	150	0,5300	0,590
194899	8,35	206704	8,85	210	0,6700	0,710
223582	9,57	237426	10,17	300	0,7700	0,820

### III.A.2 – Curvas de rupturas para o dimetilsulfeto.

**Tabela 30** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
2182	0,39	6758	1,21	30	0,0093	0,029
79826	14,33	73339	13,17	90	0,3400	0,310
155187	27,87	152126	27,32	150	0,6600	0,650
198260	35,59	199494	35,82	210	0,8500	0,850
217896	39,13	225295	40,45	300	0,9300	0,960

**Tabela 31** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
2600	0,47	1437	0,26	30	0,011	0,0061
82269	14,77	72474	13,01	90	0,350	0,3100
163903	29,43	151426	27,19	150	0,690	0,6500
196161	35,22	194150	34,86	210	0,840	0,8300
213343	38,31	216849	38,94	300	0,910	0,9200

**Tabela 32** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
1543	0,28	4417	0,79	30	0,0066	0,019
138383	24,85	137710	24,73	90	0,5900	0,590
191904	34,46	192282	34,53	150	0,8200	0,820
215732	38,74	228856	41,09	210	0,9200	0,980
222205	39,89	238229	42,78	300	0,9500	1,010

### III.A.3 – Curvas de rupturas para o isopropilmercaptana.

**Tabela 33** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
283756	40,34	339529	48,27	30	0,61	0,73
401995	57,15	429856	61,11	90	0,86	0,92
429253	61,02	454612	64,63	150	0,92	0,97
444494	63,19	460628	65,48	210	0,95	0,98
451250	64,15	467284	66,43	300	0,96	0,99

**Tabela 34** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
241848	34,38	318076	45,22	30	0,52	0,68
371627	52,83	397840	56,56	90	0,79	0,85
415467	59,06	435160	61,86	150	0,89	0,93
453041	64,40	451435	64,18	210	0,97	0,97
458046	65,12	457495	65,04	300	0,98	0,98

**Tabela 35** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
298951	42,49	301815	42,91	30	0,64	0,65
401383	57,06	429565	61,07	90	0,86	0,92
413379	58,77	448074	63,69	150	0,88	0,96
433686	61,65	448887	63,81	210	0,93	0,96
439972	62,55	450203	64,00	300	0,94	0,96

#### III.A.4 – Curvas de rupturas para o terc-butilmercaptana.

**Tabela 36** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
546274	77,10	563865	79,58	30	0,79	0,82
613665	86,61	641739	90,58	90	0,89	0,94
636713	89,87	672861	94,97	150	0,93	0,98
651249	91,92	685428	96,74	210	0,95	0,99
660853	93,27	689680	97,34	300	0,96	1,00

**Tabela 37** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
480344	67,79	524993	74,09	30	0,70	0,76
598710	84,50	608022	85,83	90	0,87	0,89
657351	92,78	646106	91,19	150	0,96	0,94
677059	95,56	659456	93,08	210	0,99	0,96
699264	98,69	668937	94,41	300	1,01	0,98

**Tabela 38** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
587058	82,86	562579	79,40	30	0,85	0,82
592092	83,57	604937	85,38	90	0,86	0,88
635319	89,67	635890	89,75	150	0,93	0,93
683054	96,41	697389	98,43	210	0,99	1,01
694116	97,97	698306	98,56	300	1,01	1,01

**III.A.5 – Curvas de rupturas para o metiletilsulfeto.****Tabela 39** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
125	0,021	1589	0,26	30	0,00037	0,0046
125537	20,86	124849	20,74	90	0,37000	0,3700
253205	42,07	238965	39,70	150	0,74000	0,7000
315265	52,38	322471	53,57	210	0,93000	0,9500
322989	53,66	322268	53,54	300	0,95000	0,9600

**Tabela 40** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
1254	0,21	1854	0,31	30	0,0037	0,0055
139458	23,17	136148	22,62	90	0,4100	0,4000
279391	46,42	264477	43,94	150	0,8200	0,7800
324615	53,93	313560	52,09	210	0,9500	0,9200
333436	55,39	332263	55,20	300	0,9800	0,9800

**Tabela 41** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
1326	0,22	2838	0,47	30	0,0039	0,0083
158647	26,36	151892	25,23	90	0,4700	0,4500
284304	47,23	271846	45,16	150	0,8400	0,7900
326963	54,32	325503	54,08	210	0,9600	0,9600
337161	56,01	336546	55,91	300	0,9900	0,9900

### III.A.6 – Curvas de rupturas para o sec-butilmercaptana.

**Tabela 42** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
326119	42,58	409096	53,42	30	0,58	0,73
452986	59,15	508477	66,40	90	0,81	0,91
509329	66,51	555807	72,58	150	0,91	0,99
539733	70,48	583079	76,14	210	0,96	1,01
559086	73,01	601942	78,61	300	0,99	1,01

**Tabela 43** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
384831	50,25	361403	47,19	30	0,69	0,64
452009	59,03	480909	62,80	90	0,81	0,86
489116	63,87	534618	69,82	150	0,87	0,95
521434	68,09	557548	72,81	210	0,93	0,99
551940	72,08	571720	74,66	300	0,98	1,01

**Tabela 44** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
377738	49,33	350147	45,73	30	0,67	0,62
477452	62,35	489198	63,88	90	0,85	0,87
504957	65,94	507707	66,30	150	0,89	0,90
538353	70,30	548869	71,68	210	0,96	0,97
533207	69,63	549855	71,81	300	0,96	0,97

### III.A.7 – Curvas de rupturas para o tetrahidrotiofeno.

**Tabela 45** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
1500	0,075	248955	12,44	30	0,00055	0,091
1999606	99,89	2078704	103,84	90	0,74000	0,760
2506239	125,19	2583816	129,07	150	0,92000	0,950
2610489	130,41	2611511	130,45	210	0,96000	0,960
2626122	131,19	2616937	130,73	300	0,97000	0,960

**Tabela 46** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
10031	0,50	335001	16,73	30	0,0036	0,12
1776790	88,75	2090018	104,40	90	0,6500	0,76
2309892	115,39	2694663	134,61	150	0,8400	0,99
2577484	128,75	2649064	132,33	210	0,9500	0,97
2583486	129,05	2662386	132,99	300	0,9500	0,98

**Tabela 47** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
15957	0,79	349029	17,43	30	0,0058	0,12
1899657	94,89	1814450	90,64	90	0,6900	0,66
2506277	125,20	2588541	129,31	150	0,9200	0,95
2689730	134,36	2663266	133,04	210	0,9800	0,97
2654477	132,60	2681967	133,97	300	0,9800	0,98

### III.B – Curvas de Rupturas Carvão Ativado Impregnado.

#### III.B.1 – Curvas de rupturas para o etilmercaptana.

**Tabela 48** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
324	0,014	123	0,0052	30	0,0011	0,00042
2514	0,11	49502	2,1100	90	0,0086	0,17000
48049	2,06	169006	7,2300	150	0,1600	0,58000
104441	4,47	193153	8,2700	210	0,3600	0,66000
158294	6,78	224172	9,5900	300	0,5400	0,77000

**Tabela 49** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
324	0,013	56	0,0024	30	0,0011	0,00019
2496	0,110	69349	2,9700	90	0,0086	0,24000
53671	2,290	163598	7,0100	150	0,1900	0,56000
120653	5,160	199591	8,5500	210	0,4200	0,69000
177639	7,610	220493	9,4400	300	0,6100	0,76000

**Tabela 50** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
123	0,0052	1397	0,059	30	0,00042	0,0048
25109	1,0700	82385	3,530	90	0,09000	0,2800
59746	2,5600	161631	6,920	150	0,21000	0,5600
127625	5,4600	211465	9,050	210	0,44000	0,7300
179688	7,6900	233962	10,02	300	0,62000	0,8100

**III.B.2 – Curvas de rupturas para o dimetilsulfeto.****Tabela 51** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
2387	0,43	1105	0,19	30	0,010	0,0047
2788	0,50	47942	8,61	90	0,011	0,2000
37880	6,80	132219	23,74	150	0,160	0,5600
104026	18,68	182298	32,73	210	0,440	0,7800
151846	27,26	208598	37,45	300	0,650	0,8900

**Tabela 52** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
2387	0,43	1274	0,23	30	0,010	0,0054
3222	0,58	48174	8,65	90	0,013	0,2100
34642	6,22	143764	25,81	150	0,150	0,6100
99902	17,94	184486	33,13	210	0,430	0,7900
160637	28,84	204776	36,77	300	0,680	0,8700

**Tabela 53** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
1963	0,35	1075	0,19	30	0,0084	0,0046
2812	0,50	55231	9,92	90	0,0120	0,2300
52379	9,41	135026	24,25	150	0,2200	0,5800
107692	19,34	180316	32,38	210	0,4600	0,7700
172276	30,93	209355	37,59	300	0,7300	0,8900



### III.B.3 – Curvas de rupturas para o isopropilmercaptana.

**Tabela 54** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
13888	1,97	344772	49,01	30	0,028	0,68
137552	19,55	487731	69,33	90	0,270	0,97
493669	70,18	499468	71,01	150	0,980	0,99
490763	69,77	500919	71,21	210	0,980	0,99
496198	70,54	503782	71,62	300	0,980	0,99

**Tabela 55** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
11260	1,60	364321	51,79	30	0,022	0,72
196156	27,89	477896	67,94	90	0,390	0,95
503597	71,59	489946	69,65	150	0,990	0,97
499780	71,05	502312	71,41	210	0,990	0,99
497832	70,77	503505	71,58	300	0,990	0,99

**Tabela 56** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
14415	2,05	341633	48,57	30	0,028	0,67
167143	23,76	464131	65,98	90	0,330	0,92
489853	69,64	494248	70,26	150	0,970	0,98
495928	70,50	493574	70,16	210	0,980	0,98
490299	69,70	492099	69,96	300	0,980	0,98

### III.B.4 – Curvas de rupturas para o terc-butilmercaptana.

**Tabela 57** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
61147	8,63	519934	73,38	30	0,087	0,73
173792	24,53	656860	92,71	90	0,250	0,93
701381	98,99	679070	95,84	150	0,990	0,96
695456	98,16	688990	97,25	210	0,990	0,98
695396	98,15	705225	99,54	300	0,990	0,99

**Tabela 58** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
70432	9,94	498731	70,39	30	0,099	0,71
174086	24,57	656973	92,73	90	0,240	0,93
694487	98,02	677541	95,63	150	0,980	0,96
697840	98,49	696437	98,29	210	0,990	0,99
697917	98,50	710848	100,33	300	0,990	1,00

**Tabela 59** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
73937	10,44	538031	75,94	30	0,10	0,76
174234	24,59	643046	90,76	90	0,25	0,91
691907	97,66	650653	91,83	150	0,98	0,92
690451	97,45	673806	95,10	210	0,98	0,95
692722	97,77	691514	97,60	300	0,98	0,98

**III.B.5 – Curvas de rupturas para o metiletilsulfeto.****Tabela 60** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
222	0,037	1361	0,230	30	0,00068	0,0042
1589	0,260	142765	23,72	90	0,00490	0,4400
44310	7,360	276795	45,98	150	0,14000	0,8600
126734	21,050	303904	50,49	210	0,39000	0,9400
191491	31,810	317345	52,72	300	0,59000	0,9800

**Tabela 61** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
598	0,099	120	0,019	30	0,0018	0,00037
1639	0,270	96620	16,050	90	0,0051	0,29000
41820	6,950	262869	43,670	150	0,1300	0,81000
139593	23,190	295345	49,070	210	0,4300	0,91000
219135	36,410	305068	50,680	300	0,6800	0,94000

**Tabela 62** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
461	0,076	147	0,024	30	0,0014	0,00045
1956	0,320	84590	14,050	90	0,0060	0,26000
67498	11,210	254203	42,230	150	0,2100	0,78000
160499	26,660	290310	48,230	210	0,4900	0,89000
233691	38,820	303804	50,470	300	0,7200	0,92000

**III.B.6 – Curvas de rupturas para o sec-butilmercaptana.****Tabela 63** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
933	0,12	420213	54,87	30	0,0016	0,75
425263	55,53	505239	65,97	90	0,7600	0,90
530888	69,32	543009	70,91	150	0,9400	0,96
534157	69,75	553614	72,29	210	0,9500	0,99
532704	69,56	554620	72,43	300	0,9500	0,99

**Tabela 64** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
931	0,12	409213	53,44	30	0,0016	0,72
416764	54,42	485239	63,36	90	0,7400	0,86
516404	67,43	533009	69,60	150	0,9200	0,94
541671	70,74	563614	73,60	210	0,9600	1,00
558786	72,97	564512	73,72	300	0,9900	1,00

**Tabela 65** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
5799	0,76	416459	54,38	30	0,010	0,74
433141	56,56	470241	61,41	90	0,770	0,84
538793	70,36	552652	72,17	150	0,960	0,98
558788	72,97	563009	73,52	210	0,990	1,00
554919	72,47	563125	73,54	300	0,990	1,00

### III.B.7 – Curvas de rupturas para o tetrahidrotiofeno.

**Tabela 66** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
66	0,0033	298812	14,92	30	0,000024	0,11
24232	1,2100	1860751	92,95	90	0,008900	0,68
1502974	75,0800	2441355	121,96	150	0,550000	0,89
2164002	108,1000	2561398	127,95	210	0,790000	0,94
2355263	117,6500	2596237	129,69	300	0,870000	0,95

**Tabela 67** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
66	0,0033	249986	12,48	30	0,000024	0,092
28534	1,4200	1647683	82,31	90	0,010000	0,610
1582265	79,0400	2361322	117,95	150	0,580000	0,870
2218092	110,8000	2499351	124,85	210	0,820000	0,920
2413834	120,5800	2505930	125,18	300	0,890000	0,920

**Tabela 68** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
176	0,0088	221111	11,05	30	0,000064	0,081
25826	1,2900	1669861	83,42	90	0,009500	0,610
1604183	80,1400	2529968	126,38	150	0,590000	0,930
2401431	119,9600	2501251	124,95	210	0,880000	0,920
2571937	128,4800	2522417	126,01	300	0,950000	0,930

### III.C – Curvas de Rupturas Carvão Ativado Oxidado.

#### III.C.1 – Curvas de rupturas para o etilmercaptana.

**Tabela 69** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
2523	0,11	123	0,0053	30	0,0087	0,00042
22612	0,97	31143	1,3300	90	0,0780	0,11000
77922	3,34	161691	6,9200	150	0,2700	0,56000
148971	6,38	193705	8,2900	210	0,5100	0,67000
205062	8,78	220571	9,4500	300	0,7100	0,76000

**Tabela 70** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
2614	0,11	123	0,0053	30	0,0090	0,00042
21430	0,92	33359	1,4300	90	0,0710	0,12000
71696	3,07	153846	6,5800	150	0,2500	0,53000
137051	5,87	189006	8,0900	210	0,4700	0,65000
195571	8,37	214886	9,2100	300	0,6700	0,74000

**Tabela 71** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
2610	0,11	221	0,0095	30	0,0090	0,00076
20610	0,88	37709	1,6100	90	0,0710	0,13000
95227	4,08	151574	6,4900	150	0,3300	0,52000
163100	6,98	193632	8,2900	210	0,5600	0,67000
217162	9,29	223075	9,5500	300	0,7500	0,77000

**III.C.2 – Curvas de rupturas para o dimetilsulfeto.****Tabela 72** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
1705	0,31	1705	0,31	30	0,0073	0,0073
14600	2,62	59497	10,68	90	0,0620	0,2500
51511	9,25	129721	23,29	150	0,2200	0,5500
134518	24,15	199721	35,86	210	0,5700	0,8500
195562	35,12	202133	36,29	300	0,8300	0,8600

**Tabela 73** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
1705	0,31	1345	0,24	30	0,0073	0,0057
15019	2,69	77585	13,93	90	0,0640	0,3300
58609	10,52	142560	25,59	150	0,2500	0,6100
121223	21,77	190440	34,19	210	0,5200	0,8100
185362	33,28	201605	36,20	300	0,7900	0,8600

**Tabela 74** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
1705	0,31	2476	0,44	30	0,0073	0,011
17770	3,19	82220	14,76	90	0,0760	0,350
77547	13,92	141311	25,37	150	0,3300	0,600
147506	26,49	188994	33,93	210	0,6300	0,810
202145	36,29	201902	36,25	300	0,8600	0,860

**III.C.3 – Curvas de rupturas para o isopropilmercaptana.****Tabela 75** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
172601	24,54	340899	48,46	30	0,34	0,67
321848	45,75	466464	66,31	90	0,64	0,92
465451	66,17	479102	68,11	150	0,92	0,95
474075	67,39	479389	68,15	210	0,94	0,95
469521	66,75	472276	67,14	300	0,94	0,95

**Tabela 76** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
176796	25,13	359724	51,14	30	0,35	0,71
336946	47,89	475608	67,61	90	0,67	0,94
457696	65,06	480602	68,32	150	0,91	0,95
475316	67,57	489814	69,63	210	0,94	0,97
467871	66,51	487668	69,33	300	0,94	0,97

**Tabela 77** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
189986	27,01	362803	51,57	30	0,38	0,72
364423	51,81	469107	66,69	90	0,72	0,93
469617	66,76	489956	69,65	150	0,93	0,97
482476	68,59	510473	72,57	210	0,96	1,00
488079	69,38	492487	70,01	300	0,97	0,99

### III.C.4 – Curvas de rupturas para o terc-butilmercaptana.

**Tabela 78** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
137169	19,36	525002	74,09	30	0,19	0,74
660344	93,20	667205	94,17	90	0,94	0,94
697238	98,41	681264	96,15	150	0,98	0,96
704476	99,43	700803	98,91	210	0,99	0,99
710168	100,23	708996	100,07	300	1,00	1,00

**Tabela 79** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
122384	17,27	500910	70,69	30	0,17	0,71
648622	91,55	678193	95,72	90	0,92	0,96
697183	98,40	681478	96,18	150	0,98	0,97
698014	98,52	704115	99,38	210	0,99	0,99
697593	98,46	702251	99,12	300	0,99	0,99

**Tabela 80** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
166688	23,53	522963	73,81	30	0,24	0,74
682718	96,36	651411	91,94	90	0,97	0,92
707011	99,79	678817	95,81	150	1,00	0,96
706542	99,72	699933	98,79	210	1,00	0,99
705667	99,59	703569	99,30	300	1,00	0,99

### III.C.5 – Curvas de rupturas para o metiletilsulfeto.

**Tabela 81** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
12674	2,11	1359	0,22	30	0,039	0,0042
44639	7,42	116421	19,34	90	0,140	0,3600
92461	15,36	211739	35,18	150	0,280	0,6500
194020	32,23	284895	47,33	210	0,600	0,8800
242946	40,36	291286	48,39	300	0,750	0,9000

**Tabela 82** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
19216	3,19	1598	0,26	30	0,059	0,0049
42254	7,02	122214	20,30	90	0,130	0,3800
102042	16,95	219584	36,48	150	0,320	0,6800
205338	34,11	268978	44,69	210	0,640	0,8300
269953	44,85	271217	45,06	300	0,830	0,8400

**Tabela 83** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
11598	1,93	1127	0,19	30	0,036	0,0034
42214	7,01	132143	21,95	90	0,130	0,4100
98978	16,44	216916	36,04	150	0,310	0,6700
191217	31,77	271497	45,11	210	0,590	0,8400
245861	40,85	276099	45,87	300	0,760	0,8500

**III.C.6 – Curvas de rupturas para o sec-butilmercaptana.****Tabela 84** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
232217	30,32	447624	58,45	30	0,41	0,79
484831	63,31	513941	67,11	90	0,86	0,91
500679	65,38	564066	73,66	150	0,89	1,00
554625	72,43	579736	75,71	210	0,99	1,01
566874	74,03	572295	74,74	300	1,00	1,01

**Tabela 85** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
233109	30,44	416440	54,38	30	0,42	0,74
460847	60,18	468553	61,19	90	0,82	0,83
511476	66,79	562890	73,51	150	0,91	1,00
562193	73,42	580665	75,83	210	1,00	1,01
566738	74,00	574840	75,07	300	1,00	1,01



**Tabela 86** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
198756	25,96	409453	53,47	30	0,35	0,73
482112	62,96	457223	59,71	90	0,85	0,81
501264	65,45	549000	71,69	150	0,89	0,98
557828	72,85	541947	70,77	210	0,99	0,98
553258	72,24	529074	69,09	300	0,99	0,98

**III.C.7 – Curvas de rupturas para o tetrahidrotiofeno.****Tabela 87** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/100 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
3367	0,16	297639	14,87	30	0,0012	0,11
1190031	59,44	1501696	75,02	90	0,4400	0,55
1720899	85,96	2503971	125,08	150	0,6300	0,92
2352327	117,51	2484878	124,13	210	0,8600	0,92
2479088	123,84	2527793	126,28	300	0,9100	0,93

**Tabela 88** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/150 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
2431	0,12	228812	11,43	30	0,00089	0,084
913372	45,63	1500929	74,97	90	0,34000	0,550
1815184	90,68	2493950	124,58	150	0,67000	0,920
2299090	114,85	2479343	123,86	210	0,84000	0,920
2383607	119,07	2572851	128,53	300	0,87000	0,950

**Tabela 89** - Dados das curvas de rupturas nas condições de dessorção de 60°C/200 bar

Adsorção		Dessorção		Tempo	C/C <sub>0</sub>	C/C <sub>0</sub>
Área	Massa	Área	Massa			
				0	0	0
2163	0,11	263859	13,18	30	0,00079	0,097
1076383	53,77	1907006	95,26	90	0,39000	0,700
1925574	96,19	2512391	125,51	150	0,71000	0,920
2365563	118,17	2572729	128,52	210	0,87000	0,950
2492885	124,53	2592091	129,49	300	0,92000	0,950

**III.D – Dados para determinação das capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações (%).**

**III.D.1 – Curvas de rupturas para o etilmercaptana.**

**Tabela 90** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0124	5,009	0,0307	139	0,33	
Dessorção 100 bar	0,0124	5,012	0,0307	152	0,29	92,0
Adsorção	0,0124	5,132	0,0309	129	0,35	
Dessorção 150 bar	0,0124	4,952	0,0309	142	0,31	89,2
Adsorção	0,0124	4,988	0,0306	134	0,33	
Dessorção 200 bar	0,0124	5,148	0,0306	148	0,31	94,7

**Tabela 91** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0124	4,95	0,0306	62	0,47	
Dessorção 100 bar	0,0124	5,04	0,0306	129	0,34	72,7
Adsorção	0,0124	5,00	0,0313	70	0,45	
Dessorção 150 bar	0,0124	5,03	0,0313	134	0,33	72,7
Adsorção	0,0124	5,016	0,0319	78	0,43	
Dessorção 200 bar	0,0124	5,00	0,0319	141	0,31	71,2

**Tabela 92** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0124	5,00	0,0297	91	0,43	
Dessorção 100 bar	0,0124	5,04	0,0297	124	0,37	84,9
Adsorção	0,0124	5,01	0,0309	85	0,43	
Dessorção 150 bar	0,0124	4,98	0,0309	120	0,35	82,9
Adsorção	0,0124	5,10	0,0301	100	0,42	
Dessorção 200 bar	0,0124	5,10	0,0301	123	0,37	88,1

### III.D.2 – Curvas de rupturas para o dimetilsulfeto.

**Tabela 93** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0528	5,009	0,0307	131	1,45	
Dessorção 100 bar	0,0528	5,012	0,0307	132	1,44	99,9
Adsorção	0,0528	5,132	0,0309	133	1,46	
Dessorção 150 bar	0,0528	4,952	0,0309	128	1,45	99,2
Adsorção	0,0528	4,988	0,0306	156	1,23	
Dessorção 200 bar	0,0528	5,148	0,0306	162	1,22	98,7

**Tabela 94** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0528	5,00	0,0297	58	2,15	
Dessorção 100 bar	0,0528	5,04	0,0297	115	1,66	77,1
Adsorção	0,0528	5,01	0,0309	58	2,07	
Dessorção 150 bar	0,0528	4,98	0,0309	117	1,56	74,9
Adsorção	0,0528	5,016	0,0319	65	1,95	
Dessorção 200 bar	0,0528	5,00	0,0319	116	1,52	77,8

**Tabela 95** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0528	5,00	0,0297	97	1,80	
Dessorção 100 bar	0,0528	5,04	0,0297	151	1,33	74,0
Adsorção	0,0528	5,01	0,0309	93	1,77	
Dessorção 150 bar	0,0528	4,98	0,0309	156	1,22	69,2
Adsorção	0,0528	5,10	0,0301	110	1,69	
Dessorção 200 bar	0,0528	5,10	0,0301	156	1,28	75,6

### III.D.3 – Curvas de rupturas para o isopropilmercaptana.

**Tabela 96** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0716	5,009	0,0307	248	0,59	
Dessorção 100 bar	0,0716	5,012	0,0307	265	0,40	68,1
Adsorção	0,0716	5,132	0,0309	241	0,70	
Dessorção 150 bar	0,0716	4,952	0,0309	253	0,52	75,3
Adsorção	0,0716	4,988	0,0306	245	0,63	
Dessorção 200 bar	0,0716	5,148	0,0306	257	0,51	81,0

**Tabela 97** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0716	5,00	0,0297	193	1,28	
Dessorção 100 bar	0,0716	5,04	0,0297	267	0,39	30,4
Adsorção	0,0716	5,01	0,0309	203	1,12	
Dessorção 150 bar	0,0716	4,98	0,0309	267	0,37	33,3
Adsorção	0,0716	5,016	0,0319	197	1,15	
Dessorção 200 bar	0,0716	5,00	0,0319	262	0,42	36,7

**Tabela 98** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0716	5,00	0,0297	221	0,94	
Dessorção 100 bar	0,0716	5,04	0,0297	256	0,53	55,8
Adsorção	0,0716	5,01	0,0309	222	0,89	
Dessorção 150 bar	0,0716	4,98	0,0309	262	0,43	48,4
Adsorção	0,0716	5,10	0,0301	231	0,83	
Dessorção 200 bar	0,0716	5,10	0,0301	266	0,41	48,9

#### III.D.4 – Curvas de rupturas para o terc-butilmercaptana.

**Tabela 99** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,1066	5,009	0,0307	252	0,82	
Dessorção 100 bar	0,1066	5,012	0,0307	264	0,61	74,6
Adsorção	0,1066	5,132	0,0309	254	0,81	
Dessorção 150 bar	0,1066	4,952	0,0309	252	0,80	98,8
Adsorção	0,1066	4,988	0,0306	258	0,71	
Dessorção 200 bar	0,1066	5,148	0,0306	260	0,71	99,7

**Tabela 100** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,1066	5,00	0,0297	188	1,99	
Dessorção 100 bar	0,1066	5,04	0,0297	265	0,63	31,6
Adsorção	0,1066	5,01	0,0309	197	1,77	
Dessorção 150 bar	0,1066	5,01	0,0309	264	0,61	34,2
Adsorção	0,1066	5,016	0,0319	195	1,74	
Dessorção 200 bar	0,1066	5,00	0,0319	260	0,66	38,2

**Tabela 101** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,1066	5,00	0,0297	244	0,99	
Dessorção 100 bar	0,1066	5,04	0,0297	267	0,58	58,1
Adsorção	0,1066	5,01	0,0309	240	1,02	
Dessorção 150 bar	0,1066	4,98	0,0309	267	0,56	55,1
Adsorção	0,1066	5,10	0,0301	248	0,92	
Dessorção 200 bar	0,1066	5,10	0,0301	265	0,61	67,0

### III.D.5 – Curvas de rupturas para o metiletilsulfeto.

**Tabela 102** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0537	5,009	0,0307	179	1,05	
Dessorção 100 bar	0,0537	5,012	0,0307	178	1,06	100,8
Adsorção	0,0537	5,132	0,0309	187	1,00	
Dessorção 150 bar	0,0537	4,952	0,0309	184	0,99	99,7
Adsorção	0,0537	4,988	0,0306	189	0,97	
Dessorção 200 bar	0,0537	5,148	0,0306	191	0,98	100,9

**Tabela 103** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0537	5,00	0,0297	64	2,12	
Dessorção 100 bar	0,0537	5,04	0,0297	192	0,97	45,9
Adsorção	0,0537	5,01	0,0309	71	1,99	
Dessorção 150 bar	0,0537	4,98	0,0309	177	1,05	53,0
Adsorção	0,0537	5,016	0,0319	82	1,83	
Dessorção 200 bar	0,0537	5,00	0,0319	172	1,07	58,4

**Tabela 104** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0537	5,00	0,0297	106	1,75	
Dessorção 100 bar	0,0537	5,04	0,0297	167	1,20	68,7
Adsorção	0,0537	5,01	0,0309	114	1,61	
Dessorção 150 bar	0,0537	4,98	0,0309	163	1,17	73,0
Adsorção	0,0537	5,10	0,0301	106	1,76	
Dessorção 200 bar	0,0537	5,10	0,0301	166	1,21	69,0

### III.D.6 – Curvas de rupturas para o sec-butilmercaptana.

**Tabela 105** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0877	5,009	0,0307	230	0,98	
Dessorção 100 bar	0,0877	5,012	0,0307	256	0,62	63,6
Adsorção	0,0877	5,132	0,0309	230	1,01	
Dessorção 150 bar	0,0877	4,952	0,0309	242	0,81	80,2
Adsorção	0,0877	4,988	0,0306	234	0,93	
Dessorção 200 bar	0,0877	5,148	0,0306	236	0,93	100,1

**Tabela 106** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0877	5,00	0,0297	203	1,43	
Dessorção 100 bar	0,0877	5,04	0,0297	247	0,77	54,1
Adsorção	0,0877	5,01	0,0309	203	1,36	
Dessorção 150 bar	0,0877	4,98	0,0309	246	0,76	55,5
Adsorção	0,0877	5,016	0,0319	209	1,24	
Dessorção 200 bar	0,0877	5,00	0,0319	246	0,72	58,5

**Tabela 107** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,0877	5,00	0,0297	231	1,01	57,9
Dessorção 100 bar	0,0877	5,04	0,0297	260	0,58	
Adsorção	0,0877	5,01	0,0309	230	0,98	66,5
Dessorção 150 bar	0,0877	4,98	0,0309	253	0,65	
Adsorção	0,0877	5,10	0,0301	227	1,07	79,9
Dessorção 200 bar	0,0877	5,10	0,0301	242	0,86	

### III.D.7 – Curvas de rupturas para o tetrahidrotiofeno.

**Tabela 108** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado virgem

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,1374	5,009	0,0307	204	2,14	74,89
Dessorção 100 bar	0,1374	5,012	0,0307	228	1,60	
Adsorção	0,1374	5,132	0,0309	210	2,03	79,98
Dessorção 150 bar	0,1374	4,952	0,0309	226	1,62	
Adsorção	0,1374	4,988	0,0306	215	1,88	96,87
Dessorção 200 bar	0,1374	5,148	0,0306	220	1,82	

**Tabela 109** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado impregnado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,1374	5,00	0,0297	132	3,87	58,94
Dessorção 100 bar	0,1374	5,04	0,0297	202	2,28	
Adsorção	0,1374	5,01	0,0309	136	3,63	58,98
Dessorção 150 bar	0,1374	4,98	0,0309	203	2,14	
Adsorção	0,1374	5,016	0,0319	144	3,35	59,63
Dessorção 200 bar	0,1374	5,00	0,0319	207	1,99	

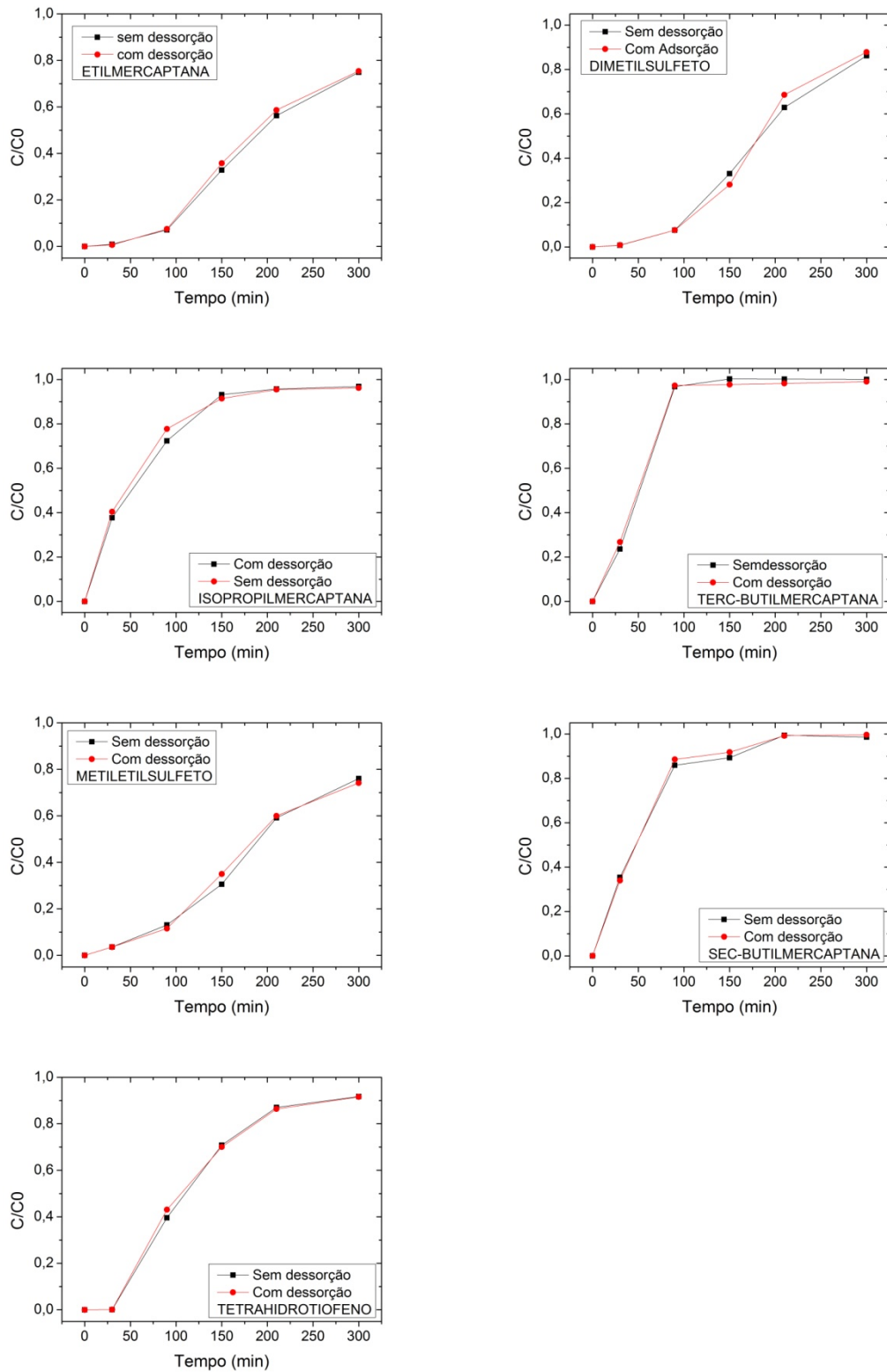


**Tabela 110** - Capacidades de adsorção e suas respectivas regenerações para o carvão ativado oxidado

	<b>Conc. Inicial (mg/L)</b>	<b>Vazão (mL/min)</b>	<b>Massa CA (g)</b>	<b>Área</b>	<b>qsat (mg/g)</b>	<b>Regeneração %</b>
Adsorção	0,1374	5,00	0,0297	170	3,00	
Dessorção 100 bar	0,1374	5,04	0,0297	203	2,24	74,76
Adsorção	0,1374	5,01	0,0309	163	3,04	
Dessorção 150 bar	0,1374	4,98	0,0309	203	2,13	69,99
Adsorção	0,1374	5,10	0,0301	172	2,96	
Dessorção 200 bar	0,1374	5,10	0,0301	215	1,95	66,18

## ANEXO IV – Gráficos.

### IV.A – Gráficos com e sem a etapa de dessorção anterior a primeira adsorção do carvão ativado oxidado.



**Figura 34** - Relação entre as curvas de rupturas sem a etapa de dessorção anterior a adsorção e com a etapa de dessorção