

**DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DE DIBENZOTIOFENO UTILIZANDO
CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO DE DENDÊ IMPREGNADO COM
ALUMÍNIO: ESTUDO DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA**

**ADSORPTIVE DESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE USING
ALUMINUM-IMPREGNATED PALM KERNEL SHELL ACTIVATED CARBON:
EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDY**

**DESULFURIZACIÓN ADSORPTIVA DE DIBENZOTIOFENO UTILIZANDO
CARBÓN ACTIVADO DE CÁSCARA DE COCO DE DENDÊ IMPREGNADO CON
ALUMINIO: ESTUDIO DE EQUILIBRIO Y CINÉTICA**

Aparecido Nivaldo Módenes

Doutor em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

E-mail: anmodenes@yahoo.com.br

Carlos Eduardo Borba

Doutor em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

E-mail: carlos_deq@yahoo.com.br

Ruth Ribeiro Naves Barros

Mestre em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

E-mail: ruth.barros@unioeste.br

Camila Vargas Neves

Doutor em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

E-mail: camilav@utfpr.edu.br

Daniela Estelita Goes Trigueros

Doutor em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

E-mail: trigueros.deq@gmail.com

Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones

Doutor em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

E-mail: freq1962@gmail.com

Isabella Cristina Dall' Oglio

Doutor em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil

E-mail: isabelladalloglio@gmail.com

Resumo

A presença de compostos sulfurados em combustíveis derivados do petróleo representa um importante problema ambiental e tecnológico, devido à formação de SO_2 durante a combustão e à desativação de catalisadores nos processos de refino. Nesse contexto, a dessulfurização adsortiva tem sido investigada como alternativa complementar à hidrodessulfurização convencional. O presente trabalho avaliou a remoção de dibenzotiofeno (DBT) por adsorção em carvão ativado obtido da casca de coco de dendê, previamente oxidado com ácido nítrico e impregnado com alumínio (CACD-AI). Experimentos de equilíbrio e cinética foram realizados em sistema fechado e em batelada, em diferentes temperaturas. Os modelos de Langmuir, Freundlich, BET, Radke-Prausnitz e Sips foram ajustados aos dados experimentais, sendo este último o que apresentou o melhor desempenho estatístico, indicando heterogeneidade dos sítios de adsorção. A capacidade máxima obtida foi da ordem de $0,66 \text{ mmol g}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, valor superior ou comparável aos reportados na literatura para carvões ativados aplicados à remoção de DBT. A análise cinética foi descrita satisfatoriamente pelo Modelo de Difusão Superficial Homogênea (HSDM), evidenciando que a difusão intrapartícula é o mecanismo controlador da taxa de adsorção. Os resultados demonstram que o CACD-AI é um adsorvente promissor para a dessulfurização adsortiva de compostos tiofênicos, combinando bom desempenho, baixo custo e origem em resíduo agrícola, com potencial aplicação como etapa complementar aos processos convencionais de remoção de enxofre em combustíveis.

Palavras-chave: dessulfurização adsortiva; dibenzotiofeno; carvão ativado; isoterma de adsorção; cinética de adsorção.

Abstract

The presence of sulfur-containing compounds in petroleum-derived fuels represents a major environmental and technological concern due to SO_2 formation during combustion and catalyst deactivation in refining processes. In this context, adsorptive desulfurization has been investigated as a complementary alternative to conventional hydrodesulfurization. In this work, the removal of dibenzothiophene (DBT) from n-heptane by adsorption onto activated carbon obtained from palm kernel shell, previously oxidized with nitric acid and impregnated with aluminum (CACD-AI), was evaluated. Equilibrium and kinetic experiments were carried out in a closed batch system at different temperatures. The equilibrium data were fitted to the Langmuir, Freundlich, BET, Radke-Prausnitz and Sips isotherm models, with the Sips model providing the best statistical agreement, indicating surface heterogeneity. A maximum adsorption capacity of approximately 0.66 mmol g^{-1} at $30 \text{ }^\circ\text{C}$ was obtained, which is higher than or comparable to values reported in the literature for activated carbons applied to DBT removal. The kinetic behavior was satisfactorily described by the Homogeneous Surface Diffusion Model (HSDM), revealing that intraparticle diffusion is the rate-controlling step. The results demonstrate that CACD-AI is a promising low-cost adsorbent for the

adsorptive desulfurization of thiophenic compounds, with potential application as a complementary step to conventional sulfur removal processes in liquid fuels.

Keywords: adsorptive desulfurization; dibenzothiophene; activated carbon; adsorption isotherms; adsorption kinetics.

Resumen

La presencia de compuestos sulfurados en combustibles derivados del petróleo representa un importante problema ambiental y tecnológico, debido a la formación de SO_2 durante la combustión y a la desactivación de catalizadores en los procesos de refinación. En este contexto, la desulfuración adsorptiva ha sido investigada como una alternativa complementaria a la hidrodesulfurización convencional. El presente trabajo evaluó la remoción de dibenzotiofeno (DBT) por adsorción en carbón activado obtenido de la cáscara de coco de dendê, previamente oxidado con ácido nítrico e impregnado con aluminio (CACD-AI). Se realizaron experimentos de equilibrio y cinética en sistema cerrado y en modo discontinuo (batch), a diferentes temperaturas. Los modelos de Langmuir, Freundlich, BET, Radke-Prausnitz y Sips fueron ajustados a los datos experimentales, siendo este último el que presentó el mejor desempeño estadístico, lo que indica la heterogeneidad de los sitios de adsorción. La capacidad máxima obtenida fue del orden de $0,66 \text{ mmol g}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, valor superior o comparable a los reportados en la literatura para carbones activados aplicados a la remoción de DBT. El análisis cinético fue descrito satisfactoriamente por el Modelo de Difusión Superficial Homogénea (HSDM), evidenciando que la difusión intraparticular es el mecanismo controlador de la velocidad de adsorción. Los resultados demuestran que el CACD-AI es un adsorbente prometedor para la desulfuración adsorptiva de compuestos tiofénicos, al combinar buen desempeño, bajo costo y origen en un residuo agrícola, con potencial aplicación como etapa complementaria a los procesos convencionales de remoción de azufre en combustibles.

Palabras clave: desulfuración adsorptiva; dibenzotiofeno; carbón activado; isothermas de adsorción; cinética de adsorción.

1. Introdução

A presença de compostos sulfurados em combustíveis fósseis constitui um dos principais desafios ambientais e tecnológicos da indústria de refino, em razão da formação de dióxido de enxofre (SO_2) durante a combustão e de seus impactos associados à saúde humana, à corrosão de equipamentos e à acidificação ambiental (Akinbami *et al.*, 2009; Breeze, 2017; Ogunkunle e Ahmed,

2021; Reshetenko *et al.*, 2019). Em função desses efeitos, legislações cada vez mais restritivas têm sido estabelecidas para limitar o teor de enxofre nos combustíveis, em consonância com acordos internacionais voltados à mitigação de emissões, como o Acordo de Paris (Breysse *et al.*, 2003; Fareed e Pata, 2022; Lee e Valla, 2017; Nakajima *et al.*, 2023; Topsøe, 2003).

A hidrodessulfurização (HDS) é o principal processo empregado em escala industrial para a remoção de espécies sulfuradas. Entretanto, compostos aromáticos policíclicos, como tiofeno, benzotiofeno e, sobretudo, o dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados alquilados, apresentam elevada estabilidade química e limitações cinéticas à hidrogenação, o que dificulta sua completa remoção por HDS em condições economicamente viáveis (Fallah *et al.*, 2014; Glasson *et al.*, 2002; Miao *et al.*, 2015; Neves *et al.*, 2021; Saleh *et al.*, 2018).

Nesse contexto, a dessulfurização adsortiva tem sido amplamente investigada como rota complementar, por operar em condições brandas de temperatura e pressão e apresentar elevada seletividade para compostos aromáticos sulfurados (Campos-Martin *et al.*, 2010; Chandra Srivastava, 2012; Chen *et al.*, 2023; Danmaliki, Saleh e Shamsuddeen, 2017). Carvões ativados, puros ou modificados, destacam-se entre os adsorventes estudados devido à sua elevada área superficial, porosidade desenvolvida e possibilidade de ajuste de suas propriedades químicas superficiais (Bazarin *et al.*, 2024; Espinoza-Quiñones *et al.*, 2021; Schneider *et al.*, 2024).

O dibenzotiofeno é frequentemente empregado como molécula modelo em sistemas simplificados, como soluções em hidrocarbonetos parafínicos (por exemplo, n-heptano), permitindo a investigação fundamental do equilíbrio, da cinética e dos mecanismos de transferência de massa envolvidos na adsorção. Apesar da extensa literatura sobre isotermas e curvas cinéticas, ainda são relativamente escassos os estudos que avaliam, de forma integrada, a influência da temperatura e a aplicação de modelagem fenomenológica baseada em difusão para a interpretação física do processo.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar a adsorção de dibenzotiofeno por meio de experimentos de equilíbrio e cinética em batelada,

em diferentes temperaturas, utilizando como adsorvente um carvão ativado obtido da casca de coco de dendê e modificado com alumínio. Os dados experimentais são analisados por modelagem fenomenológica, visando a determinação de parâmetros termodinâmicos e cinéticos e a elucidação das resistências de transferência de massa que governam a dessulfurização adsortiva.

2. Metodologia

2.1 Preparo e modificação do adsorvente

O adsorvente consistiu em carvão ativado da casca do coco de dendê (CACD), previamente submetido a tratamento oxidativo e impregnação com alumínio pelo método incipiente, conforme descrito por Neves *et al.* (2021). O tratamento oxidativo foi realizado por refluxo do material em solução de HNO_3 5,0 mol L^{-1} (150 mL) em sistema Soxhlet, a aproximadamente 130 °C, por 3 h. Em seguida, o sólido foi lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa a 105 °C por 24 h.

A impregnação metálica foi conduzida utilizando solução aquosa de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), correspondente a 2,5% (m/m) de Al, adicionada gota a gota ao carvão oxidado sob agitação em banho de ultrassom, à temperatura ambiente, por 30 min. Após a secagem, o material foi calcinado a 550 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , durante 2 h, sob atmosfera inerte de nitrogênio, obtendo-se o adsorvente modificado, denominado CACD-Al, utilizado nos ensaios de adsorção de dibenzotiofeno.

2.2 Caracterização granulométrica do adsorvente

A distribuição de tamanho de partículas do adsorvente CACD-Al foi determinada por difração a laser em analisador Mastersizer MS-S, utilizando o modelo óptico de Mie (Neves *et al.*, 2021). As análises foram realizadas em meio líquido, com dispersão ultrassônica prévia, visando desaglomerar as partículas.

A partir das curvas de distribuição volumétrica, foram obtidos os diâmetros médios característicos, incluindo o diâmetro médio de Sauter ($d_{3,2}$) e o diâmetro médio volumétrico ($d_{4,3}$). Esses valores foram utilizados como parâmetros

geométricos de entrada na modelagem cinética dos sistemas de adsorção, especificamente o modelo HSDM, conforme procedimento adotado em trabalhos anteriores com o mesmo material e sistema adsorvente-adsorbato.

2.3 Preparo das soluções e procedimento analítico

Soluções modelo de dibenzotiofeno (DBT) foram preparadas utilizando n-heptano como solvente, a partir de uma solução estoque de concentração conhecida. As soluções de trabalho, empregadas nos ensaios cinéticos e de equilíbrio, foram obtidas por diluições sucessivas, de modo a alcançar as concentrações iniciais estabelecidas no planejamento experimental.

A quantificação do DBT na fase líquida foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando coluna C18 de fase reversa e detector UV-Vis, operando no comprimento de onda característico do DBT. A fase móvel, a vazão e o volume de injeção foram definidos conforme metodologia previamente reportada para a análise de compostos tiofênicos em solventes orgânicos (Campos-Martin *et al.*, 2010; Neves *et al.*, 2021).

2.4 Experimentos de adsorção

Os ensaios de adsorção em batelada foram conduzidos em frascos hermeticamente fechados, contendo volumes conhecidos de solução de dibenzotiofeno em n-heptano e massas previamente determinadas do adsorvente CACD-Al. Os sistemas foram mantidos sob agitação constante, em temperaturas controladas, de modo a garantir adequada homogeneização e minimizar resistências externas à transferência de massa.

Os experimentos cinéticos foram realizados a partir de soluções com concentração inicial fixa de DBT e massa de adsorvente constante, sendo avaliados em diferentes temperaturas. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo previamente estabelecidos até o alcance do equilíbrio, filtradas e analisadas por HPLC, conforme descrito na Seção 2.3, para determinação da concentração residual do adsorbato na fase líquida.

Os ensaios de equilíbrio foram conduzidos variando-se a concentração

inicial de DBT, mantendo-se constantes a massa de adsorvente, o volume de solução e a temperatura, sendo os experimentos repetidos em diferentes níveis térmicos. Após o tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio, previamente determinado nos ensaios cinéticos, as amostras foram coletadas, filtradas e analisadas, permitindo a obtenção de isotermas de adsorção em diferentes temperaturas.

2.5 Modelagem cinética e de equilíbrio

O modelo de Difusão em Sólido Homogêneo (HSDM) aos dados de cinética de adsorção, considerando partículas esféricas equivalentes e resistência à transferência de massa no filme externo e no interior das partículas. Os diâmetros médios obtidos na caracterização granulométrica (Seção 2.2) foram utilizados como parâmetros geométricos de entrada nos modelos, conforme metodologia descrita por Ruthven (1984), e adotada em trabalhos recentes envolvendo a adsorção de compostos sulfurados em materiais carbonáceos (Neves *et al.*, 2024).

A solução das equações diferenciais que descrevem o transporte de massa e a adsorção foi realizada por método numérico, sendo os parâmetros cinéticos (coeficiente de transferência de massa no filme externo e difusividade efetiva intrapartícula) estimados por ajuste não linear aos dados experimentais, com minimização da soma dos quadrados dos desvios entre valores experimentais e calculados.

Os dados de equilíbrio foram ajustados a modelos de isotermas clássicos, apresentados na Tabela 1, a fim de descrever a interação do dibenzotiofeno com a superfície do adsorvente CACD-AI em diferentes temperaturas. Os parâmetros isotérmicos foram obtidos por regressão não linear, e a qualidade dos ajustes foi avaliada por meio do coeficiente de determinação e da análise dos resíduos, conforme procedimentos reportados na literatura para sistemas de adsorção de compostos aromáticos sulfurados (Campos-Martin *et al.*, 2010; Neves *et al.*, 2021).

Tabela 1. Modelos de isotermas de adsorção: equações matemáticas, parâmetros e referências clássicas.

Isoterma	Equação	Parâmetros (unidade)	Referência
Langmuir	$q_{eq} = q_{max} \frac{b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$	q_{max} (mmol g ⁻¹) b (L mmol ⁻¹)	Langmuir (1916)
Freundlich	$q_{eq} = k (C_{eq})^n$	k (L g ⁻¹) n	Freundlich (1906)
Sips	$q_{eq} = q_{max} \frac{(b_S C_{eq})^m}{1 + (b_S C_{eq})^m}$	q_{max} (mmol g ⁻¹) b (L mmol ⁻¹) n	SIPS (1924)
Radke-Prasnitz	$q_{eq} = q_{max} \frac{b C_{eq}}{1 + (b C_{eq})^n}$	q_{max} (mmol g ⁻¹) b (L mmol ⁻¹) n	Radke e Prasnitz (1972)
BET	$q_e = \frac{q_{maxBET} K_S C_e}{(1 - K_L C_e)[1 + (K_S - K_L) C_e]}$	q_{max} (mmol g ⁻¹) Cs (mmol L ⁻¹) B	Brunauer <i>et al.</i> (1938)

3. Resultados e Discussão

3.1 Equilíbrio de adsorção em sistema monocomponente

Os modelos foram ajustados aos dados experimentais de adsorção de dibenzotiofeno (DBT) em n-heptano sobre o carvão ativado da casca de coco de dendê impregnado com alumínio (CACD-Al) foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Radke–Prasnitz e BET, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C. A qualidade dos ajustes foi avaliada por meio do coeficiente de determinação (R²), função objetivo (FO) e critérios de informação de Akaike (AIC e AICc).

Os experimentos foram realizados com concentração inicial fixa de DBT (4 mmol L⁻¹), volume de solução de 10 mL em n-heptano e diferentes massas de adsorvente, evidenciando que o aumento da massa de CACD-Al promove maior

remoção do DBT, com influência significativa da temperatura no comportamento de equilíbrio.

As Figuras 1(a-f) apresentam as isotermas ajustadas para os diferentes modelos. Observa-se que, para os modelos de BET, Freundlich e Radke-Prausnitz, não foi atingido um platô de saturação na faixa de concentrações estudada, especialmente a 50 °C, indicando ausência de definição clara de capacidade máxima de adsorção. Em contraste, os modelos de Langmuir e Sips apresentaram formação de platô nas temperaturas de 30 e 40 °C, caracterizando a aproximação a um estado de saturação da superfície adsorvente.

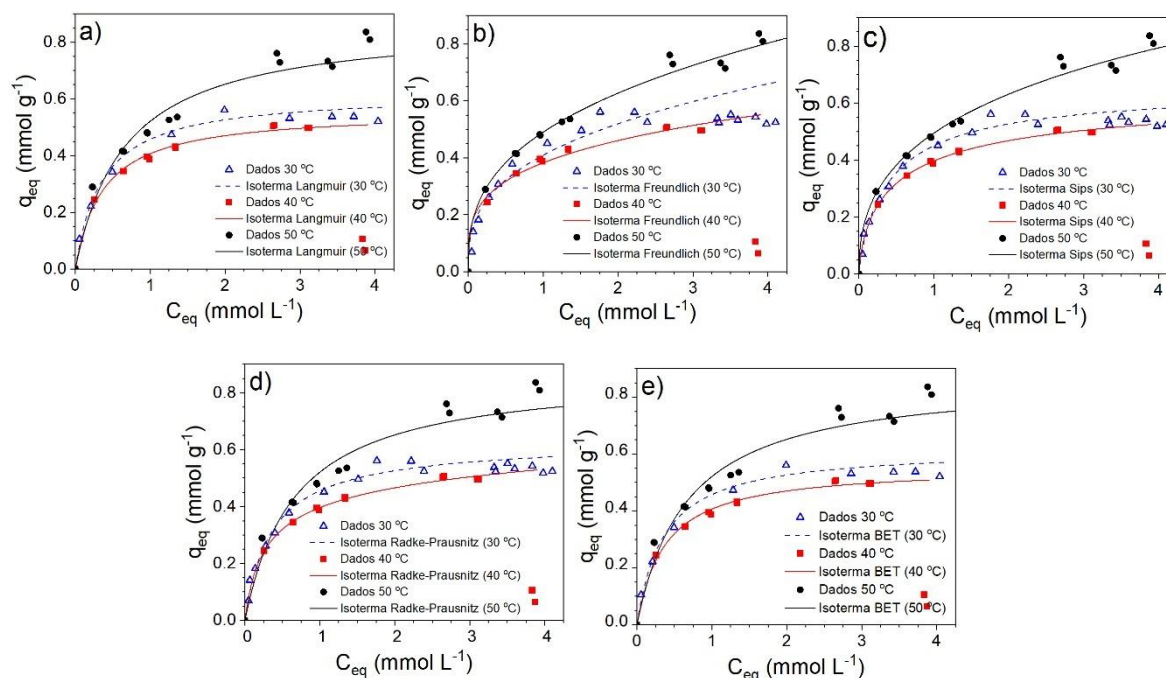


Figura 1. Isotermas de adsorção de dibenzotiofeno (DBT) em n-heptano sobre carvão ativado de casca de coco de dendê impregnado com alumínio (CACD-AI), ajustadas aos modelos: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Sips, (d) Radke-Prausnitz, (e) BET, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

Na temperatura de 50 °C, mesmo para Langmuir e Sips, o platô não é claramente observado, sugerindo que o aumento da temperatura reduz a afinidade do DBT pelos sítios ativos do adsorvente, dificultando a formação de uma monocamada estável. Esse comportamento indica que o processo de

adsorção é predominantemente exotérmico, uma vez que a elevação da temperatura desfavorece o equilíbrio de adsorção, conforme esperado para interações físico-químicas dominadas por forças de van der Waals e interações $\pi-\pi$.

Entre os modelos avaliados (valores dos dados ajustados apresentado na Tabela 2), o modelo de Sips apresentou o melhor desempenho estatístico em todas as temperaturas, combinando elevados valores de R^2 ($> 0,99$), menores valores de função objetivo e os menores AIC/AICc (Tabela 2). Para 30 °C, obteve-se $q_{\max} = 0,6626 \text{ mmol g}^{-1}$, $R^2 = 0,9939$ e AIC = -92,6; para 40 °C, $q_{\max} = 0,6607 \text{ mmol g}^{-1}$, $R^2 = 0,9987$ e AIC = -120,9; e para 50 °C, $q_{\max} = 0,9157 \text{ mmol g}^{-1}$, $R^2 = 0,9932$ e AIC = -90,6.

Tabela 2. Parâmetros ajustados e critérios estatísticos (FO, R^2 , AIC e AICc) dos modelos de isotermas de adsorção de DBT em CACD-AI, nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

Temp, (°C)	Isoterma	Parâmetros ajustados	F,O	R^2	AIC	AICC
30	Langmuir	$q_{\max} = 0,6198 \text{ mmol g}^{-1}$ $b = 2,8177 \text{ L mmol}^{-1}$	0,0063	0,9934	-93,1	-90,4
	Freundlich	$k = 0,4091 \text{ L g}^{-1}$ $n = 2,9026$	0,0212	0,9775	-77,4	-74,7
	Sips	$q_{\max} = 0,6626 \text{ mmol g}^{-1}$ $b = 2,1188 \text{ L mmol}^{-1}$ $n = 0,8704$	0,0056	0,9939	-92,6	-87,6
	Radke-Prausnitz	$q_{\max} = 0,5860 \text{ mmol g}^{-1}$ $b = 3,0611 \text{ L mmol}^{-1}$ $n = 0,9779$	0,0063	0,9933	-91,1	-86,1
	BET	$q_{\max} = 4,9911 \text{ mmol g}^{-1}$ $B = 23,36$ $C_s = 7,9370 \text{ mmol L}^{-1}$	0,0063	0,9934	-91,1	-86,1
	Langmuir	$q_{\max} = 0,5572 \text{ mmol g}^{-1}$	0,0018	0,9963	-109,6	-106,6

40	Freundlich	$b = 2,699 \text{ L mmol}^{-1}$	0,0028	0,9941	-103,3	-100,6
		$k = 0,3825 \text{ L g}^{-1}$ $n = 3,728$				
	Sips	$q_{\max} = 0,6607 \text{ mmol g}^{-1}$	0,0006	0,9987	-120,9	-115,9
		$b = 1,500 \text{ L mmol}^{-1}$ $n = 0,6942$				
Radke- Prausnitz	$q_{\max} = 0,3529 \text{ mmol g}^{-1}$	0,0007	0,9984	-118,7	-113,7	
	$b = 5,9428 \text{ L mmol}^{-1}$ $n = 0,8597$					
BET	$q_{\max} = 4,3525 \text{ mmol g}^{-1}$ $B = 37,44$ $C_s = 13,4984 \text{ mmol L}^{-1}$	0,0018	0,9963	-107,3	-102,3	
50	Langmuir	$q_{\max} = 0,8697 \text{ mmol g}^{-1}$ $b = 1,4952 \text{ L mmol}^{-1}$	0,0205	0,9831	-77,9	-75,2
	Freundlich	$k = 0,4900 \text{ L g}^{-1}$ $n = 2,809$	0,0028	0,9941	-103,3	-100,6
		$q_{\max} = 0,9157 \text{ mmol g}^{-1}$				
	Sips	$b = 1,207 \text{ L mmol}^{-1}$ $n = 0,5918$	0,0007	0,9932	-90,6	-87,9
		$q_{\max} = 0,8697 \text{ mmol g}^{-1}$				
	Radke- Prausnitz	$b = 1,4952 \text{ L mmol}^{-1}$ $n = 1$	0,0205	0,9831	-77,9	-75,2
$q_{\max} = 3,3101 \text{ mmol g}^{-1}$						
BET	$B = 11,13$ $C_s = 6,7761 \text{ mmol L}^{-1}$	0,0205	0,9831	-75,9	-70,9	

O melhor ajuste do modelo de Sips em todas as temperaturas, associado a valores de $n < 1$ (0,8704; 0,6942; 0,5918), indica uma distribuição não uniforme de energias de adsorção na superfície do CACD-Al, característica típica de materiais carbonáceos modificados.

A oxidação com HNO_3 tende a introduzir grupos oxigenados superficiais, tais

como carboxilas, fenóis e lactonas, que geram sítios polares e ácidos, enquanto a impregnação com alumínio pode formar sítios do tipo Lewis e espécies Al-O com afinidade diferenciada pelo enxofre aromático.

Dessa forma, coexistem domínios grafíticos hidrofóbicos, responsáveis por interações π - π e forças de van der Waals, e sítios de maior energia associados à funcionalização e à presença metálica. Essa combinação amplia a heterogeneidade energética da superfície e justifica a superioridade do modelo de Sips frente ao modelo de Langmuir, que assume sítios energeticamente equivalentes.

O modelo de Langmuir também apresentou bom ajuste, porém com desempenho inferior ao de Sips, especialmente nas temperaturas mais elevadas. Essa proximidade entre os dois modelos é esperada, visto que o modelo de Sips representa uma generalização do modelo de Langmuir para superfícies energeticamente heterogêneas, sendo mais adequado para descrever sistemas reais de adsorção em carvões ativados (Monte Blanco *et al.*, 2017; Scheufele *et al.*, 2016).

A classificação das isotermas segundo Giles *et al.* (1974) indica comportamento do tipo L para todos os sistemas, sendo L2 para Langmuir e Sips nas temperaturas de 30 e 40 °C, o que caracteriza adsorção favorável, com formação de monocamada e baixa competição do solvente. A análise segundo McCabe *et al.* (2005) confirma que a isoterma de Sips apresenta caráter altamente favorável, enquanto os demais modelos tendem a comportamento quase linear, dificultando a determinação confiável da capacidade máxima.

Os valores de capacidade máxima obtidos para o CACD-AI ($q_{\max} \approx 0,66$ mmol g⁻¹) são superiores aos relatados para diversos carvões ativados comerciais e modificados descritos na literatura (Tabela 3), como CMK-3 (0,10 mmol g⁻¹), Active 1300 (0,10 mmol g⁻¹), carvão de resíduo de pneu (0,05 mmol g⁻¹), Nuchar SA-20 (0,25 mmol g⁻¹) e carvão WV-B 1500 (0,36 mmol g⁻¹). Esses resultados evidenciam a elevada eficiência do carvão ativado de casca de coco de dendê impregnado com alumínio para a remoção de DBT, destacando seu potencial como adsorvente alternativo de baixo custo e alta performance para processos de

dessulfurização adsortiva.

Tabela 3. Capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) de dibenzotiofeno (DBT) em diferentes carvões ativados reportados na literatura, em comparação com o CACD-AI.

Compostos	Adsorvente	q_{\max} (mmol g ⁻¹)	Referência
DBT	Carvão ativado CMK-3	0,10	Shi <i>et al.</i> (2015)
DBT	Carvão ativado Active 1300	0,10	Moreira <i>et al.</i> (2017)
DBT	Carvão ativado de resíduo de pneu	0,05	Saleh e Danmaliki (2016)
DBT	Carvão ativado WV-B 1500	0,36	Han <i>et al.</i> (2014)
DBT	AC Beijing Guanghua Wood (China)	0,56	Bu <i>et al.</i> (2011)
DBT	Carvão ativado (Sigma-Aldrich) impregnado com alumínio	0,19	Ganiyu <i>et al.</i> (2016)
4,6-DMDBT	Carvão ativado de casca de coco oxidado	0,09	Triantafyllidis e Deliyanni (2014)

Apesar do desempenho promissor observado para o CACD-AI no sistema estudado, é importante destacar que os experimentos foram conduzidos em meio monocomponente (DBT em n-heptano), o que permite avaliar de forma controlada os parâmetros intrínsecos de equilíbrio e transporte de massa. Entretanto, correntes reais de combustíveis contêm misturas complexas de compostos aromáticos, nitrogenados e diferentes espécies sulfuradas que podem competir pelos sítios de adsorção, afetando a capacidade e a seletividade do material.

Além disso, interações competitivas podem alterar a acessibilidade aos poros e modificar o regime difusional interno. Assim, os valores de q_{\max} , b e D_{ef} aqui reportados devem ser interpretados como desempenho intrínseco do adsorvente em sistema modelo. Estudos futuros devem considerar sistemas

multicomponentes e combustíveis reais, bem como ensaios de regeneração, para consolidação da aplicabilidade industrial do material.

3.2 Modelagem cinética da adsorção de DBT em CACD-AI

Os dados experimentais de cinética de adsorção do DBT foram interpretados por meio do Modelo de Difusão Superficial Homogênea (HSDM). Este modelo foi selecionado com base em estudos prévios realizados com o mesmo adsorvente e sob condições operacionais semelhantes, nos quais o HSDM apresentou o melhor desempenho estatístico para a descrição da remoção de DBT (Neves *et al.*, 2024). A estimação dos parâmetros foi realizada por regressão não linear, sendo a qualidade do ajuste avaliada pela função objetivo (FO), coeficiente de determinação (R^2) e critério de informação de Akaike (AIC). Os valores de difusividade superficial efetiva (D_{ef}) obtidos para diferentes concentrações iniciais e temperaturas estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros cinéticos estimados pelo modelo de difusão superficial homogênea (HSDM) para a adsorção de dibenzotiofeno (DBT) em CACD-AI, em diferentes concentrações iniciais e temperaturas.

Temp. (°C)	Concentração		Função Objetivo	R^2	AIC
	inicial (mmol L ⁻¹)	D_{ef} (m ² s ⁻¹)			
30	0,5	$1,6664 \cdot 10^{-7}$	0,1772	0,9589	-63,7851
	1,5	$5,1092 \cdot 10^{-8}$	0,0401	0,9278	-45,9153
	3,0	$2,6152 \cdot 10^{-7}$	0,0098	0,9590	-44,7049
40	0,5	$2,5328 \cdot 10^{-8}$	0,1226	0,9152	-58,3166
	1,5	$1,4584 \cdot 10^{-7}$	0,0444	0,9408	-48,7775
	3,0	$5,0374 \cdot 10^{-7}$	0,0059	0,9787	-52,7845
50	0,5	$1,5259 \cdot 10^{-8}$	0,047	0,9372	-68,7584
	1,5	$2,0930 \cdot 10^{-7}$	0,041	0,9517	-49,6903
	3,0	$4,4797 \cdot 10^{-7}$	0,0072	0,9721	-51,0337

Observou-se que o aumento da concentração inicial de DBT de 0,5 para 3,0 mmol L⁻¹ resultou em maiores valores de D_{ef} , indicando que a transferência de massa no interior da estrutura porosa do CACD-AI é favorecida pelo maior gradiente de concentração entre a fase líquida e a superfície do adsorvente. Esse comportamento reflete a intensificação da difusão intrapartícula com o aumento da força motriz do processo, em concordância com resultados reportados para compostos aromáticos sulfurados adsorvidos em materiais carbonáceos (Feng *et al.*, 2022; Neves *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022).

A temperatura também exerceu influência significativa sobre os parâmetros cinéticos. De modo geral, temperaturas mais elevadas conduziram a valores mais altos de D_{ef} , especialmente para as concentrações iniciais de 1,5 e 3,0 mmol L⁻¹, sugerindo que a difusão superficial é um processo termicamente ativado e que o aumento da temperatura reduz as resistências à transferência de massa no interior dos poros. Esse comportamento é evidenciado pelas curvas experimentais e ajustadas pelo modelo HSDM apresentadas na Figura 2, nas quais se observa que o aumento da concentração inicial e da temperatura resulta em uma aproximação mais rápida ao equilíbrio e em maiores taxas iniciais de adsorção.

Entretanto, a 30 °C observou-se uma aproximação mais lenta ao equilíbrio e um ajuste menos preciso na região de tempos longos, principalmente para as maiores concentrações, o que pode estar associado à heterogeneidade superficial e ao bloqueio parcial de poros, conforme também relatado para a adsorção de espécies sulfuradas em carvões ativados de origem lignocelulósica (Neves *et al.*, 2024).

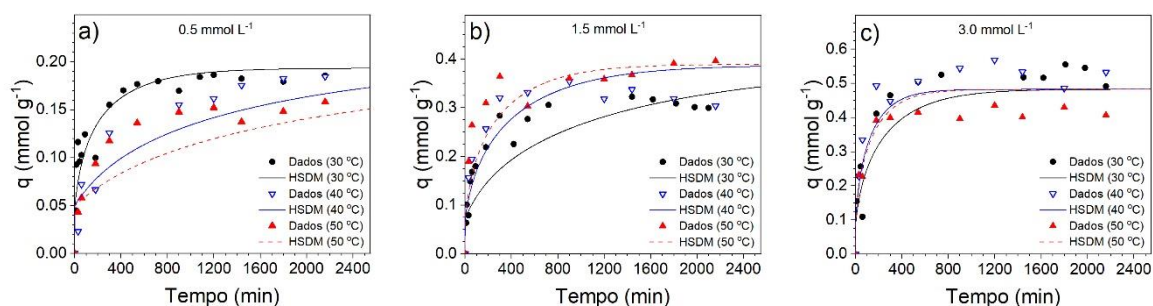


Figura 2. Curvas experimentais e ajustadas pelo modelo HSDM para a cinética de

adsorção de DBT em CACD-AI, nas concentrações iniciais de 0,5; 1,5 e 3,0 mmol L⁻¹, às temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

Em tempos de contato mais elevados (aproximadamente entre 500 e 1000 min), verificou-se uma leve divergência entre os pontos experimentais e as curvas ajustadas para as concentrações de 1,5 e 3,0 mmol L⁻¹, indicando uma redução progressiva da taxa aparente de adsorção. Tal comportamento pode ser atribuído à saturação gradual dos sítios de maior energia e à transição para regimes difusionais mais lentos em poros de menor diâmetro, fenômeno típico de sistemas heterogêneos e adequadamente descrito por modelos baseados em difusão superficial.

De forma global, o modelo HSDM descreveu satisfatoriamente a cinética de adsorção do DBT em CACD-AI na faixa de concentrações e temperaturas investigadas, confirmando que a difusão intrapartícula constitui o mecanismo controlador do processo. Os parâmetros obtidos são consistentes com dados reportados na literatura para compostos sulfurados em carvões ativados e reforçam a aplicabilidade do adsorvente proposto em processos de dessulfurização em batelada.

3.3. Análise Termodinâmica

A influência da temperatura sobre o equilíbrio de adsorção foi analisada por meio da relação de Van't Hoff (Ruthven, 1984), utilizando como constante de equilíbrio aparente o parâmetro de afinidade (*b*) obtido pelo modelo de Sips. Para cada temperatura, a constante foi tornada adimensional e aplicada na Eq. 01:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (01)$$

O ajuste linear de ln K em função de 1/T resultou em $\Delta H^\circ = -23,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = -12,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Os valores negativos de entalpia confirmam que o processo de adsorção do dibenzotiofeno (DBT) em CACD-AI é exotérmico, consistente com a redução da constante de afinidade com o aumento da temperatura. A magnitude de ΔH° situa-se na faixa típica de processos predominantemente físicos,

envolvendo interações π - π e forças de van der Waals, possivelmente combinadas com contribuições ácido-base superficiais associadas à impregnação com alumínio. A energia livre de Gibbs foi calculada a partir da Eq. 02.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (02)$$

Obtendo-se valores aproximadamente constantes na faixa de -19 kJ mol^{-1} entre 30 e 50 °C, indicando que o processo é termodinamicamente espontâneo em todas as condições avaliadas. O valor negativo de ΔS° sugere aumento da ordenação do sistema durante a adsorção, o que pode ser atribuído à restrição de mobilidade do DBT ao migrar da fase líquida para a estrutura porosa do adsorvente.

A dependência da difusividade efetiva intrapartícula (D_{ef}) com a temperatura foi analisada pela equação de Arrhenius (Eq. 03).

$$\ln D_{ef} = \ln D_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (03)$$

O ajuste linear dos valores de D_{ef} obtidos para concentração inicial constante ($1,5 \text{ mmol L}^{-1}$) resultou em $E_a = 57,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esse valor indica que a difusão superficial no interior da partícula é um processo termicamente ativado, compatível com transporte controlado por mecanismos intrapartícula em materiais microporosos. A magnitude obtida é superior àquela associada a simples difusão molecular em fase líquida, reforçando a presença de resistências estruturais internas no sólido adsorvente.

Para avaliar quantitativamente as resistências externas e internas à transferência de massa, foi considerado o número de Biot de massa, definido pela Eq. 04.

$$Bi_m = \frac{k_f R_p}{D_{ef}} \quad (04)$$

Em que k_f é o coeficiente de transferência de massa no filme externo, R_p é o raio equivalente da partícula e D_{ef} a difusividade efetiva intrapartícula.

A estimativa de Bi_m com base nos parâmetros cinéticos ajustados pelo modelo HSDM indicou valores significativamente superiores à unidade ($Bi_m \gg 1$), evidenciando que a resistência externa no filme líquido é desprezível quando

comparada à resistência interna. Dessa forma, confirma-se que o regime dominante no intervalo de condições investigado é controlado pela difusão intrapartícula. Essa conclusão é consistente com o bom ajuste do modelo HSDM aos dados experimentais, o aumento sistemático de D_{ef} com a temperatura e o comportamento cinético caracterizado por regime difusional prolongado em tempos elevados.

A combinação dos resultados termodinâmicos e cinéticos permite concluir que: a adsorção é exotérmica e espontânea na faixa de temperaturas estudada; processo envolve interações predominantemente físicas, possivelmente complementadas por contribuições específicas associadas à modificação com alumínio; a etapa controladora da taxa é a difusão intrapartícula; e o aumento da temperatura favorece o transporte interno, mas reduz a afinidade de equilíbrio.

Esses resultados reforçam a consistência físico-química do modelo fenomenológico adotado e fornecem base quantitativa para a interpretação mecanística da dessulfurização adsortiva do DBT em CACD-AI.

4. Conclusão

A dessulfurização adsortiva do dibenzotiofeno (DBT) em n-heptano empregando carvão ativado obtido da casca de coco de dendê e modificado por oxidação com ácido nítrico seguida de impregnação com alumínio (CACD-AI) mostrou-se tecnicamente viável e eficiente. Os resultados de equilíbrio indicaram que o modelo de Sips descreveu de forma mais adequada o comportamento do sistema, evidenciando a heterogeneidade dos sítios de adsorção. A capacidade máxima obtida ($q_{max} \approx 0,66 \text{ mmol g}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$) foi superior ou comparável à de diversos carvões ativados reportados na literatura, confirmando o bom desempenho do adsorvente proposto.

A influência da temperatura sobre o equilíbrio revelou que o processo apresenta caráter dependente da energia de interação adsorvente-adsorbato, afetando tanto a afinidade quanto a capacidade de saturação dos sítios ativos. A análise cinética, por sua vez, demonstrou que o Modelo de Difusão Superficial Homogênea (HSDM) descreveu satisfatoriamente os dados experimentais,

indicando que a difusão intrapartícula constitui o principal mecanismo controlador da taxa de adsorção do DBT, com aumento da difusividade efetiva em função da concentração inicial e da temperatura.

De forma global, os resultados evidenciam que o CACD-AI é um adsorvente seletivo e promissor para a remoção de compostos tiofênicos de correntes modelo de combustíveis, aliando bom desempenho adsorptivo, disponibilidade de matéria-prima de baixo custo e origem em resíduo agrícola. Esses aspectos reforçam o potencial de aplicação do material como alternativa ou etapa complementar aos processos convencionais de dessulfurização, especialmente em sistemas de tratamento em batelada ou em leito fixo de baixa severidade operacional.

Finalmente, os resultados obtidos fornecem uma base consistente para estudos futuros envolvendo a regeneração do adsorvente, a avaliação em misturas multicomponentes e a aplicação em condições mais próximas às correntes reais de combustíveis, visando a consolidação do CACD-AI como material funcional em processos de dessulfurização adsorptiva em escala ampliada.

Referências

AKINBAMI, L. J. *et al.* Status of Childhood Asthma in the United States, 1980–2007. **Pediatrics**, v. 123, n. Supplement_3, p. S131–S145, 1 mar. 2009.

BAZARIN, G. *et al.* High removal performance of reactive blue 5G dye from industrial dyeing wastewater using biochar in a fixed-bed adsorption system: Approaches and insights based on modeling, isotherms, and thermodynamics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, 1 fev. 2024.

BREEZE, P. Combustion Plant Emissions. *Em: Electricity Generation and the Environment*. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 33–47.

BREYSSE, M. *et al.* Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges. **Catalysis Today**, v. 84, n. 3–4, p. 129–138, set. 2003.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in

Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1 fev. 1938.

BU, J. *et al.* 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, jan. 2011.

CAMPOS-MARTIN, J. M. *et al.* Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 7, p. 879–890, 9 jul. 2010.

CHANDRA SRIVASTAVA, V. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. **RSC Adv.**, v. 2, n. 3, p. 759–783, 2012.

CHEN, H. *et al.* Construction of amphiphilic and polyoxometalate poly(ionic liquids) for enhanced oxidative desulfurization in fuel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 379, p. 121650, jun. 2023.

DANMALIKI, G. I.; SALEH, T. A.; SHAMSUDDEEN, A. A. Response surface methodology optimization of adsorptive desulfurization on nickel/activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 993–1003, abr. 2017.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. *et al.* Insights into brewery wastewater treatment by the electro-Fenton hybrid process: How to get a significant decrease in organic matter and toxicity. **Chemosphere**, v. 263, 2021.

FALLAH, R. N. *et al.* 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, mar. 2014.

FAREED, Z.; PATA, U. K. Renewable, non-renewable energy consumption and income in top ten renewable energy-consuming countries: Advanced Fourier based panel data approaches. **Renewable Energy**, v. 194, p. 805–821, jul. 2022.

FENG, X. *et al.* Efficient adsorptive removal of dibenzothiophenes from liquid fuel over a novel triangular Ag(I) complex. **Separation and Purification Technology**, v. 284, p. 120289, fev. 2022.

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in losungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)**, 57A, 385-470, 1906.

GANIYU, S. A. *et al.* Influence of aluminium impregnation on activated carbon for enhanced desulfurization of DBT at ambient temperature: Role of surface acidity and textural properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 489–500, nov. 2016.

GILES, C. H.; D'SILVA, A. P.; EASTON, I. A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 766–778, jun. 1974.

GLASSON, C. *et al.* Beneficial Effect of Carbon on Hydrotreating Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 212, n. 1, p. 76–85, nov. 2002.

HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. Understanding capacity loss of activated carbons in the adsorption and regeneration process for denitrogenation and desulfurization of diesel fuels. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 194–203, set. 2014.

LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1 nov. 1916.

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

MCCABE, W. L. .; SMITH, J. C. .; HARRIOTT, PETER. **Unit operations of chemical engineering**. [s.l.] McGraw-Hill Higher Education, 2005.

MIAO, G. *et al.* Selective adsorption of thiophenic compounds from fuel over TiO₂/SiO₂ under UV-irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 426–432, dez. 2015.

MONTE BLANCO, S. P. D. *et al.* Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 466–475, jan. 2017.

MOREIRA, F. C. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.

NAKAJIMA, E. A. *et al.* Kinetics of dry reforming of methane catalyzed by Ni/Si-MCM-41. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 83, p. 32331–32341, out. 2023.

NEVES, C. V. *et al.* Dibenzothiophene adsorption onto carbon-based adsorbent produced from the coconut shell: Effect of the functional groups density and textural properties on kinetics and equilibrium. **Fuel**, v. 292, p. 120354, maio 2021.

NEVES, C. V. *et al.* Improving the performance of activated carbon towards dibenzothiophene adsorption by functionalization and sulfur-metal interactions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 686, p. 133372, abr. 2024.

OGUNKUNLE, O.; AHMED, N. A. Overview of Biodiesel Combustion in Mitigating the Adverse Impacts of Engine Emissions on the Sustainable Human–Environment Scenario. **Sustainability**, v. 13, n. 10, p. 5465, 13 maio 2021.

RESHETENKO, T. *et al.* Poisoning effects of sulfur dioxide in an air stream on spatial proton exchange membrane fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 438, p. 226949, out. 2019.

RADKE, C.J.; PRAUSNITZ, J.M. Thermodynamics of multisolite adsorption from dilute liquid solutions. **AIChE Journal**, 18, 761–768. 1972.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. [s.l.] Wiley, 1984.

SALEH, T. A. *et al.* Synthesis of molybdenum cobalt nanocatalysts supported on carbon for hydrodesulfurization of liquid fuels. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 715–721, dez. 2018.

SALEH, T. A.; DANMALIKI, G. I. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from fuels by rubber tyres-derived carbons: Kinetics and isotherms evaluation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 102, p. 9–19, jul. 2016.

SCHEUFELE, F. B. *et al.* Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1328–1341, jan. 2016.

SCHNEIDER, L. T. *et al.* Soybean hulls activated carbon for metronidazole adsorption: Thermochemical conditions optimization for tailored and enhanced meso/microporosity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 177, 1 jan. 2024.

SHI, Y.; ZHANG, X.; LIU, G. Adsorptive desulfurization performances of ordered mesoporous carbons with tailored textural and surface properties. **Fuel**, v. 158, p. 565–571, out. 2015.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1 maio 1948.

TOPSØE, H. Developments in operando studies and in situ characterization of heterogeneous catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1–2, p. 155–164, maio 2003.

TRIANTAFYLIDIS, K. S.; DELIYANNI, E. A. Desulfurization of diesel fuels: Adsorption of 4,6-DMDBT on different origin and surface chemistry nanoporous activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 406–414, jan. 2014.

ZHANG, Y. *et al.* Remediation of sulfathiazole contaminated soil by peroxymonosulfate: Performance, mechanism and phytotoxicity. **Science of The Total Environment**, v. 830, p. 154839, 2022.