SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS DE ALGINATO E QUITOSANA DOPADAS COM FERRO E NÍQUEL PARA REMOÇÃO POR ADSORÇÃO DE TIOFENO EM COMBUSTÍVEL SINTÉTICO

JOÃO G. DE OLIVEIRA NETO[1], LEONARDO S. RODRIGUES[2], RAYCHIMAM D. S. BEZERRA[1], MÔNICA R. DE SÁ[2], GUILHERME A. MAGALHÃES JÚNIOR[1], MAYARA DE S. OLIVEIRA[1]

[1]Instituto Federal do Ceará (IFCE), [2]Universidade Federal do Maranhão (UFMA)
<joaogomes.quimico@gmail.com>, <leorodrigues4@hotmail.com>, <rayhiman.d@gmail.com>, <monika.sa@hotmail.com>, <guilhermejr1201@gmail.com>, <mdsoliveira24@gmail.com>
DOI: 10.21439/conexoes.v12i1.1337

Resumo. A preocupação com o meio ambiente e a saúde da população são duas vertentes que estão diretamente relacionadas com a qualidade do ar e que influenciam regulamentações de emissões veiculares. Órgãos governamentais em todo o mundo têm estipulado cronogramas com reduções de tiocompostos na gasolina e no diesel nas últimas décadas. Desta forma, este trabalho visa avaliar a aplicação do processo adsortivo na remoção de compostos sulfurados, utilizando adsorventes a base de polímeros naturais puros e dopados com metais Fe e Ni. Os adsorventes foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e taxa de intumescimento. Nos experimentos adsortivos, utilizando um *shaker* com rotação de 160 rpm, durante 480 min, foram avaliadas massas de adsorventes em concentrações distintas, a fim de encontrar melhores resultados. Para os testes cinéticos, utilizou-se a melhor massa e concentração obtidos no teste de dosagem, sendo a cinética feita em temperatura ambiente. As alíquotas retiradas nos processos adsortivos foram analisadas em um cromatógrafo líquido. A modelagem cinética dos dados obtidos foi realizada segundo *Lagergren* de pseudo primeira e pseudo segunda ordens. Os resultados obtidos mostraram que os adsorventes funcionalizados com diferentes metais, Ferro e Níquel apresentaram percentuais promissores de remoção (67,01% e 73,61%) quando comparados com as microesferas puras (27,01%). A dosagem de 4 g/L foi a que melhor se adequou ao estudo para todos os adsorventes e todas as concentrações do adsorbato. Nos estudos de cinética, pode-se considerar que as reações de adsorção seguem o modelo de *Lagergren* pseudo 2ª ordem.

Palavras-chaves: Emissões veiculares. Adsorção. Microesferas. Alginato. Quitosana Tiofeno.

Abstract. Concern about the environment and the health of the population are two aspects that are directly related to air quality and that influence vehicle emissions regulations. Government agencies around the world have set timelines with reductions in thiocompounds in gasoline and diesel in the last decades. In this way, this work aims to evaluate the application of the adsorption process in the removal of sulfur compounds, using adsorbents based on pure natural polymers and doped with Fe and Ni metals. The adsorbents were synthesized and characterized by spectroscopy in the infrared region and swelling rate. In the adsorption experiments, using a shaker rotated at 160 rpm for 480 min, different masses of adsorbents were evaluated in different concentrations in order to find better results. For the kinetic tests, the best mass and concentration obtained in the dosage test was used, and the kinetics were done at room temperature. The aliquots collected in the adsorptive processes were analyzed in a liquid chromatograph. The kinetic modeling of the obtained data was performed according to Lagergren of pseudo first and pseudo second orders. The adsorbents functionalized with different metals, Iron and Nickel presented promising percentages of removal (67.01% and 73.61%) when compared to pure microspheres (27.01%). The dosage of 4 g / L was the best fit for the study for all adsorbents and all concentrations of adsorbate. In the kinetic studies, it can be considered that the adsorption reactions follow the Lagergren pseudo 2nd order model.

Keywords: Vehicle emissions. Adsorption. Microspheres. Alginate. Chitosan. Thiophene.

Artigo submetido em 23 jul. 2017 e aceito em 29 nov. 2017

1 INTRODUÇÃO

O temor com a durabilidade dos recursos naturais e com a deterioração do meio ambiente pelas atividades humanas é atualmente de grande importância e destaque na sociedade (FERNANDES, 2005). Neste contexto, a qualidade do ar é um tema que influencia de forma direta a legislação de emissões veiculares. Condições climáticas e concentração de poluentes são eventos críticos de alta magnitude deste impacto, afetando não somente o meio ambiente, mas também a saúde humana (BAIRD, 2002).

No Brasil, em setembro de 2016, os dados apontaram cerca de 53.354,921 veículos que circulam em todo o país a base de diesel e gasolina (BRASIL, 2016). Por estas estimativas consideráveis, o país busca formas de reduzir o teor de enxofre presentes nos combustíveis. O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) em 2009, estipulou medidas mais severas para a redução do teor de compostos sulfurosos presentes nos combustíveis, para 50 ppm, todavia, espera-se encontrar somente 10 ppm destes grupos nos combustíveis atualmente.

Vale destacar que na evaporação dos combustíveis são emitidos poluentes atmosféricos, os quais possuem ainda, características reativas fundamentais que os levam a reagirem com outros elementos presentes na atmosfera, gerando como consequência outros indesejáveis compostos, ácido sulfúrico, ozônio, dentre outros (AGUIAR, 2007).

O enxofre está presente nos combustíveis em sua forma elementar, mercaptanas, sulfetos, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados alquílicos. Estes compostos são poluentes de alto ponto de ebulição e de difícil remoção por processos convencionais (KROPP et al., 1997).

Com isto, as indústrias têm investido cada vez mais em novos métodos e tecnologias para a remoção de enxofre, preferencialmente as de baixo custo para atender as especificações ambientais. A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), juntamente com Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), são os principais órgãos que fiscalizam os teores de compostos sulfurados para os combustíveis automotivos (DAUZACKER; PALOMBO, 2003).

Tradicionalmente as refinarias de petróleo utilizam o processo chamado de hidrodessulfurização (HDS), com o intuito de diminuir o teor de enxofre, no entanto, este tratamento de dessulfurização de compostos sulfurados provoca mudanças no destilado, o que acarreta alteração nas propriedades físico-químicas do material (TAKASHI et al., 2002).

Dessa forma, a dessulfurização de combustíveis está recebendo grande atenção da comunidade científica devido ao alto teor de enxofre presente nos combustíveis, para atingir esse objetivo, algumas novas tecnologias de dessulfurização, como a adsorção, biodesulfurização, dessulfurização oxidativa, dessulfurização extrativa, etc, têm sido exploradas (MAYBODI et al., 2011).

Entre estes métodos, a remoção seletiva de compostos de enxofre de combustíveis de transporte através da adsorção por complexação-π é atualmente a alternativa mais promissora, onde é formada uma ligação dativa do orbital d do metal para o orbital π desocupado do ligante. Estes processos são menos complexos e partem do princípio de que adsorventes específicos (contendo metais de transição) são capazes de capturar seletivamente compostos como tióis (mercaptanas), tiofenos e dibenzotiofenos (HERNANDEZ-MALDONADO; YANG, 2003).

A dessulfurização por adsorção (ADS) é baseada na habilidade do sólido adsorvente em remover compostos organossulfurados das frações do petróleo. Em relação ao mecanismo de interação a ADS pode ser dividido em dois grupos: dessulfurização adsortiva reativa e dessulfurização adsortiva. A eficiência da dessulfurização é determinada principalmente pelas propriedades do adsorvente: capacidade de adsorção, seletividade para os compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade (BABICH; MOULIJN, 2003).

Conforme Ruthven (1984), a adsorção pode ser caracterizada como um processo em que as moléculas de um fluído (gás, líquido ou vapor) concentram-se em uma superfície de um material sólido, com ou sem reação química. O processo pode ocorrer em um campo de interação onde duas fases compartilham a mesma área, tais como, líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. O material adsorvido ou concentrado é chamado de adsorbato e a fase que adsorve ou captura é chamada de adsorvente (ROUQUEROL et al., 1999).

A adsorção além de ser considerado um processo eficiente na remoção de compostos sulfurosos, é caracterizada ainda, como uma técnica de remoção de custo baixo, simplicidade e facilidade (PUTRA et al, 2009). De acordo com Gomes (2011) o processo cinético na adsorção descreve a velocidade em que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade da reação depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza, massa atômica, solubilidade, dentre outros), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura, concentração).

Vários modelos cinéticos podem ser utilizados para a descrição da adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente. Os modelos de Lagergren de pseudo primeira e segunda ordens, são os mais utilizados nos estudos ad-

Artigo submetido em 23 jul. 2017 e aceito em 29 nov. 2017

sortivos em um único adsorbato em solução (HO; McKAY, 1999).

O desenvolvimento de materiais adsorventes eficientes para a remoção de compostos de enxofre tende a contribuir para o avanço dos processos de refino de petróleo. Dessa forma, o interesse pelo uso de substâncias adsorventes tem aumentado, pois estes materiais podem apresentar um baixo custo de produção e em alguns casos uma relativa facilidade de regeneração. Na literatura encontram-se difundidas muitas pesquisas envolvendo adsorventes comerciais como os carvões ativados e os materiais não convencionais como os resíduos naturais celulósicos, principalmente bagaços em pó, carvões vegetais de coco (KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2007) e de cana-de-açúcar (DEO MALL et al., 2007).

Microesferas de polissacarídeos naturais e biossorventes podem ser considerados adsorventes promissores de compostos sulfurados, por conta das suas áreas superficiais e distribuição dos tamanhos de poros para as moléculas que se deseja adsorver (ANIA et al., 2005).

Com base neste contexto, este trabalho busca sintetizar e caracterizar microesferas a base de alginato e quitosana dopadas com ferro e níquel, e aplicar estes adsorventes na remoção de compostos sulfurosos a partir de soluções em iso-octano, simulando um combustível sintético.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Adsorbato e Adsorventes

Foi utilizado como meio reacional (adsorbato) nos testes adsortivos soluções de tiofeno (SIGMA ALDRICH, P.A. 99%), em iso-octano (VETEC, 99%), representativo da parafina presente na gasolina. A Figura 1 mostra a estrutura molecular do tiofeno.

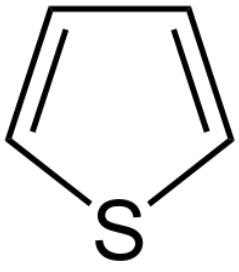


Figura 1: Estrutura molecular do Tiofeno.

Para a síntese dos adsorventes, as microesferas de alginato e quitosana (Al/Qt) foram preparadas via complexação polieletrolítica. Inicialmente preparou-se uma solução de Qt 1% em ácido acético 2%, permanecendo sob agitação magnética por 24 hs, logo após misturou-se cuidadosamente essa solução em cloreto de cálcio ($CaCl_2$) 1%, resultando em uma solução de Qt 0,5%. Em seguida gotejou-se uma solução de Al 2% em na razão m/m de Al/Qt 1:1, através de uma seringa comum acoplada a uma agulha de 21 mm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro, na solução de QT 0,5%. As microesferas formadas foram deixadas na solução por 24 horas, posteriormente secas a 60 ^{o}C durante 2 horas. Para a incorporação dos metais, níquel e ferro nos adsorventes, seguiu-se o mesmo procedimento acima, porém na solução de quitosana foi adicionada 0,01g de nitratos de Fe(III) e Ni(II), obtendo os matérias denominado Al/QtNi, e Al/QtFe. A Figura 2 apresenta o procedimento adotado para a síntese das microesferas.

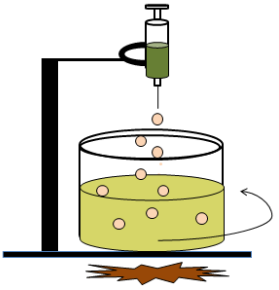


Figura 2: Procedimento de síntese das microesferas de Alginato e Quitosana.

Os materiais adsorventes foram caracterizados de acordo com sua cinética de intumescimento e propriedades vibracionais (FTIR). O grau de intumescimento dos complexos foi determinado pela razão entre a massa de água absorvida pelo complexo (m_{agua}) pela massa de complexo seco (m_{seca}) em função do tempo de acordo com a Equação (1).

$$GI = (m_{agua} - m_{seca}/m_{seca}) \quad (1)$$

Onde: GI é a quantidade de água por grama de microesfera, m_{agua} é a massa de água absorvida pelas microesferas e m_{seca} é a massa das microesferas secas.

Para análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com refletância atenuada (ATR) dos materiais sintetizados utilizou-se um espectrômetro no infravermelho modelo Spectrum 100 FT-IR da PerkinElmer com resolução de 4 cm^{-1}, velocidade de varredura de 10 scans/min e os gráficos foram registrados de 4000 a 550 cm^{-1}. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do Instituto Federal do Ceará (IFCE) em Fortaleza.

2.2 Estudos da Adsorção

Para o estudo dos processos adsortivos realizou-se dois ensaios, efeito de dosagem e cinética de adsorção. O efeito de dosagem no adsorvente é um parâmetro muito importante na determinação da capacidade de adsorção e eficiência de remoção.

Avaliou-se quatro massas para cada adsorvente com o intuito de otimizar o processo, e gerar custo menor para aplicação em experimentos futuros. Em um *shaker* com rotação orbital de 160 rpm, sob temperatura ambiente (28°C +/- 2°) e período de agitação necessário para que os adsorventes atingissem o equilíbrio com o adsorbato (480 min), utilizou-se erlenmeyeres de 125 mL contendo 25, 50, 75, e 100 mg de cada adsorvente, e 25 mL da solução tiofeno em iso-octano (5 mgL^{-1}, 25 mgL^{-1}, 50 mgL^{-1}), correspondentes a dosagens de 1, 2, 3 e 4 g/L de massa do adsorvente por litro da solução de tiofeno em iso-octano.

Alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados e foram analisadas em um ultra cromatógrafo líquido de alta eficiência. A escala preparativa para as análises e determinações cromatográficas, consistiu nos dados apresentados na Tabela 1.

Para o ensaio Cinético de Adsorção utilizou-se massas de aproximadamente 100 mg de cada adsorvente (dosagem de 4 gL^{-1}), com um volume reacional de 25 mL com uma concentração de 25 mgL^{-1} da solução de tiofeno em iso-octano. Os testes foram realizados sob as mesmas condições de agitação, tempo de experimento e análise cromatográfica descritas anteriormente.

Foram utilizados dois modelos matemáticos para a modelagem cinética da adsorção: *Lagergren* de pseudo primeira ordem e *Lagergren* de pseudo segunda ordem, em seguida, verificou-se qual a melhor correlação dos dados obtidos. A Figura 3 descreve os procedimentos experimentais utilizados durante a síntese e aplicação das microesferas para tratamento de tiocomposto.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese e Caracterização dos Adsorventes

As microesferas foram sintetizadas pelo método de gotejamento e, logo após foram deixadas em estufa durante duas horas, com temperatura de 60 °C. A Figura 4 apresenta as micrografias dos adsorventes produzidos após um período de 120 minutos de secagem, obtidas a partir de microscópico óptico.

A produção de adsorventes específicos através da incorporação de metais (Fe e Ni) possui a capacidade de selecionar de forma efetiva compostos de enxofre,

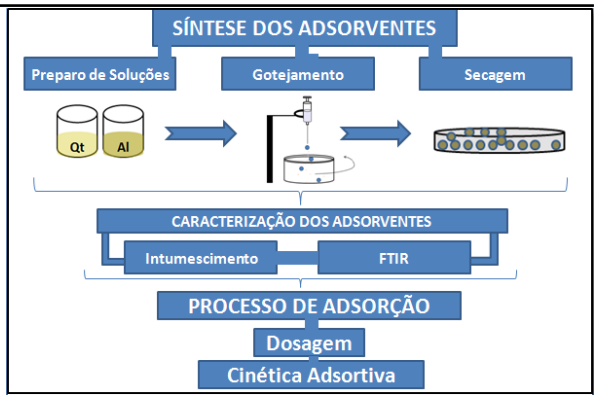


Figura 3: Etapas para síntese, caracterização e aplicação dos adsorventes.

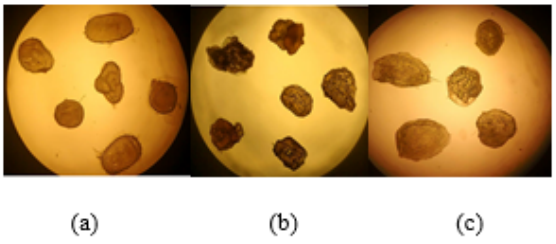


Figura 4: (a) AL/QT; (b) AL/QTFe; (c) AL/QTNi.

por atuarem como complexos nas moléculas de adsorbato com elétrons livres em orbitais-π (SALES,2015).

A cinética de intumescimento das microesferas é um fator que caracteriza os adsorventes de acordo com a quantidade de água absorvida pelo material polimérico. A Figura 4 mostra o grau de intumescimento das microesferas sem e com metal.

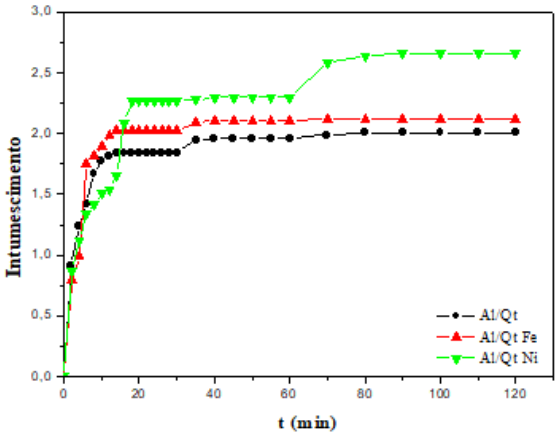


Figura 5: Intumescimento em água dos adsorventes.

Observou-se que o intumescimento foi maior para

Tabela 1 – Condições cromatográficas de análise.

Dados de operação: HPLC	
Solventes	Água Milli-Q (A) Acetonitrila (B)
Volume de injeção	2 µL
Fluxo	300 µL
Porcentagem dos solventes	A – 50% B – 50%
Comprimento de onda	230 nm
Tempo da corrida	2,5 minutos

as microesferas de Al/QtNi que absorveram aproximadamente 2,66 gramas de água por grama de microesferas. Para as microesferas de Al/QtFe e microesfera pura, obteve-se respectivamente 2,12 e 1,99 gramas de água por grama de microesferas.

Pode-se constatar que nos primeiros minutos do ensaio cinético, todas as microesferas absorveram bastante água. De acordo com Maciel et al., (2016) quanto maior o valor do intumescimento melhor é a estabilidade do adsorvente em solução.

Microesferas dopada com metal tem um grau de intumescimento maior do que as microesferas sem metal. Isso pode ser devido a maior flexibilidade da cadeia polimérica nos complexos que tem metal em sua estrutura (Figura 5).

A análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma das principais técnicas utilizadas para a caracterização de um material adsorvente, pois permite a identificação e atribuição de bandas e vibrações dos grupos funcionais contidos no material polimérico com, e isento de material metálico.

A Figura 6 mostra o espectro FTIR, onde é possível perceber a interação eletrostática entre alginato e quitosana, bem como a incorporação dos metais no complexo biopolimérico. Os picos arredondados identificados por volta de 3000-3500 cm^{-1} em (b) e (c) são referentes ao grupo característico – OH (CHAVES et al., 2010). A interação entre quitosana e alginato pode ser reconhecida através dos picos 1700-1800 cm^{-1} em (a) que é referente ao grupo carbonila da amida, assim como destacado por Abruzo et al., 2013.

Na Figura 6, a presença de picos entre 2300-2350 cm^{-1} em (b) pode ser atribuída à presença do metal

Na Figura 6(b), a presença de picos entre 2300-2350 cm^{-1} pode ser atribuída à presença do metal níquel nas microesferas de Al/Qt. Na Figura 6 (c), por volta de 2200-2400 cm^{-1}, o pico pode ser denotado pela presença do ferro no complexo polimérico, tais picos possuem forte relação com os resultados apresentados por Lima (2004), onde o mesmo determinou a presença de metais em catalisadores. Nas Figuras 6(b) e 6(c), corresponde à pequena vibração do C-H do grupo CH_3 o comprimento 1300 cm^{-1}, por volta de 1350-1750 cm^{-1} o pico apresentado é característico do estiramento da ligação – CN de grupos aminos (HORST, 2009). Vale ressaltar ainda que a interação eletrostática que existe entre a quitosana/alginato torna o adsorvente mais resistente (FINOTELLI et al., 2010).

3.2 Estudo do Processo Adsortivo

A dosagem de adsorvente é um parâmetro importante na determinação da capacidade de adsorção e percentagem de adsorção (eficiência de remoção). A Tabela 2, apresenta a influência da dosagem dos adsorventes naturais sobre a remoção dos compostos sulfurosos.

De um modo geral, para os adsorventes sintetizados, Al/Qt, Al/QtFe Al/QtNi, os resultados obtidos mostram que as remoções de tiofeno por adsorção foram máximas na dosagem 4 g/L para todas as concentrações.

Pôde-se observar ainda resultados promissores para a remoção de tiofeno, com destaque para as microesferas funcionalizadas com metais de transição (Fe e Ni), tal fato pode ser devido a maior capacidade, desses íons metálicos, de capturar compostos de enxofre. Este evento pode ser explicado pela eletronegatividade do níquel ser maior do que a do ferro e pelo grau de intumescimento mostrado na Figura 5.

Sendo a ordem de eficiência de remoção a seguinte: Al/QtNi > Al/QtFe > Al/Qt. Esta melhora adsortiva das microesferas na presença de metais pode ser destacada pela doação de elétrons do orbital π cheio do ligante dentro do orbital s desocupado do metal (HUANG, et al., 1999).

Destaca-se a concentração de 25 mgL^{-1}, onde a dosagem de 4 g/L apresentou valores bastantes significati-

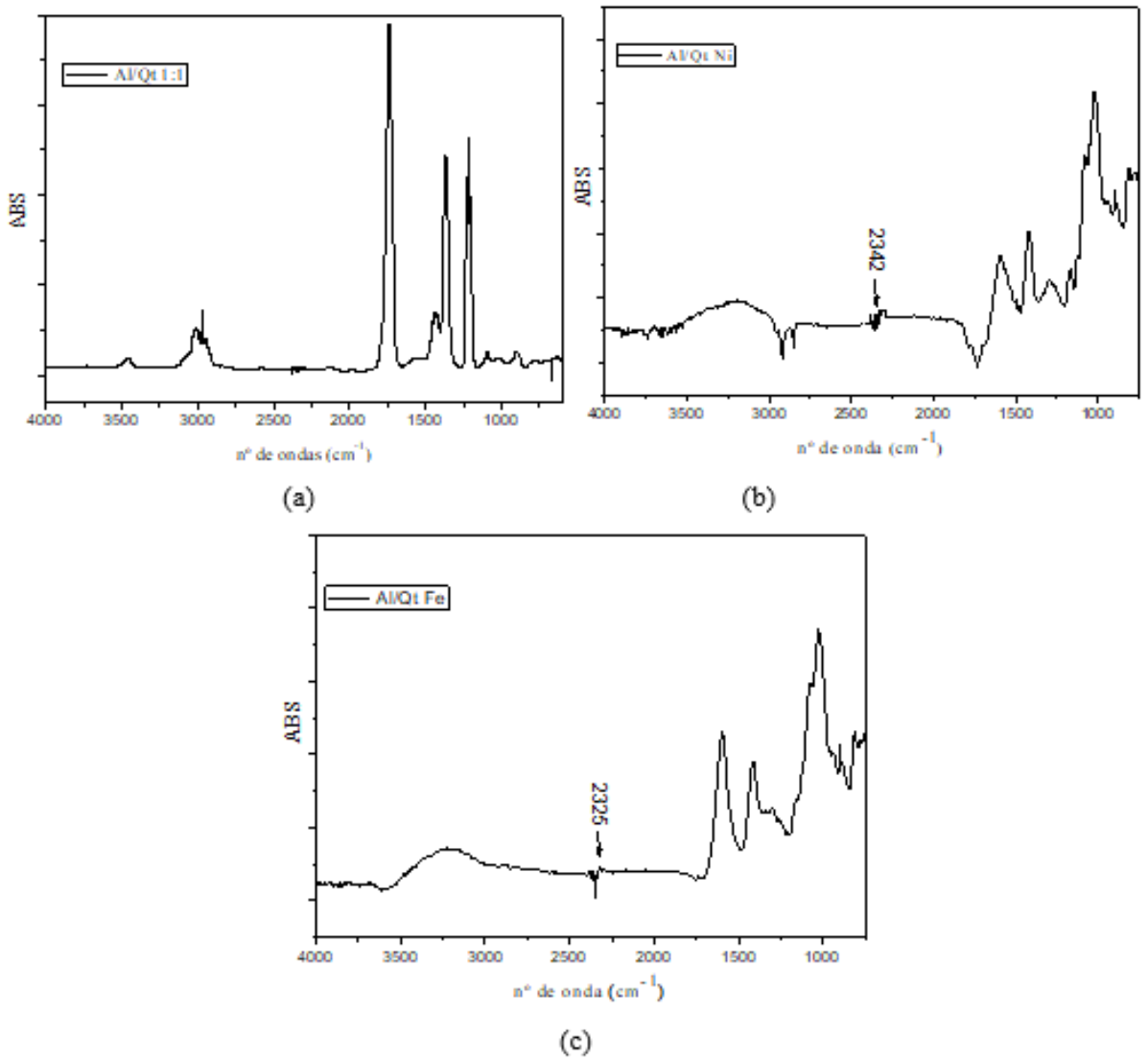


Figura 6: FTIR dos adsorventes sintetizados: Al/Qt (a), Al/QtNi (b) e Al/QtFe (c).

Tabela 2 – Efeito da dosagem na capacidade adsortiva e na remoção do tiofeno em iso-octano.

Concentração (mgL^{-1})	Dosagem (g/L)	Adsorventes					
		Al/Qt Fe		Al/Qt Ni		Al/Qt	
		q_e (mg/g)	Remoção (%)	q_e (mg/g)	Remoção (%)	q_e (mg/g)	Remoção (%)
5	1	1,03	18,83	0,99	18,05	0,33	12,36
	2	0,64	23,38	0,66	23,84	0,71	14,09
	3	0,49	27,16	0,56	30,86	0,50	20,09
	4	0,44	**31,54**	0,43	**32,58**	0,36	**29,14**
25	1	7,49	29,28	7,49	29,30	0,39	7,97
	2	5,47	43,43	5,59	43,53	0,435	9,62
	3	3,29	63,13	5,73	64,9	2,05	24,7
	4	6,30	**67,01**	4,17	**73,61**	1,73	**27,01**
50	1	12,70	25,31	13,20	26,31	10,20	20,33
	2	8,96	35,72	8,49	33,82	7,01	27,96
	3	6,75	40,34	7,91	47,31	5,06	30,27
	4	6,17	**49,20**	6,94	**55,34**	4,58	**36,31**

vos para a remoção do tiofeno. Os dois adsorventes incorporados com metais, níquel e ferro, alcançaram valores consideráveis de remoção: 73,61% e 67,01% respectivamente. Números estes, que atenderam a concentração de compostos sulfurosos exigida pelos diversos órgãos que trabalham com emissões veiculares, atingido valores de 6,6 e 8,3 mgL^{-1} de tiofeno, respectivamente.

Em conformidade com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a concentração permitida para compostos sulforosos referente a veículos automotores e sua liberação no meio ambiente, corresponde a 10-15 mgL^{-1} (PORTARIA ANP Nº 12 - 24/09/2014).

Como verificado por Anbia e Salehi (2012) em seus estudos sobre adsorção, dosagens maiores de adsorventes possuem porcentagens de remoção superiores a dosagens menores, tal fato pode ser explicado pela maior área superficial e também, maior disponibilidade de sítios para o processo de adsorção, enquanto que a redução da capacidade de adsorção em dosagens altas é atribuída ao grande número de sítios de adsorção permanecerem não ocupados durante a adsorção, ou seja, com isso há um excesso de massa do adsorvente que não interage, indicando que o equilíbrio já fora anteriormente atingido.

Para os estudos de cinética de adsorção, para os três adsorventes, adotou-se a melhor dosagem (4g/L) e a concentração que mais se adequou ao estudo, 25 mg/L de tiofeno em iso-octano.

Os dados experimentais para a cinética de adsorção do tiofeno em solução de iso-octano foram modelados de acordo com as equações de Lagergren de pseudo 1^a e 2^a ordens. Na Tabela 3, e na Figura 7, estão apresentadas as modelagens e os parâmetros da cinética de adsorção.

Como observado na Figura 7, em todos os sistemas de adsorção os modelos de pseudo 1^a e 2^a ordens apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, em conformidade com seus coeficientes de correlação R^2 apresentados na Tabela 3, embora o modelo de pseudo 1^a ordem tenha estimado melhor os valores de capacidade adsortiva. Pôde-se observar ainda que o adsorvente contendo níquel (Al/QtNi) obteve melhor capacidade adsortiva (4,18mg/g) no tempo de 480 min.

Este comportamento corrobora com os resultados de Rios et al., (2004), que utilizou carvão como adsorvente impregnado com metais, onde foi notado uma redução maior de tiofeno quando comparado ao adsorvente isento de metal.

4 CONCLUSÕES

As microesferas preparadas através de polímeros naturais: Alginato e quitosana, funcionalizadas com metais: ferro e níquel, e isentas de materiais metálicos, foram sintetizadas pelo método de gotejamento e caracterizadas pela taxa de intumescimento e espectroscopia na região do infravermelho.

O ensaio de intumescimento dos adsorventes mostrou a quantidade de água absorvida em gramas, por massa de microesferas, para as microesferas livres de metais e incorporadas com ferro e níquel, obtiveram-se respectivamente: 1,23g; 2,12g e 2,66g de água por grama de microesferas. Na região do infravermelho, os espectros mostraram a presença dos dois polímeros naturais e sua interação, bem como os materiais metálicos presentes no complexo polimérico do adsorvente.

Os adsorventes foram eficientes na remoção do Tiofeno em Iso-Octano simulando combustíveis. A melhor remoção ocorreu na presença do adsorvente contendo níquel. A ordem da cinética de adsorção obtida foi a seguinte: Al/QtNi > Al/QtFe > Al/Qt, o que pode ser explicado pela eletronegatividade do níquel ser maior do que a do cobre e pelo grau de intumescimento. Observou-se ainda que os dois modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem se ajustaram bem aos experimentos com as microesferas. Contudo, considerando os coeficientes de correlação obtidos, podemos considerar que as reações de adsorção seguem o modelo de pseudo segunda ordem.

Pôde-se observar ainda que o adsorvente contendo níquel (Al/QtNi) obteve melhor capacidade adsortiva (4,18 mg/g) no tempo de 480 min.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos para a adsorção do tiofeno em iso-octano.

Adsorvente C_0 = 25 mg/L; 4g/L	$q_{e,exp}$ (mmol/g)	Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª Ordem		
		k_1 (L/min)	q_{e1} (mmol/g)	R^2	k_2 g/(mmol.min)	q_{e2} (mmol/g)	R^2
Al/Qt	1,735	0,013	1,70	0,993	$8,9x10^{-3}$	1,922	0,997
Al/QtFe	3,300	0,017	3,15	0,991	$3,24x10^{-3}$	3,92	0,995
Al/Qt-Ni	4,181	0,077	3,94	0,980	$1,19x10^{-3}$	5,540	0,991

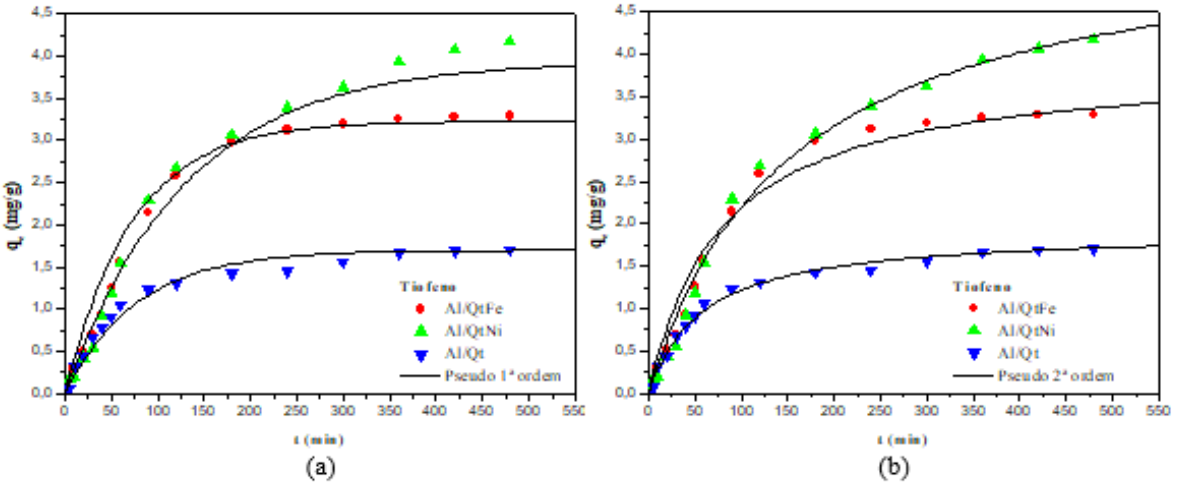


Figura 7: Cinética de adsorção do tiofeno segundo o modelo de pseudo 1^a (a) e 2^a (b) ordens.

REFERÊNCIAS

ABRAUZZO, A.; BIGUCCI, F.; CERCHIARA, T.; SALADINI, B.; GALLUCCI, M. C.; CRUCIANI, F.; LUPPI, B. . . Chitosan/alginate complexes for vaginal delivery of chlorhexidine digluconate. **Carbohydrate polymers**, v. 91, n. 2, p. 651–658, 2013.

AGUIAR, A. S. C. **Dessulfurização oxidativa da mistura dibenzotiofeno/isoctano**. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

ANBIA, M.; SALEHI, S. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. **Dyes and Pigments**, v. 94, n. 1, p. 1–9, 2012.

ANIA, C.; BANDOSZ, T. J. Importance of structural and chemica heterogeneity of actevated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene. **Langmuir**, v. 21, n. 17, p. 7752–7759, 2005.

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.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 436/11, de 22 de dezembro de 2011b**. Disponível em: <http://ww.mma.gov.br>. Acesso em: 17 ago. 2017.

CERUTTI, N. M. L. M. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas "y"tracadasd com cobre**. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduaçõa em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHAVES, J. A. P.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. d. S.; SANTANA, S. A. A. Caracterização e aplicação do biopolímero quitosana como removedor de corante têxtil presente em meio aquoso. **Cadernos de Pesquisa**, v. 16, n. 2, 2010.

DAUZACKER, E. R.; PALOMBO, F. Impactos das futuras especificação na formulação da gasolina brasileira. **Bol. Técnico, Petrobrás**, v. 46, p. 256–269, 2003.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FINOTELLI, P. V.; MORALES, M. A.; ROCHA-LEAO, M. H.; BAGGIO-SAIOTVITCH, E. M.; ROSSI, A. M. Magnetic studies of iron (III) nanoparticles in alginate polymer for drug delivery applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 24, n. 5, p. 625–629, 2004.

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfuização por adsorção**. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

HERNáNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H.; QI, G.; YANG, R. T. Desulfurization of diesel fuels via JI complexation: layered beds and regeneration. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, p. 769–776, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HORST, B. L. **Microencapsulação do corante natural antocianina em matriz polimérica de quitosana e quitosana/alginato através das técnicas de impregação, coacervação e spray drying**. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

HUANG, H. Y.; PADIN, J.; YANG, R. T. Anion and cation effects on olefin adsorption on silver and cooper halides: Ab initio effective core potential study of π -complexation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 16, p. 3206–3212, 1999.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinectic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 14–21, 2007.

KROPP, K. G.; ANDERSSON, J. T.; FEDORAK, P. M. Bacterial transformations of 1, 2, 3, 4-tetrahydrodibenzothiophene and dibenzothiophe. **Applied and environmental microbiology**, v. 63, n. 8, p. 3032–3042, 1997.

LIMA, E. C. **Dessulfurização adsortiva utilizanddo níquel suportado em zeólita Y**. Dissertação —

Relatório de estágio. (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife, 2004.

MACIEL, D. J.; FERREIRA, I. L. M.; COSTA, G. M.; SILVA, M. R. Nanocomposite hydrogels based on iota-carrageenan and maghemite: morphological, thermal and magnetic properties. **Eur. Polym. J.**, v. 76, p. 147–155, 2016.

MALL, I. deo; AGARWAL, N. K.; SRIVASTAVA, V. C. Adsorptive removal of Auramine-O: Kinetic and equilibrium study. **J. Hazard. Mater**, v. 143, p. 386–395, 2007.

PORTARIA. **ANP Nº 12 - 24/09/2014 - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <http: /www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp>. Acesso em: 20 fev. 2017.

PUTRAA, E. K.; PRANOWOA, R.; SUNARSOB, J.; INDRASWATIA, N.; ISMADJIA, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinectics. **Water Res.**, v. 43, p. 2419–2430, 2009.

RIOS, R. V. A.; SEPULVIDA-ESCRIBANO, A.; REINOSO, F. R. **Tecnologia limpia para el aprovechamiento de olefinas ligeras**. Porto: Ediciones CYTED, 2004. 164 p., p. 154-171 p.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. **Adsorption by Powders and Porous Solids**. [S.l.]: Academic Press, San Diego, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984.

SALES, P. B. P. **Desenvolvimento de adsorventes para remoção de benzotiofeno**. Tese (Doutorado) — Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SAMADI-MAYBODI, A. et al. In situ incorporation of nickel nanoparticles into the mesopores of MCM-41 by manipulation of solvent–solute interaction and its activity toward adsorptive desulfurization of gas oil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1667–1674, 2011.

TAKAHASHI, A.; YANG, F. H.; YANG, R. T. New sorbents for desulfurization by π-complexation: thiophene/benzeno adsorption. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 2487–2496, 2002.