



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**UTILIZAÇÃO DO SAPO-5 MICRO E MESOPOROSO IMPREGNADOS COM  
NÍQUEL E/OU ZINCO PARA ACOMPANHAMENTO DA  
DESSULFURIZAÇÃO DA MISTURA HEPTANO-TIOFENO**

**CLARICE OLIVEIRA DA ROCHA**

Campina Grande - PB

2014

CLARICE OLIVEIRA DA ROCHA

**UTILIZAÇÃO DO SAPO-5 MICRO E MESOPOROSO IMPREGNADOS COM  
NÍQUEL E/OU ZINCO PARA ACOMPANHAMENTO DA DESSULFURIZAÇÃO DA  
MISTURA HEPTANO-TIOFENO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**Orientadora:** Profa. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho – UFCG

Campina Grande - PB

2014

R672u Rocha, Clarice Oliveira da.

Utilização do sapo-5 micro e mesoporoso impregnados com níquel e/ou zinco para acompanhamento da dessulfurização da mistura heptanotiofeno / Clarice Oliveira da Rocha. – Campina Grande, 2014.

100 f. : il. color

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho.

Referências.

1. Enxofre. 2. Gasolina. 3. Adsorção. 4. Sapo-5. 5. Mesoporoso.  
I. Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro. III. Título.


CDU 661.21(043)


CLARICE OLIVEIRA DA ROCHA


UTILIZAÇÃO DO SAPO-5 MICRO E MESOPOROSO IMPREGNADOS COM  
NÍQUEL E/OU ZINCO PARA ACOMPANHAMENTO DA DESSULFURIZAÇÃO DA  
MISTURA HEPTANO-TIOFENO


APROVADA EM 10 DE OUTUBRO DE 2014


BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho – UAEO/CCT/UFCG  
Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Líbia de Sousa Corrado Oliveira – UAEO/CCT/UFCG  
Examinadora Interna

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Rucilana Patrícia Bezerra Cabral – UAEM/CCT/UFCG  
Examinadora Externa

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima – DESA/CCT/UEPB  
Examinadora Externa

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes – IQ/CCT/UFRN  
Examinadora Externa

Dedico este trabalho  
Aos meus Pais por me proporcionarem uma vida digna  
Aos meus irmãos, meus amores  
Ao meu noivo, amigo e companheiro  
A minha sobrinha, minha princesa.

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS pelas bênçãos.

À minha família, meu pai Francisco, minha mãe Socorro e meus irmãos Catarina, Onássis e Carolina, pela confiança, esperança e companheirismo que sempre demonstraram ter em mim. Alicerce que me sustenta com amor.

A Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho pela valiosa e competente orientação, pelo apoio e incentivo em todos os momentos, sempre compartilhando seus conhecimentos e pela confiança depositada. Por ter me apresentado à área de Petróleo, hoje fonte do meu trabalho.

A Carolina Nicácia pelo suporte e estímulo, pela amizade, pela dedicação e paciência durante todas as fases do desenvolvimento do trabalho.

A Antonio José que desde a graduação me acompanha, dando apoio, incentivo, por ser um amigo leal e um companheiro incomparável.

A Kátya Dias pelo apoio em todos os momentos. Pela presença constante, pelas palavras otimistas e encorajadoras nos momentos difíceis.

A todos do LABCAB que sempre se mostraram prestativos para a concretização dos ensaios, principalmente aos alunos de Engenharia de Petróleo.

Aos professores Celmy Maria, Líbia Conrado, Rucilana Cabral, Kleberson Pereira, Lígia Ribeiro e Ana Paula Guedes pelas sugestões e comentários para a realização e aperfeiçoamento deste trabalho.

A Izabelle Antunes pela ajuda nas análises tão fundamentais neste estudo.

Aos colegas Valmir, Juliana Cartaxo, Kleberson, Jacqueline e Francisco pelas realizações das análises DRX, EDX, BET e TG.

Aos Laboratórios de Caracterização de Materiais (LCM-UFCG), de Combustíveis e Materiais (LACOM-UFPB), de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO-UFCG) e de Engenharia Eletroquímica (LEEq-UFCG).

Aos colegas de doutorado, grandes companheiros dessa jornada, principalmente, Janaína Meneses, Amanda, Lígia Sampaio, Erivaldo, Priscila Nobrega, Aline Cadígena, José Theodulo, Fabiana, Carlos Eduardo.

Aos funcionários Maricé e Eranildo, pela permanente ajuda e pelas informações prestadas durante todo o curso.

Aos Professores do PPGEQ pelas significativas contribuições, ao Professor Eudésio Vilar.

A UEPB que tive o prazer em estudar e ter experiência profissional como Professora.

Ao IFPB, especialmente a Professora Divanira, ao Professor Marcos Mesquita e a todos os meus alunos.

A CAPES, pelo apoio financeiro para realização da pesquisa.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Isotermas de adsorção.	33
Figura 2 –	Estrutura do SAPO-5.	39
Figura 3 –	Curvas de difração de raios X da amostra padrão do SAPO-5.	49
Figura 4 –	Fluxograma para a síntese do SAPO-5.	52
Figura 5 –	Fluxograma para a síntese do SAPO-5M.	53
Figura 6 –	Curvas termogravimétricas do suporte SAPO-5 Microporoso (a) não calcinado e (b) calcinado.	59
Figura 7 –	Curvas termogravimétricas do suporte SAPO-5M (a) não calcinado e (b) calcinado.	60
Figura 8 –	Curva de difração de raios X do suporte SAPO-5 (a) não calcinado e (b) Calcinado.	61
Figura 9 –	Curvas de difração de raios X dos adsorventes (a) 1%Ni/SAPO-5; (b) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; (c) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5; (d) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; (e) 1%Zn/SAPO-5, com as respectivas escalas reais e com as variações da distância focal da curva.	63
Figura 10 –	Curvas de Difração de raios X do suporte SAPO-5M (a) não calcinado e (b) calcinado.	65
Figura 11 –	Curvas de Difração de raios X para os adsorventes (a) 1%Ni/SAPO-5M; (b) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M; (c) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5M; (d) 0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5M; (e) 1%Zn/SAPO-5M.	67
Figura 12 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para o suporte (a) SAPO-5 e os adsorventes (b) 1%Ni/SAPO-5; (c) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; (d) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5; (e) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; (f) 1%Zn/SAPO-5.	73
Figura 13 –	Isoterma de adsorção N <sub>2</sub> para o suporte (a) (SAPO-5M) e os adsorventes (b) 1%Ni/SAPO-5M; (c) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M; (d) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5M; (e) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M; (f) 1%Zn/SAPO-5M).	75
Figura 14 –	Capacidade de adsorção de enxofre (mg de S por grama de	77



suporte) para o suporte (a) SAPO-5 e (b) SAPO-5M.

- Figura 15 – Capacidade de adsorção de enxofre (mg de S por grama de adsorvente) (a) 1%Zn/SAPO-5 e (b) 1% Ni/SAPO-5. 79
- Figura 16 – Capacidade de adsorção de enxofre (mg de S por grama de adsorvente) (a) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; (b) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5 e (c) 0,25%Ni 0,75Zn/SAPO-5. 81
- Figura 17 – Capacidade de adsorção de enxofre (mg de S por grama de adsorvente) (a) 1%Zn/SAPO-5M e (b) 1%Ni/SAPO-5M. 83
- Figura 18 – Capacidade de adsorção de enxofre (mg de S por grama de adsorvente) (a) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M (b) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5M (c) 0,25%Ni 0,75Zn/SAPO-5M. 84
- Figura 19 – Isoterma de adsorção para a mistura modelo (heptano e tiofeno) dos adsorventes (a) 1%Zn/SAPO-5 e (b) 0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5M, à temperatura ambiente. 86
- Figura 20 – Eficiência dos suportes e dos adsorventes para a adsorção de enxofre na mistura modelo. 87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Nomenclatura e tipos dos compostos orgânicos sulfurados.	21
Tabela 2 –	Teores de óxidos zinco e níquel impregnados no SAPO-5 e SAPO-5M.	55
Tabela 3 –	Análise semi-quantitativa dos suportes (SAPO-5 e SAPO-5M) e dos adsorventes, expressos em óxidos.	69
Tabela 4 –	Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para os suportes SAPO-5 e SAPO-5M e adsorventes.	70

## SIGLAS E ABREVIATURAS

Å	Angstrom
ADS	Dessulfuração por Adsorção
AFI	Aluminophosphato number Five
AIPO	Aluminofosfato
AlO <sub>4</sub>	Alumina
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	American Petroleum Institute
ATG	Termogravimetria
ATD	Análise Térmica Diferencial
BDP	Barris de Petróleo por Dia
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BT	Benzotiofeno
CIMA	Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool
CPTMS	3-cloropropil trimetoxisilano
CTMABr	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
DBT	Dibenzotiofeno
DETRAN	Departamento Estadual de Trânsito
DMHDA	n,n-dimetilhexadecilamina
DPA	Dipropilamina
DRX	Difração de raios X
DTA	Termogravimetria derivada
EDX	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva
EUA	Estados Unidos da América
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado
HC	Hidrocarbonetos
HDS	Hidrodessulfurização
H <sub>2</sub> S	Gás sulfídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
IPI	Impostos sobre Produtos Industrializado
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
MDBT	4-metildibenzenotiofeno
MeAPO	Aluminofosfato metal
MMS	Micro-Sílica Mesoporosa
Ni	Níquel
PO <sub>4</sub>	Fosfato
ppm	Parte por milhão
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
RADS	Dessulfurização Adsorção Reativa
RTP	Redução a Temperatura Programada
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPM	Rotações por minutos
SAPO	Silicoaluminofosfato
SAPO-5	SAPO-5 Microporoso
SAPO-5M	SAPO-5 Mesoporoso
SiO <sub>2</sub>	Sílica
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
SO <sub>3</sub>	Trióxido de enxofre
T	Tiofeno
TEOS	Tetraetil Ortossilicato
TG	Térmica Gravimétrica
TPHAC	trimethoxysilyl-propyl-hexadecyldimethylammonium chloride
TPOD	3-[(trimethoxysilyl)propyl]octadecyl-dimethylammonium chloride
USEPA	United States Environmental Protection Agency
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5
Zn	Zinco
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno

## RESUMO

Propostas têm aparecido visando à remoção do enxofre nos combustíveis por intermédio dos processos de adsorção. Com isso, a utilização desse método para a dessulfurização vem se expondo como um bom potencial de aplicação, tanto do ponto de vista econômico como ambiental. As peneiras moleculares, do tipo silicoaluminofosfato (SAPO), vêm se apresentando como um excelente adsorvente, com uma ótima estabilidade térmica e hidrotérmica e com a impregnação de metais, tornando-se seletiva a adsorção. Assim, sintetizou-se SAPO-5 (microporoso) e SAPO-5M (mesoporoso), impregnados com diferentes teores dos metais de transição, níquel e/ou zinco. Esses adsorventes foram utilizados para a remoção do enxofre presente na mistura modelo (Heptano / Tiofeno). Para isso, foram realizadas técnicas de caracterização como TG, DRX, EDX e BET, bem como um acompanhamento cinético a fim de avaliar a eficiência da adsorção e as isotermas de equilíbrio. Foi confirmado a mesoporosidade do SAPO-5M, uma vez que o mesmo apresentou as isotermas características tipo IV (típica de material mesoporoso). O volume e o diâmetro dos poros do SAPO-5 microporoso e mesoporosos não foram totalmente obstruídos após a impregnação. Para os adsorventes mesoporosos houve um aumento de quatro vezes no diâmetro do poro, em relação ao micro. Embora, tenha apresentado redução na intensidade de difração de raios X após a impregnação, dos óxidos de níquel e/ou de zinco, obteve-se um material cristalograficamente ordenado. Ocorreu total remoção do direcionador, mostrando que a calcinação foi eficiente e o material é estável a altas temperaturas. Ademais, conseguiu-se atenuar a quantidade de enxofre de 500 ppm para cerca de 96,3 ppm, uma redução de 80%, para o adsorvente mesoporoso 0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5M, cuja capacidade de adsorção de enxofre foi de 40 mg S/g<sub>adsorvente</sub>. O adsorvente com 1%Zn/SAPO-5, apresentou maior capacidade de adsorção (30 mg S/g<sub>adsorvente</sub>), dentre os materiais microporosos, conseguindo reduzir o teor de enxofre de 500 ppm para 163 ppm. Para os demais suportes e adsorventes ocorreu uma redução de aproximadamente 31 % do teor de enxofre na mistura modelo. Conclui-se que a síntese do mesoporoso foi eficiente e que o material utilizado se mostrou eficaz na remoção desse contaminante na mistura modelo.

Palavras-chave: Enxofre; Gasolina; Adsorção; SAPO-5 Mesoporoso.

## ABSTRACT

Proposals have appeared aiming at the sulfur removal in fuels by means of adsorption processes. Thus, the use of this method for the desulfurization exposing themselves like a good application potential, both economically and environmentally. The molecular sieves silicoaluminiumfosfate type (SAPO), has been presented as an excellent adsorbent with optimum thermal and hydrothermal stability and metals impregnation, making it selective adsorption. Thus was synthesized SAPO-5 (microporous) and SAPO-5M (mesoporous) impregnated with different amounts of transition metals, nickel and/or zinc. These adsorbents were used for removal of sulfur present in the mixture model (Thiophene / Heptane). For this, characterization techniques as TG, XRD, EDX and BET were performed, as well as a kinetic monitoring to assess the efficiency of adsorption and equilibrium isotherms. It was confirmed mesoporosity of SAPO-5M, since the isotherms showed the same type IV characteristics (typical of mesoporous materials). The volume and pore diameter of the microporous and mesoporous SAPO-5 were not totally blocked after impregnation. For mesoporous adsorbents an increase of four times the pore diameter in relation to the microporous. Although, has shown a reduction in the intensity of X-ray diffraction after the impregnation of the oxides of nickel and/or zinc, gave a crystallographically ordered materials. Complete removal of the template occurred, showing that the calcination was efficient and the material is stable at high temperatures. Furthermore, we were able to attenuate the amount of sulfur 500 ppm to about 96.3 ppm, a reduction of 80% for the mesoporous adsorbent Ni 0.25% 0.75% Zn/SAPO-5M, whose adsorption capacity sulfur was 40 mg S/g of adsorbent. The adsorbent of 1% Zn/SAPO-5 showed higher adsorption capacity (30 mg S/g of adsorbent) among microporous materials, achieving reduced sulfur content from 500 ppm to 163 ppm. For other supports and adsorbent was reduced by approximately 31% of the sulfur content in the mixture model. It is concluded that the synthesis of mesoporous was effective and that the material used is effective in the removal of this contaminant in the mixture model.

Key-words: Sulfur; Gasoline; Adsorption; SAPO-5 mesoporous.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>10</b>
<b>SIGLAS E ABREVIATURAS.....</b>	<b>11</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>13</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>14</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
<b>3. JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>18</b>
<b>4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>20</b>
4.1 ENXOFRE.....	20
4.2 GASOLINA.....	22
4.3 DESSULFURIZAÇÃO .....	23
4.3.1 Hidrodessulfurização (HDS) .....	24
4.3.2 Dessulfurização por adsorção (ADS).....	25
4.4 ADSORÇÃO .....	28
4.4.1 Cinética de adsorção .....	30
4.4.2 Isotermas de adsorção.....	31
4.4.3 Modelo Brunauer, Emmett e Teller (BET) .....	34
4.5 ADSORVENTES.....	35
4.5.1 Silicoaluminofosfato (SAPO) .....	37
4.5.1.1 Silicoaluminofosfato microporoso.....	37
4.5.1.2 Silicoaluminofosfato mesoporoso.....	41
4.6 IMPORTÂNCIA DOS ÓXIDOS METÁLICOS NOS PROCESSOS ADSORTIVOS E CATALÍTICOS.....	44
4.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	48
4.7.1 Análise térmica gravimétrica (ATG).....	48
4.7.2 Difração de raios X (DRX).....	48
4.7.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX).....	49
4.7.4 Análise textural .....	50

<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>51</b>
5.1 SÍNTESES DOS SUPORTES.....	51
5.1.1 SAPO-5 microporoso (SAPO-5).....	51
5.1.2 SAPO-5M (mesoporoso).....	52
5.2 SÍNTESES DOS ADSORVENTES .....	53
5.2.1 Impregnação por via úmida .....	53
5.3 PREPARO DA MISTURA CICLOHEXANO/TIOFENO (GASOLINA MODELO) .....	55
5.4 CARACTERIZAÇÕES DOS ADSORVENTES.....	55
5.4.1 Termogravimetria (ATG).....	55
5.4.2 Difração de raios X.....	56
5.4.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) .....	56
5.4.4 Análise textural.....	56
5.5 ACOMPANHAMENTO CINÉTICO.....	57
5.5.1 Acompanhamento cinético para a determinação do tempo de equilíbrio.....	57
5.5.2 Isotermas de equilíbrio da adsorção de enxofre .....	58
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E DOS ADSORVENTES.....	59
6.1.1 Termogravimetria (ATG).....	59
6.1.2 Difração de raios X (DRX).....	61
6.1.2.1 Suporte SAPO-5 (microporoso) .....	61
6.1.2.2 Adsorventes SAPO-5 (microporoso).....	62
6.1.2.3 Adsorventes SAPO-5M (mesoporoso).....	65
6.1.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) .....	68
6.1.4 Análise textural .....	70
6.2 ESTUDO CINÉTICO .....	76
6.2.1 Cinética de adsorção para os suportes .....	76
6.2.2 Cinética de adsorção para os adsorventes .....	78
6.3 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE ENXOFRE .....	85
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	<b>88</b>
<b>8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>89</b>
<b>9. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>90</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Dentre os elementos químicos encontrados no petróleo, o enxofre é o heteroátomo mais abundante, sendo indesejável por ocasionar: a corrosão nos equipamentos de perfuração, produção, processamento e transporte (dutos, tanques de armazenamento, motores dos automóveis) e a poluição ambiental. Por isso, é imprescindível a sua remoção, pois, mesmo em concentrações extremamente baixas, o enxofre “envenena” os catalisadores utilizados nas unidades de refino, como na Reforma Catalítica, no Hidrocraqueamento e no Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC).

As legislações ambientais estão se tornando cada vez mais rigorosas e têm forçado as refinarias a realizarem grandes investimentos, principalmente na busca em pesquisas para o desenvolvimento de novas tecnologias catalíticas e de adsorção. Essas legislações têm o objetivo de assegurar os requisitos mínimos de qualidade para a gasolina, o diesel e outros combustíveis, de modo a obtê-los livres de contaminantes e conseqüentemente um ar mais limpo. Por causa dessas exigências, as refinarias estão investindo nessas tecnologias para diminuir a concentração de enxofre tanto na gasolina, quanto no diesel. No Brasil, o objetivo é chegar a S-10, em 2015, assim como nos Estados Unidos e alguns países da Europa, que já produzem combustíveis S-10 ppm de enxofre (BOSCO, 2010).

Desde janeiro de 2014, em todo território nacional, a gasolina automotiva está sendo comercializada com o teor de 50 ppm de enxofre, em substituição a dos 800 ppm dos anos anteriores. Essa redução ocasionará a diminuição na poluição atmosférica, o que melhorará na qualidade do ar, reduzindo, conseqüentemente, doenças respiratórias. No entanto, o preço desse combustível é elevado, pois a remoção desse contaminante custa caro, por utilizar o hidrogênio, no processo chamado de Hidrodessulfurização. Devido a esse fato, este trabalho tem como um dos objetivos utilizar um processo com um custo mais baixo para a remoção desse contaminante na gasolina.

Com esse intuito, propostas têm aparecido visando à remoção desse enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Dentre os tratamentos mais aplicados, encontram-se os processos de dessulfurização por adsorção, os quais se fundamentam na capacidade de um material sólido (adsorvente), inicialmente livre de composto sulfurado, a fim de adsorver seletivamente esse composto presente na

corrente de refino. Tais processos são mais simples e partem do princípio de que adsorventes específicos são capazes de capturar compostos, como tióis (mercaptanas), tiofenos e benzotiofenos, presentes nos combustíveis. O SAPO-5 (silicoaluminofosfato) é considerado um adsorvente promissor, trata-se de um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica. Com isso, necessita-se de adsorventes com área superficial e diâmetro de poro cada vez maiores, já que essas moléculas derivadas do enxofre são volumosas.

Os materiais mesoporosos são adsorventes eficientes, devido a sua grande área de superfície e poros altamente acessíveis. A partir da década de 1990, pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de sintetizar o SAPO-5 mesoporoso, com uma acidez mais forte, apresentando assim uma maior área superficial externa, além de oferecer mais espaço para as moléculas volumosas se difundirem e reagirem. Danilina, Krumeich, Bokhoven (2010) e Danilina *et al.* (2011) sintetizaram SAPO-5, com o direcionador [3 - (trimetoxissilil) propil] cloreto hexadecildimetilamônio (TPHAC), que vem demonstrando uma boa estrutura para a obtenção de poros mesoporosos.

Pesquisadores, como Kladis, Bhargava e Akolekar (2003), utilizaram metais de transição impregnados nesses materiais, pois exibem boa seletividade na área de catálise, na adsorção, bem como na troca iônica, exibindo atividade catalítica significativa no tratamento dos poluentes do ar ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_x$  e  $\text{SO}_x$ ). A escolha do metal é importante, pois influi na capacidade de adsorção, sobre os tamanhos de diâmetros de partículas e na distribuição do metal nos adsorventes (SCHMAL, 2011).

Assim, neste trabalho, pretende-se desenvolver adsorventes de óxidos Ni e/ou Zn impregnados em SAPO-5 micro e mesoporosos; avaliá-los quanto à sua eficiência no processo de adsorção, por meio de um acompanhamento cinético, para a remoção de enxofre presente na gasolina (mistura modelo).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar adsorventes de SAPO-5 micro e mesoporosos com diferentes composições dos óxidos de níquel e zinco, para remoção seletiva do enxofre.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar os suportes de SAPO-5 micro e mesoporosos.
- Preparar adsorventes com diferentes teores de óxidos de Zn e/ou Ni, suportados em SAPO-5.
- Avaliar as propriedades texturais e físico-químicas, como: áreas superficiais específicas e diâmetros dos poros, cristalinidade, composições e estabilidade térmica, dos materiais sintetizados.
- Analisar a eficiência dos materiais adsorventes por meio de um acompanhamento cinético, em sistema de banho finito em escala de laboratório.
- Avaliar as isotermas de adsorção para os adsorventes com melhores eficiências na cinética, visando à determinação do tempo em que o sistema atinge o equilíbrio com capacidade máxima adsortiva.

### 3. JUSTIFICATIVA

A combustão da gasolina, gasolina de aviação e do diesel em motores de combustão interna emite poluentes na atmosfera, como: monóxido e dióxido de carbono ( $\text{CO}_x$ ); dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ); óxido de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e derivados de hidrocarbonetos (HC), que são diretamente responsáveis pela chuva ácida. Essa chuva é formada quando esses gases reagem com o hidrogênio presente na atmosfera, constituindo assim vários compostos ácidos, como o ácido sulfúrico, ácido nítrico, provocando danos ao meio ambiente, como a queima de vegetação. O enxofre é considerado o mais tóxico e é liberado em maior quantidade. Além de comprometer a vida aquática, ele causa danos à saúde pública, uma vez que, quando inalados profundamente nos pulmões, as partículas finas penetram no interior dos organismos, podendo causar doenças cardíacas e pulmonares, como asma e bronquite, câncer pulmonar e, em alguns casos, podendo ocasionar a morte (EPA, 2009).

As refinarias devem responder às novas necessidades da sociedade, relativos a especificações e à qualidade do produto, através da modernização das tecnologias existentes e da continuação do seu desenvolvimento. Assim, mudanças nos processos de refinação devem ser executadas, levando-se em consideração as restrições ambientais, principalmente, sobre a qualidade dos combustíveis e das emissões da própria refinaria, já que são atualmente uma das questões mais importantes, bem como uma das mais caras: a proteção ambiental. Em 2000, por exemplo, a indústria europeia de refino gastou cerca de US\$ 10-15 bilhões e as refinarias dos EUA e do Canadá investiram US\$ 16 bilhões (BABICH; MOULIJN, 2003). No Brasil, a Petrobras vem investindo na qualidade dos seus derivados, com a implantação de unidades de Hidrotratamento, como a Hidrodessulfurização. Esse investimento gira em torno de US\$ 500 a 600 milhões (AREIA, 2012), em resposta direta à nova legislação ambiental para um combustível mais limpo.

A diretora geral da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) - Magda Chambriard - afirmou que os investimentos para o Pré-sal deverão superar US\$ 400 bilhões em materiais, equipamentos, sistemas e serviços, até 2020. E caso a demanda cresça entre 4,3% e 5,7% ao ano, até 2020, o país chegará ao final da década podendo exportar cerca de dois milhões de barris diários de óleo bruto (ANP, 2012<sub>a</sub>) e que, para obter um óleo de boa qualidade, deve

ter um tratamento adequado de baixo custo não aumentando, ainda mais, os gastos com a produção.

Segundo a ANP, a melhoria da qualidade do petróleo e, conseqüentemente, a do ar são objetivos comuns a serem seguidos para aperfeiçoar as condições ambientais do planeta. O Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) publicou, em 10/12/2009, a Resolução ANP nº 38, que diz que as especificações da gasolina comercial com limite máximo de 50 partículas por milhão (ppm) de enxofre, haverá uma redução significativa de 1.000 ppm para 50 ppm e essa gasolina já está disponível para comercialização, desde 1º de janeiro de 2014. Essa redução diminuirá a emissão de óxidos de enxofre na atmosfera em 94% e a emissão de poluentes, em até 59%, no médio e longo prazo, nos veículos mais modernos. Além dos benefícios para o meio ambiente, a iniciativa da Agência determina que, a partir dessa data, toda gasolina automotiva vendida no país será aditivada, trazendo benefícios para o consumidor (ANP, 2012<sub>b</sub>; TRINDADE, 2013).

A Alemanha já ultrapassou a legislação que limita o enxofre no diesel e gasolina para 10 ppm, desde novembro de 2001. Na maioria dos países desenvolvidos, os limites de enxofre são inferiores a 30 ppm para a gasolina, desde 2006. Os EUA ainda limitam o seu nível em combustíveis para menos de 10 ppm. Na verdade, zero de emissões e, como consequência, zero os níveis de enxofre são chamados para todo o mundo nos próximos anos. Tais requisitos no teor de enxofre dos combustíveis ultrabaixos têm consequências para a refinaria, por isso, a eficiência das tecnologias de dessulfurização se torna um ponto chave à redução (BABICH; MOULIJN, 2003; SONG, *et al.*, 2013; FALLAH *et al.*, 2014).

O processo de dessulfurização por adsorção (ADS) vem se mostrando eficaz na remoção desse contaminante em combustíveis. Devido ao tamanho volumoso dos compostos sulfurados (ex.: tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno), adsorventes mesoporosos são considerados os mais adequados para a adsorção. Esse processo vem sendo uma alternativa promissora quando comparado com a Hidrodessulfurização (HDS), uma vez que não requer condições severas de processamento o que leva a um menor custo de operação (RODRIGUES *et al.*, 2014).

As peneiras moleculares silicoaluminofosfáticas (SAPO's) se tornaram uma atrativa opção de dessulfurização, pois possuem funções similares às zeólitas, como atividade ácida moderada e diâmetro de poro menor que 20 Å. O SAPO-5 tem um

diâmetro de poro grande e teor de silício elevado, já reconhecido em escala laboratorial, pela sua boa atuação como catalisadores nos processos de craqueamento, isomerização e hidrocrackeamento de n-alcenos, produção do p-xilenos, entre outros (SEELAN e SINHA, 2004). O SAPO-5, na faixa de mesoporoso, é atrativo para várias utilizações na catálise, com isso pesquisadores estão na busca de materiais com poros maiores, para a aplicação na área de adsorção. Por serem materiais sintetizados recentemente, ainda demandam estudos mais detalhados sobre as suas propriedades catalíticas e adsorptivas (DANILINA, KRUMEICH, BOKHOVEN, 2010).



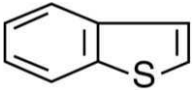
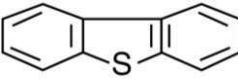
Danilina *et al.* (2011) relatam que o SAPO-5 mesoporoso tem propriedades mais desejáveis para a catálise, assim como na área de adsorção, devido a alta cristalinidade, distribuição uniforme dos tamanhos de poros além de elevada estabilidade hidrotérmica.

## **4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **4.1 ENXOFRE**

O enxofre é considerado o heteroátomo mais abundante no petróleo, podendo atingir valores de 2 a 5% da fração. Segundo Song e Ma (2003), dos diferentes tipos de enxofre encontrados nos combustíveis, como por exemplo na gasolina, os compostos mais abundantes são: as mercaptanas (RSH); sulfetos ( $R_2S$ ); dissulfetos (RSSR), tiofeno e seus derivados alquilados; e os benzotiofenos, cujas estruturas químicas podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1 – Nomenclatura e tipos dos compostos orgânicos sulfurados.

<b>Tipos</b>	<b>Estrutura Química</b>
Mercaptanas	RSH
Sulfetos	RSR'
Ciclo sulfeto	
Dissulfeto	RSSR'
Tiofeno	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	

R - Radicais

FONTE: SPEIGHT (2006, p. 223).

Os compostos tiofenos e seus derivados têm menor reatividade. Portanto, é mais difícil removê-los do que os outros tipos de compostos de enxofre (LIN *et al.*, 2008).

Segundo Thomas (2001), além de indesejáveis, os compostos sulfurados aumentam a polaridade dos óleos (aumentando a estabilidade das emulsões), sendo responsáveis pela corrosividade e a contaminação dos catalisadores. São tóxicos e produzem dióxido e trióxido de enxofre, gases altamente poluentes da atmosfera, os que formam ácido sulfúrico e sulfuroso em meio aquoso.

O enxofre encontrado tanto no petróleo quanto nos seus derivados aumenta, consideravelmente, o teor de corrosão nos equipamentos, nos tanques de armazenamento, nos dutos, nos tanques dos caminhões, dentre outros. Essa corrosão pode ser localizada ou generalizada, diminuindo, assim, a vida útil desses equipamentos e até a perda dos mesmos. É uma reação eletroquímica lenta, mas bastante danosa à indústria petrolífera, e que hoje está sendo um dos males a ser combatido, tanto na produção quanto no refino do petróleo.

No Brasil, o petróleo do pré-sal foi caracterizado como um óleo de densidade considerada média, com baixa acidez e um baixo teor de enxofre. Ele produzirá derivados mais limpos, devido às características de boa qualidade, e conseqüentemente terá um preço satisfatório no mercado petrolífero (GOUVEIA,

2010; GARCIA, 2011; CARDOSO, 2014). Apesar de ser um óleo com baixo teor de enxofre, ele produzirá grande quantidade desse elemento, que tenderá a se concentrar, principalmente, na gasolina, uma vez que, segundo Souza (2005), de 5% a 10% do enxofre encontra-se nesse combustível. A redução do teor de enxofre na gasolina se apresenta como a melhor opção para se alcançar um ar mais limpo.

Pesquisas mais eficazes na área da catálise e adsorção vêm sendo estudadas para uma produção e consumo a preços mais acessíveis, um meio ambiente mais limpo e um teor desse contaminante dentro da legislação vigente. Por isso, deve-se buscar tratamento eficiente a baixo custo para os combustíveis com teor significativo desse ametal.

Segundo Jaimes, Badillo e Lasa (2011), a gasolina do Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) é o mais importante contribuinte de emissão de enxofre, de até 85-95%. Portanto, um tratamento nesse processo se torna essencial, para o cumprimento do teor desse contaminante nas normas ambientais.

A remoção de enxofre em combustíveis comerciais (diesel, gasolina, querosene de aviação) ganhou grande importância e os governos de todos os países estão nessa luta para reduzir drasticamente os níveis desse contaminante. Os níveis de enxofre no gasóleo e gasolina são necessários, que sejam menores do que 15 e 30 ppm, ou seja, valores ainda menores que os recomendados pela legislação brasileira. Sendo uma luta tanto do ponto de vista ambiental, como também político (SUBHAN, *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2013).

## 4.2 GASOLINA

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos, líquida inflamável e volátil, derivadas do petróleo. Além de ser utilizada como combustível em motores de combustão interna, ela também é usada como solvente na indústria, para óleos e gorduras. Formada por mistura de nafta, a maioria é saturada, contém de 4 a 12 átomos de carbono por molécula, composta também de olefinas, cicloparafinas e aromáticos. A sua faixa de destilação varia de 30 a 220°C (MINATTI, 2009).

Segundo a ANP, o Brasil especifica três tipos de gasolinas automotivas, tipo A, tipo B e tipo C, sendo a gasolina do tipo B de uso exclusivo das forças armadas. Conforme a Resolução do Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool (CIMA), nº 1, de 31 de agosto de 2011, a gasolina C automotiva está sendo produzida com



um percentual obrigatório de 20% (vinte por cento) de etanol anidro misturada na gasolina pura tipo A. Essa é constituída por hidrocarbonetos selecionados de acordo com as características de ignição e escoamento, adequadas ao funcionamento dos motores de combustão interna - ciclo Otto.

A gasolina é composta de produtos de unidades de isomerização, de reforma catalítica e de FCC, além de produtos alquilados. A gasolina do FCC é responsável por 30-40% ou mais da gasolina total, sendo, também, a contribuição mais significativa de enxofre (CHEN, *et al.*, 2008). A redução profunda desse elemento nesse combustível deve ser realizada sem diminuir o número de octanos e sem prejudicar o desempenho da gasolina no motor. A aplicabilidade da hidrogenação é determinada pela sua eficiência em termos de rendimento do produto final e especificações para o teor de enxofre, porém a hidrogenação simultânea de olefinas deve ser minimizada, já que reduz o número de octanos. Com isso, deve-se alcançar tecnologias mais avançadas de Dessulfurização, que não seja de Hidrodessulfurização (HDS), pois fornecem a remoção de enxofre eficaz e, simultaneamente, que diminuem o número de octanos (BABICH e MOULIJN, 2003).

#### 4.3 DESSULFURIZAÇÃO

Segundo Babich e Moulijn (2003), os processos de Dessulfurização são classificados em dois grupos: HDS e não-HDS. Essa classificação depende da função do hidrogênio na remoção de enxofre. No HDS, o hidrogênio é usado para se decompor e eliminar compostos de enxofre a partir dos derivados da refinaria, aumentando os custos operacionais, enquanto os não-HDS não necessitam de hidrogênio.

As tecnologias mais desenvolvidas e comercializadas são aquelas que convertem cataliticamente compostos organossulfurados, com a eliminação de enxofre, em hidrocarbonetos livres de heteroátomos. Tais tecnologias de conversão catalítica incluem hidrotreatamento convencional, hidrotreatamento com catalisadores avançados e uma combinação de hidrotreatamentos com alguns processos químicos adicionais para manter as especificações dos combustíveis. As tecnologias não-HDS incluem a destilação, a alquilação, a oxidação, a extração, a adsorção ou a combinação desses processos (BABICH e MOULIJN, 2003). Cada um deles tem suas vantagens e desvantagens, porém os métodos de adsorção um dos mais

efetivos para se reduzir o teor de enxofre dos combustíveis líquidos, vem alcançando o limite estabelecido pelos ambientalistas.

Subhan *et al.* (2012) ratificam que, para alcançar o "baixo teor de enxofre", vem sendo exploradas várias técnicas específicas, tais como a dessulfurização por adsorção (ADS), biodesulfurização e dessulfurização oxidativa. Dentre todas essas alternativas de dessulfurização, a ADS tem atraído a atenção extensa de muitos grupos de pesquisa para a produção de combustíveis limpos devido à economia de custos de energia e operação.

A dessulfurização de combustíveis comerciais (gasolina, diesel) ganhou importância em todo o mundo, já que os governos de todos os países têm mandato para reduzir mais drasticamente os níveis de enxofre, de modo a promover a melhoria da qualidade ambiental e o bem-estar da população.

Com a utilização da nova Gasolina S50, haverá também diminuições significativas nas emissões de CO, NO<sub>x</sub>, bem como uma maior eficiência dos catalisadores automotivos, reduzindo cerca de 16 vezes as emissões de SO<sub>x</sub> na atmosfera (CARVALHO *et al.*, 2012).

#### **4.3.1 Hidrodessulfurização (HDS)**

O processo mais utilizado na Dessulfurização em combustíveis é o Hidrotratamento, que inclui a Hidrodessulfurização, que aplica o gás hidrogênio em presença de catalisadores adequados, na carga contaminada com o heteroátomo, neste caso o enxofre. Esse é removido da carga e deve-se evitar a hidrogenação por resultar em saturação de olefinas, o que leva a perda no número de octanos da gasolina e por trabalhar a altas temperaturas e pressões.

As desvantagens desse processo são: (a) o processo catalítico é operado a temperaturas (300-400°C) e pressões (20-100 atm de H<sub>2</sub>) elevadas, e (b) remoções menos eficazes para compostos como: benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), e os seus derivados tais como 4-metildibenzotiofeno (MDBT). As remoções mais eficientes nesse processo são para os compostos de enxofre mais leves, tais como tióis, sulfuretos e tiofenos (BAEZA *et al.*, 2008).

O Hidrotratamento da gasolina para a remoção do enxofre diminui a qualidade da mesma, reduzindo, como dito antes, o número de octanos. A utilização de hidrogênio aumenta os custos para o processo, já a dessulfurização por adsorção

tenta contornar o uso do hidrogênio, principalmente com a utilização de adsorventes, com menores custos e que apresentam alta seletividade para compostos sulfurados, como por exemplo, as zeólitas e as peneiras moleculares. E pode ser realizada a baixa temperatura e pressão e a remoção do enxofre nos combustíveis pode ser removida para um nível muito baixo, sendo considerada uma tecnologia eficiente e econômica (JAIMES; BADILLO; LASA, 2011; MUZIC *et al.*, 2010; MONTAZEROLGHAEM; RAHIMI; SEYEDEYN-AZAD, 2010).

#### **4.3.2 Dessulfurização por adsorção (ADS)**

Segundo Ruthven (1990), o processo de adsorção pode ser realizado com diferentes objetivos: purificação de efluentes, recuperação de solutos ou separação de componente de uma mistura. Na maioria das vezes, esses processos de separação por adsorção operam por meio de um sistema cíclico, no qual o adsorvente é alternadamente posto em contato com a corrente de carga (etapa de adsorção). Durante essa etapa, os componentes desejados são seletivamente adsorvidos, seguido de uma etapa de regeneração do adsorvente, concomitantemente os componentes anteriormente retidos são dessorvidos (etapa de dessorção), ou seja, retiram os componentes desejados e o adsorvente volta para o ciclo (FREIRE e GUBULIN, 1991).

O processo de adsorção é realizado sob condição suave e não existe o consumo de hidrogênio (H<sub>2</sub>). Prevê-se, então, que o enxofre pode ser removido para o nível de 10 ppm ou ainda menor. Estudos adicionais são necessários para verificar se o processo é adequado para a remoção de contaminantes nos combustíveis (WANG *et al.*, 2009).

A dessulfuração por adsorção consiste na interação química dos compostos organossulfurados e o adsorvente utilizado. O enxofre presente na gasolina é capturado pelo adsorvente, normalmente como sulfeto, e a gasolina é descontaminada; essa é liberada na corrente de combustível purificado.

Esse processo consiste na adesão de moléculas ou partículas a uma superfície (adsorvente); os mais comuns adsorventes industriais são os ativados de argila, de carbono, gel de sílica e alumina, por apresentarem grande área superficial (SPEIGHT, 2006), já que alguns compostos de enxofre oferecem cadeias longas (como os dissulfetos, os tiofenos, os benzotiofenos e seus derivados). Esses

compostos podem assim penetrar nos poros desses materiais, nos quais serão adsorvidos seletivamente os compostos orgânicos de enxofre das correntes produzidas numa refinaria, por exemplo.

Subhan *et al.* (2012) revelam que a ADS tem atraído a atenção extensa de muitos grupos de pesquisa para a produção de combustíveis limpos. Muitos investigadores utilizaram essa técnica a partir de motores diesel, a gasolina, utilizando materiais porosos, tais como sílica, adsorventes mesoporosos e microporosos incorporados com alguns metais, carvão e compostos de metais de transição suportados em sílica gel porosas.

Com isso, o desenvolvimento de novos processos de Dessulfurização para combustíveis tornou-se um dos grandes desafios para a indústria de refino. A adsorção vem sendo amplamente estudada, buscando a geração de produtos menos agressivos ao meio ambiente e com custos mais baixos que os da HDS.

O método de Dessulfurização por adsorção depende do desenvolvimento de adsorventes cada vez mais seletivos para o contaminante enxofre, pois estudos revelam que os adsorventes comerciais não estão sendo desejáveis para esta aplicação, pois necessita de materiais com área superficial e diâmetros de poros cada vez maiores, com alta capacidade de adsorção, com durabilidade, atividade e regenerabilidade, assim como a seletividade. Os adsorventes que vem se apresentando com essas características as peneiras moleculares, em especial as zeólitas.

Ma *et al.* (2005) estudaram o desempenho de um adsorvente a base de níquel e cobre na zeólita Y para a dessulfuração de uma gasolina comercial, com 190 ppm de enxofre, por meio do processo de adsorção em leito fixo à temperatura ambiente e 200°C, e na quantificação de níquel em ppm de enxofre para uso em células a combustível. O adsorvente, à base de níquel, obteve os melhores resultados a temperatura ambiente, pois conseguiu reduzir o enxofre a menos de 1 ppm. Já em relação à temperatura de 200°C, o adsorvente, à base de níquel, reduziu o teor de enxofre a 10 ppm. Com isso, observou-se que, na temperatura ambiente, a dessulfurização foi mais eficiente e com o metal à base de níquel.

Santos (2005) desenvolveu metodologias para preparar e caracterizar novos adsorventes com elevada capacidade de remoção de enxofre, em combustíveis, por intermédio de processos de adsorção, temperatura e pressão ambiente. Para isso, sintetizou o AIPO VFI e impregnou com metais (zinco e níquel), formando os

MeAPOs. O processo de adsorção e impregnações mostrou-se satisfatório e ambos os materiais conseguiram reduzir o teor de enxofre de 800 ppm na mistura ciclohexeno-propanotiol para 486,17 ppm. Logo, se conseguiu reduzir quase pela metade a quantidade desse heteroátomo na gasolina.

Ma, Sun e Song (2002) examinaram a dessulfurização por adsorção seletiva, com um adsorvente de sílica gel impregnado com metal de transição (denominado A-1) desenvolvido para remoção do enxofre da gasolina, diesel e querosene de aviação em temperatura ambiente, sob pressão atmosférica e sem o uso de hidrogênio. Os resultados demonstraram que os compostos de enxofre (dibenzotiofeno – DBT; 4,6-dimetildibenzotiofeno – 4,6-DMDBT), presentes nos respectivos combustíveis, podem ser removidos pelo processo de adsorção seletiva, utilizando um adsorvente poroso suportado com um metal de transição. Nessas condições, deve-se remover esses contaminantes em condições ambientais com baixo investimento e custo operacional.

Ali *et al.* (2006) analisaram a dessulfurização profunda da gasolina e do diesel do FCC por oxidação química, a temperatura de 50°C e pressão atmosférica, na presença de catalisadores ácidos, como ácido fórmico e o ácido acético, utilizados na remoção dos tiofenos. A dessulfurização por oxidação do óleo diesel mostrou promissora, pois reduziu de 92% do teor de enxofre para 45%, no entanto removeu também hidrocarbonetos aromáticos, afetando assim o seu rendimento. Já para a gasolina, esse tratamento não foi bem sucedido, devido ao alto teor de olefinas, que tende a reagir com o peróxido de hidrogênio para formar óxidos. Com isso, esse tratamento se mostrou ineficiente para remoção desse contaminante nos combustíveis, principalmente, na gasolina.

Lin *et al.* (2011) observaram o processo de adsorção e dessorção da zeólita Y (AgY, NaY e CeY) preparadas para a remoção de enxofre em moléculas de hidrocarbonetos. Os resultados também foram apresentados por simulação. Os experimentos mostraram que a capacidade de adsorção de enxofre (tiofeno) aumentou para os adsorventes estudados na ordem de CeY > AgY > NaY. O perfil de concentração de lavagem com solvente, durante o processo de dessorção, mostrou que a maioria dos compostos de enxofre pode ser recuperados, na fase de dessorção. As taxas com melhor desempenho para a dessorção das zeólitas Y foram na ordem: NaY > AgY > CeY, que é o inverso da encontrada na capacidade de adsorção. A adsorção e a dessorção obtiveram comportamento diferentes para as

zeólitas de CeY, AgY e NaY, que foram marcadamente relacionadas com a sua força de ligação diferentes (principalmente a força de Van der Waals), com compostos de enxofre.

Wang, Wang e Chuang (2011) examinaram a remoção de enxofre, na forma de H<sub>2</sub>S, por meio dos processos de adsorção e de regeneração. O adsorvente utilizado foi o óxido de ferro, aplicando para a regeneração do adsorvente o amoníaco líquido. Os autores utilizaram reator de leito fixo com o adsorvente, sob pressões elevadas (405 a 5070 kPa), com concentração de alimentação do H<sub>2</sub>S de 0,5 a 0,6% (v/v); assim estudaram a capacidade de adsorção. Pode-se verificar que a mudança na pressão não produziu nenhum efeito significativo sobre a captura do enxofre no adsorvente, portanto a variação de pressão não foi favorável no processo de adsorção. Em relação à regeneração do adsorvente, os autores concluíram que ocorreu uma diminuição, como esperado, na atividade do adsorvente, devido à deposição de enxofre elementar, tornando importante esse processo.

De forma geral, a dessulfuração por adsorção é um método novo e altamente eficiente para remover compostos de enxofre, a partir dos combustíveis de transporte. Além disso, esse tipo de dessulfuração pode ser realizado relativamente à pressão e temperatura ambientais (TANG *et al.*, 2008).

#### 4.4 ADSORÇÃO

A redução de enxofre na gasolina, por meio da adsorção, apresenta-se como a melhor opção para se alcançar um ar mais limpo. Com isso, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção, principalmente por trabalhar a temperaturas e pressões baixas.

A adsorção exibiu, nos tempos antigos, suas primeiras observações quantitativas que foram realizadas por Scheele, em 1773, que relatou que o volume de gás liberado quando se aquecia um carvão era o mesmo ao resfriá-lo, e por Fontana, em 1777. Ambos relataram algumas experiências da adsorção de gases por carvão e argilas. Os estudos sistemáticos de adsorção datam a partir do trabalho de Saussure iniciado em 1814. O pesquisador relatou que todos os tipos de gases são adsorvidos por substâncias porosas (cortiça, carvão, amianto), sendo esse

processo acompanhado pela evolução de calor, descobrindo-se, assim, o caráter exotérmico dos processos de adsorção (DABROWSKI, 2001).

Cardoso (1987) afirma que a adsorção deve ser um processo exotérmico, o que se observa na maioria dos casos é um fenômeno espontâneo. Termodinamicamente, significa que a variação de energia livre do sistema final em relação ao inicial é  $\Delta G_{ads} < 0$ . Por outro lado, a entropia do sistema final também diminui já que ela mede o grau de desordem, e esse é menor quando a molécula está adsorvida, logo  $\Delta S_{ads} < 0$ . Portanto, é o que ocorre com a entalpia na adsorção, conforme destacado nas Equações 1 e 2:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$$\Delta H_{ads} = \Delta G_{ads} + T\Delta S_{ads} \quad (2)$$

Em que:  $\Delta G$  é a variação da Energia Livre de Gibbs,  $\Delta H$  é a variação na Entalpia e  $\Delta S$  é a variação na Entropia. E como o  $\Delta G_{ads}$  e  $\Delta S_{ads}$  são negativos, o  $\Delta H$  também será negativo, comprovando o caráter exotérmico.

O termo adsorção foi nomeado por Bois-Reymond, mas introduzido na literatura por Kayser, em 1881, para denotar a condensação de gases em superfícies. Esses autores desenvolveram alguns conceitos teóricos que se tornaram fundamentais para a teoria de adsorção monomolecular, surgindo, também, as curvas das isotermas que foram utilizadas para descrever os resultados das medidas de adsorção a uma temperatura constante. A expressão adsorção designa o processo em que as moléculas acumulam-se na camada interfacial e a dessorção, o processo inverso (DABROWSKI, 2001). Adsorção é quase sempre um processo instável envolvendo um fluido e um sólido. Denomina-se *adsorvente* o sólido no qual ocorrerá o fenômeno de adsorção; *adsorbato*, os componentes retidos pelo adsorvente; e *adsortivo*, o fluido que entra em contato com o adsorvente.

Segundo Foust *et al.* (2008), adsorção se aplica a transferência de um constituinte de um fluido para a superfície de uma fase sólida. O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece na superfície do mesmo ou nos seus poros. A fase fluida pode ser um gás ou um líquido. A intensidade da interação entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido depende de alguns fatores, tais como: tensão superficial das soluções, temperatura do sistema, concentração da substância adsorvida (adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente

(sólido em que ocorre a adsorção), do fluido em contato com o adsorvente (adsortivo) (cf. SING, 1984). Esse processo, na maioria das vezes, pode ser reversível, pois, caso haja uma alteração na pressão ou temperatura, pode-se provocar a fácil remoção do fluido adsorvido no adsorvente.

Adsorção é um termo convencionado, internacionalmente, correspondendo ao enriquecimento de uma camada sólida (interfacial) por um ou mais elementos (ZOLA, 2007). Essa “captura” depende de alguns fatores, como: valor da energia superficial, temperatura do sistema, possibilidade de interação entre os orbitais do adsorbato e superfície e tamanho da molécula do fluido. Assim, a força de ligação entre a molécula adsorvida e a superfície depende da natureza da adsorção, que se divide em: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fississorção ou adsorção de Van der Waals) (CARDOSO, 1987).

Atualmente, vários novos processos para a dessulfuração eficazes têm sido desenvolvidos, tais como a Dessulfurização Adsorção Reativa (RADS), sendo considerada como uma das mais promissoras técnicas de dessulfurização. Adsorção reativa refere-se aos processos que utilizam adsorvente à base de metal para a captura do enxofre, para formar sulfureto de metal, os átomos de enxofre são retidos no adsorvente, enquanto que a porção de hidrocarboneto é liberada na corrente do processo (ZHANG, *et al.*, 2013).

#### **4.4.1 Cinética de adsorção**

A utilização industrial de adsorventes vem crescendo e um dos fatores a ser estudado com mais intensidade é a dependência do tempo e da velocidade de adsorção em superfícies sólidas, ou seja, o estudo cinético de adsorção.

A reação sobre uma superfície sólida envolve uma série de eventos dos quais, geralmente, só um será o passo mais lento e, portanto, o passo controlador da velocidade. A cinética de adsorção é realizada em etapas individuais em sólidos porosos (CIOLA, 1981):

- Difusão das moléculas até a superfície, chamado de difusão externa;
- Difusão das moléculas para dentro dos poros;
- Adsorção das moléculas sobre a superfície;
- Dessorção dos produtos;



- Difusão dos produtos para fora dos poros;
- Difusão dos produtos para dentro da corrente do fluido.

No caso de cinética de adsorção em sólidos microporosos, uma série de outros mecanismos pode ser adicionada, já que a difusão desses sólidos é descrito por soluções específicas, como a Lei de Fick. O modelo de Langmuir, para a adsorção com monocamada, provou ser ineficiente para a maioria dos sistemas reais de adsorção que inclui uma estrutura altamente porosa e em sistemas heterogêneos (sólido/gás; sólido/líquido). Por outro lado, as teorias cinéticas de adsorção e dessorção são tecnologicamente importantes, pois a difusão das partículas adsorvidas em superfícies sólidas é rapidamente iniciada (adsorção) na superfície externa, seguinte de uma etapa mais lenta (parte interna do adsorvente). Uma grande parte do processo é alcançada em minutos, sendo o equilíbrio atingindo em poucas horas. Esse estudo cinético tem grande aplicação científica, tecnológica e industrial (SCHIEWER e VOLESKY, 2000; DABROWSKI, 2001; ARAGÃO *et al.*, 2014).

#### **4.4.2 Isotermas de adsorção**

As isotermas de adsorção são medidas, experimentalmente, do volume do fluido que é adsorvido sobre o adsorvente. Esse volume é função da pressão parcial do vapor, que pode ser frequentemente representada por equações simples, em um sistema mantido a temperatura constante. As isotermas são a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio da adsorção. A pressão de referência é a do vapor do líquido puro, ou seja,  $P_0$ . Elas têm como referência, portanto, os seguintes casos (SCHMAL, 2011; CIOLA, 1981):

- Quando  $P/P_0 \approx 0,01$ , o volume adsorvido é muito pequeno.
- Quando  $P/P_0 \approx 0,1$ , o volume adsorvido é de uma monocamada.
- Quando  $P/P_0 \geq 0,01$ , o volume adsorvido é de multicamadas.

As equações de isotermas oferecem as características mais importantes de adsorventes industriais que incluem, entre outros, volume de poros, tamanho dos

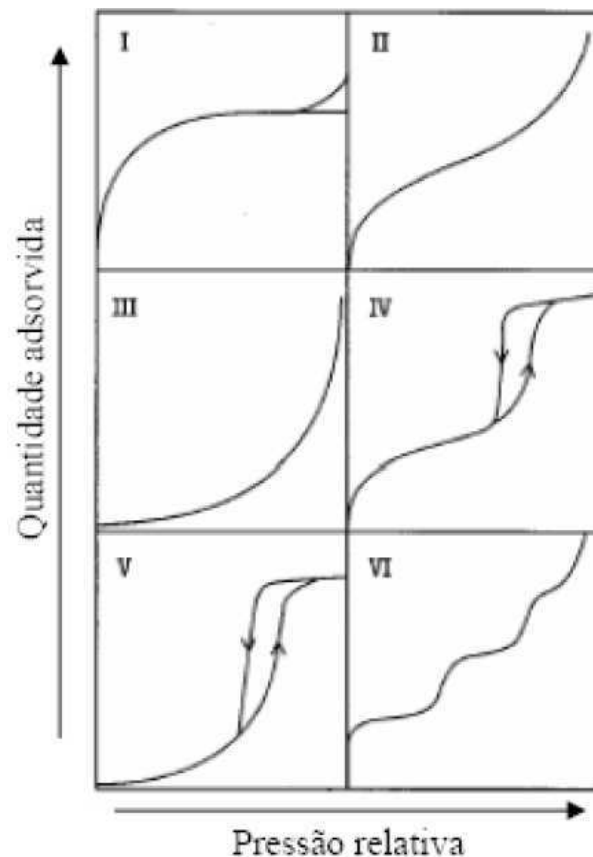
poros e área de superfície específica. As curvas das isotermas podem ser interpretadas para obter informações sobre o mecanismo de adsorção estritamente ligada com as interações entre as moléculas de adsorvente e as de adsorvato. Essas curvas dão a oportunidade de avaliar a eficiência de adsorventes industriais aplicados na separação e purificação. A correta interpretação das isotermas experimentais de adsorção pode ser realizada em termos de equações matemáticas, isto é, em termos de isotermas de adsorção (DABROWSKI, 2001).

Para descrever esse equilíbrio em termos de composição das duas fases sólidas e líquidas, foram propostos vários modelos matemáticos. Os principais são: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Brunauer, Emmett e Teller (BET).

Qualquer isoterma com uma curvatura para baixo é referida como favorável, e qualquer isoterma com uma curvatura para cima é referida como desfavorável. Essas condições implicam que a adsorção será frequentemente usada para capturar pequenas quantidades de solutos a partir de soluções diluídas. Uma isoterma altamente favorável será especialmente eficaz em soluções diluídas, enquanto que uma isoterma altamente desfavorável será particularmente ineficaz sob essas condições. Embora esses termos sejam úteis, é preciso lembrar que uma isoterma é fortemente favorável à adsorção e será fortemente desfavorável quando ocorrer a dessorção das espécies adsorvidas. A dessorção é necessária se o adsorvente for reutilizado (CUSSLER, 2007).

Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional a concentração no fluido. Segundo Cussler (2007), isotermas convexas muitas vezes apresentam o melhor ajuste dos dados, já a isoterma linear é assumida nas teorias mais simples. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Depois de vários estudos experimentais, BET permitiram a classificação das isotermas de adsorção com alguns tipos característicos, conforme apresentados na Figura 1:

Figura 1 – Isotermas de adsorção.



FONTE: GREG e SING (1982); WEBB e ORR (1997) apud CLARK (2010).

Ciola (1981), Droguett (1983), Cardoso (1987), Figueiredo e Ribeiro (1989) e Schmal (2011) definem as diferentes isotermas, como:

- Isoterma do tipo I – é característica de sólidos microporosos (diâmetro  $< 20$  Å) com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, carvões ativos e peneiras moleculares). Geralmente é obtida por adsorção química e se caracteriza por atingir a saturação a baixas pressões relativas, formando uma monocamada completa. A adsorção física indica que os poros são microporosos e que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional.
- Isoterma do tipo II – ocorre principalmente em materiais macroporosos, além de representar uma monocamada incompleta, seguida de uma condensação capilar, quando Volume  $\rightarrow \infty$ .

- Isoterma do tipo III – procede a adsorção adicional que é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é menor do que a adsorção com a superfície do adsorvente. A quantidade adsorvida tende a infinito quando  $P/P_0 \rightarrow 1$ , correspondendo à adsorção física em camadas múltiplas sobrepostas e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.

- Isoterma do tipo IV – ocorre com adsorventes porosos com diâmetro de poros entre 2-50 nm, característica de materiais mesoporosos. Essa isoterma é igual a III, porém atinge saturação com o aumento da pressão, correspondendo à condensação completa nos capilares.

- Isoterma do tipo V – resulta quando existe pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato. Atinge igualmente a saturação dos poros, porém apresenta histerese durante a dessorção; a curva descendente não é igual a de adsorção ascendente, justamente porque o adsorbato retido nos poros não evapora facilmente. A curva representa os sólidos macro ou mesoporosos e a quantidade adsorvida tende a um valor finito, o qual corresponde ao enchimento dos poros.

- Isoterma tipo VI – ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada por camada, sendo pouco frequente.

Sistematizando, a isoterma I é analisada geralmente em zeólitas e carvão ativado, que são características de materiais microporosos. A II representa a adsorção física em múltiplas camadas sobre superfícies planas (geralmente não porosas). As III e V são características de interações fracas entre o adsorbido e o adsorvente e a isoterma IV é a mais frequente em adsorventes, representando adsorção em multicamada e condensação capilar em materiais mesoporosos. A VI expõe o comportamento de materiais que são porosos, energeticamente não uniformes (SCHMAL, 2011).

#### **4.4.3 Modelo Brunauer, Emmett e Teller (BET)**

As isotermas de adsorção física apresentam comportamentos que não são possíveis de se explicar utilizando os modelos de Langmuir. Com isso, Brunauer, Emmett e Teller (BET), em 1938, analisaram dezenas de isotermas de adsorção física e conseguiram explicar a adsorção em multicamadas. Para explicar esse comportamento, BET desenvolveram um modelo que se baseia no modelo de

Langmuir, com exceção da hipótese de que cada sítio adsorve uma só molécula. Essa hipótese foi substituída por:

1- Cada espécie adsorvida na primeira camada pode servir como sítio para adsorção de uma segunda molécula e assim por diante. Logo, na fisissorção, dependendo da pressão e temperatura, poderá haver formação de multicamadas, ao contrário do que se supõe para a quimissorção.

2- A energia liberada (entalpia) na formação da primeira camada é a entalpia de adsorção.

3- As entalpias liberadas na formação da segunda camada em diante são iguais a entalpia de condensação do fluido (CARDOSO, 1987).

Apesar das muitas versões, a equação BET continua a ser a mais importante para a caracterização de peneiras moleculares, principalmente devido a sua simplicidade. O conceito de cinética de adsorção e dessorção, propostos por Langmuir, são aplicados a esses processos com camadas múltiplas, na qual a taxa de adsorção em qualquer camada é igual à taxa de dessorção a partir dessa camada (DO, 1998).

Rouquerol, Llewellyn e Rouquerol (2007) concluíram que é necessário algo mais do que a equação de Langmuir para interpretar as isotermas de adsorção de materiais microporosos. O método BET pode ser considerado, essencialmente, como um meio matemático para analisar a isoterma de adsorção, para a monocamada e, em seguida, para a área superficial, enquanto que para mais de uma camada ele é inadequado, pois não tem significado claro físico ou teórico.

#### 4.5 ADSORVENTES

O conceito de adsorvente aplica-se usualmente a um material sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de interações microscópicas. As peneiras moleculares são adsorventes sintéticos especiais que são sintetizadas para separar as misturas, por diferenças das dimensões moleculares (FOUST *et al.*, 2008).

O sucesso do adsorvente dependerá da seletividade, da capacidade de adsorção, dos compostos de enxofre presentes nos combustíveis derivados do petróleo, da durabilidade e da regenerabilidade (BABICH e MOULIJN, 2003). Com isso, a utilização da adsorção para a Dessulfurização vem se demonstrando como

um bom potencial de aplicação, tanto do ponto de vista de custos, como na seletividade no desenvolvimento de novos adsorventes, com altas capacidades de adsorção e regeneração.

Entre os vários tipos de materiais porosos, as peneiras moleculares vêm se apresentando como uma excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, que são alternativas importantes como adsorventes. Os silicoaluminofosfatos (SAPOs) são promissores como adsorventes, uma vez que oferecem alta troca iônica e grande área superficial específica. Isso implica em uma estrutura altamente porosa, devido à compatibilidade dos seus tamanhos de poros com as dimensões de diversas moléculas, como por exemplo, as mercaptanas, sulfetos e tiofenos. Com isso, esse material microporoso tem atraído uma atenção considerável, tanto na área de catálise quanto na adsorção, e também está sendo atraído como material mesoporoso, que será discutido em detalhes posteriormente.

O campo dessas peneiras tem sido um ramo cuidadosamente estudado desde a sua descoberta. Esses materiais são únicos que proporcionam redes de poros e canais como uma função da sua estrutura, proporcionando baixa densidade e de elevada área superficial (MACINTOSH; HUANG, 2013).

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os materiais porosos seguem uma classificação de acordo com os diâmetros dos poros ( $d_p$ ) (ROQUEROL, ROQUEROL, SING, 1999):

- Microporosos:  $d_p < 20 \text{ \AA}$ ;
- Mesoporosos:  $20 < d_p < 500 \text{ \AA}$ ;
- Macroporosos:  $d_p > 500 \text{ \AA}$ .

Giannetto (1989) afirma que a capacidade de adsorção depende do volume e do diâmetro do poro, para adsorver moléculas grandes, permitindo assim serem utilizadas como adsorventes, tanto em processos de purificação como em processos de separação e petrolíferos.

A regeneração desse adsorvente é realizada por meio de lavagem do adsorvente gasto com um dessorvente, resultando numa solução (rejeito) altamente concentrada com compostos organossulfurados (WANG *et al.*, 2009).

#### **4.5.1 Silicoaluminofosfato (SAPO)**

Por volta de 1970, começou-se a descobrir uma nova geração de peneiras moleculares, explorando novas composições de óxidos nas zeólitas. O sucesso inicial resultou na descoberta do aluminofosfato ( $\text{AlPO}_4$ ), representando a classe de novos materiais inorgânicos microporosos, então conhecidas aluminosilicatos. Essas peneiras são estruturas coordenadas de alumínio e fósforo ligadas entre si por oxigênio, resultando em uma carga eletricamente neutra ( $\text{Al/P}=1$ ), possuindo, assim, baixa troca iônica. Com isso, iniciaram-se estudos para enquadrar alguns elementos químicos, como, por exemplo, a adição de silício na estrutura do  $\text{AlPO}_4$ , resultando no silicoaluminofosfato (SAPO) relatados por Lok, em 1984 (FLANIGEN *et al.*, 1986; MACINTOSH E HUANG, 2013).

Os SAPOs são sólidos construídos a partir de óxidos tetraédricos de Al, P e Si, sendo relacionados com os seus equivalentes de  $\text{AlPO}_4$ , mas alguns dos átomos de fósforo e/ou alumínio são substituídos por átomos de silício. Esta substituição induz cargas negativas para a estrutura. Esses encargos são compensados por cátions trocáveis. Há uma extensa gama de SAPOs conhecidos com diversas estruturas significativas. Eles são termicamente estáveis até acima de 627 °C e têm propriedades semelhantes às zeólitas. Portanto, essas peneiras moleculares podem ser potencialmente úteis, como catalisadores ou adsorventes, em muitos processos industriais (CHEUNG *et al.*, 2012).

As peneiras moleculares, como os SAPOs, exibem tanto na diversidade estrutural quanto na variação de composição, propriedades de adsorção, tamanho de poro e estabilidade térmica e hidrotérmica assemelhando-se às dos  $\text{AlPO}_4$  (peneiras moleculares). Suas propriedades catalíticas são de suavemente para fortemente acidificada, dependendo da concentração de silício e do tipo de estrutura (FLANIGEN *et al.*, 1986, TANG *et al.*, 2013), já que o SAPO ganha acidez, principalmente, devido à substituição de P por Si, no âmbito aluminofosfato neutro (BANDYOPADHYAY *et al.*, 2002).

##### **4.5.1.1 Silicoaluminofosfato microporoso**

Peneiras moleculares microporosas constituem junto com as zeólitas, duas grandes famílias de sólidos cristalinos microporosos. Os SAPOs são capazes de

promover a troca iônica e gerar acidez Brønsted, já que a presença de Si ou metais é um pré-requisito para a geração de sítios ácidos. A combinação de tetraedros de Si, Al e P é tal que a relação de Al/P é maior que a unidade e, portanto, a estrutura tem cargas negativas, que são compensadas por cátions de compensação, exibindo propriedades e características das zeólitas e dos aluminofosfatos (GIANNETTO, 1989; CHAKRABORTY, PULIKOTTIL, VISWANATHAN, 1998; URBINA *et al.*, 1999; ZHAO *et al.*, 2002).

Vários tipos de adsorventes estão sendo estudados, como o uso de metais de transição (cátions de compensação), tais como: Ni, Cu, Co, Zn, Pt e Pd suportados em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) ou a mistura desses suportes. Esses componentes se ligam por meio de reações orgânicas aos compostos de enxofre, resultando na formação de sulfeto de metal. Uma desvantagem é que alguns metais são componentes caros em quantidades significativas. Além disso, são relativamente mais difíceis de regenerar para o funcionamento subsequente (VELU, MA, SONG, 2002).

Os silicoaluminofosfatos (SAPO-5) vêm sendo promissores como adsorvente, por serem um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica, e a sua acidez alcança valores intermediários entre os da zeólita e dos aluminofosfatos (ALPO's) (URBINA, 1997). Foi obtido pela primeira vez por Wilson, Lok e Flanigen (1982). Esse material é capaz de capturar compostos como: tióis (mercaptanas), tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização.

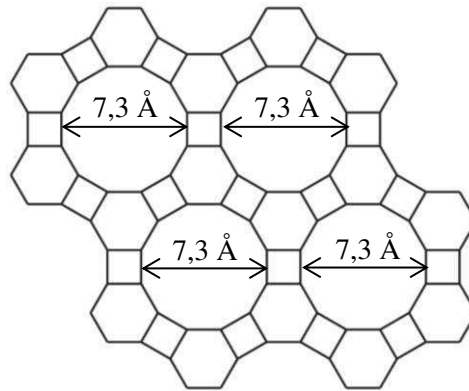
Nesse aspecto, a síntese de SAPO-5 é bem estudada, sua cristalização é rápida em comparação com outros sistemas SAPO, tornando-se um alvo de pesquisa desejável e pela capacidade de adsorver moléculas volumosas (MARTINS, FERNANDEZ-FELISBINO e RUOTOLO, 2012; MACINTOSH E HUANG, 2013)

Os SAPOs possuem um volume poroso intracristalino de  $0,18 - 0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e diâmetro de poro compreendido de  $3,0 - 8,0 \text{ \AA}$ , semelhantes ao apresentado pelas zeólitas, sílicas e algumas peneiras moleculares aluminofosfatos.

É fácil perceber pela Figura 2 que o acesso de moléculas ao interior do SAPO-5 é controlado pelas dimensões e geometria das próprias moléculas. Para esse adsorvente, qualquer molécula adsorvida deve ter pelo menos uma dimensão de  $7,3 \text{ \AA}$ .



Figura 2 – Estrutura do SAPO-5.



FONTE: Mascarenhas; Oliveira e Pastore (2001, p. 27).

Os SAPOs microporosos de estruturas de poro grande incluem somente o SAPO-5 e o SAPO-37, os quais possuem poros delimitados por anéis de 12 tetraedros. Em geral, as peneiras moleculares do tipo silicoaluminofosfatos são constituídas por unidades tetraédricas  $[\text{SiO}_2]$ ,  $[\text{AlO}_2]^-$  e  $[\text{PO}_2]^+$ , por meio do compartilhamento de suas arestas (CABRAL, 2008).

A síntese do SAPO-5 com alto grau de pureza e cristalinidade encontra-se grandemente influenciada pelos diferentes parâmetros de síntese: agitação, composição da mistura reacional, envelhecimento da mistura reacional, natureza dos reagentes, pH, temperatura de cristalização e tempo de cristalização (MARTENS *et al.*, 1989).

Desde sua descoberta, em 1982, o SAPO-5 vem sendo aplicado em diversas áreas, como catálise (ROLDÁN *et al.*, 2007; CABRAL, 2008; DANILINA, *et al.*, 2011), adsorção (WANG; WANG e CHUANG, 2011) e hidrogenação (THOMSON, 1990).

Urbina *et al.* (1998) sintetizaram o SAPO-5, com alto teor de silício, utilizando sistemas de fase aquosa e dois líquidos na presença de brometo de hexadeciltrimetilamônio. O escopo do trabalho foi estudar o efeito dos parâmetros de síntese sobre a quantidade de silício incorporada à rede, os ambientes de silício diferentes e sobre a atividade catalítica na isomerização do m-xileno. Os resultados mostraram que o uso da síntese de duas fases líquidas provoca uma maior incorporação e diversificação da distribuição de silício na rede do SAPO-5 e, portanto, um aumento substancial na acidez do material. A atividade catalítica máxima na conversão de meta-xileno foi alcançada pelas amostras sintetizadas, utilizando o método de duas fases líquidas e na presença do surfactante com 10%

em peso de SiO<sub>2</sub>. Incorporação de sílica acima de 10 % criou maiores domínios de silício, reduzindo drasticamente a atividade catalítica do material, e concluíram que a eficácia da incorporação Si em SAPO-5 depende do método de síntese.

Bandyopadhyay *et al.* (2002) sintetizaram peneiras moleculares do tipo SAPO (SAPO-5, SAPO-11, SAPO-20 e SAPO-34) para produzir, a partir do isopropil de bifenol com propileno, o 4,4-diisopropilbifenol. O SAPO-5 exibiu uma boa seletividade (65 %) para a reação em estudo, com uma conversão alta de 89 %; já o SAPO-11 demonstrou alta seletividade (72 %), porém uma conversão baixa (15 %); enquanto o SAPO-20 e o SAPO-34 apresentaram baixa atividade para a reação. Concluíram, então, que a atividade foi influenciada pela acidez do catalisador e a seletividade, pela estrutura e temperatura de reação, já que com o aumento da temperatura, a seletividade diminuiu.

Seelan e Sinha (2004) afirmaram que as peneiras moleculares silicoaluminofostato têm um potencial considerável para catalisadores ácidos industriais. Para as reações catalisadas por ácidos é vantajoso que, na síntese dos SAPOs, deva conter um alto teor de silício para aumentar a acidez. No entanto, devido à cristalinidade pobre, o teor de silício nos SAPOs é limitada, então, segundo esses autores, deve-se procurar procedimentos de síntese que permitam um SAPO com teor de silício elevado. Com isso, eles sintetizaram o SAPO-5 com alto teor de silício, usando a dipropilamina (DPA) como direcionador para um material microporoso. Os autores também utilizaram aquecimento lento no gel de síntese para se obter cristalinidade elevada. As amostras com elevado teor de Si (razão molar em gel de 2,4) obtiveram uma alta cristalinidade, uma maior acidez e atividade para reações de alquilação. Diante disso, os autores concluíram que o SAPO-5 com alto teor de silício é potencialmente útil como catalisador.

Santos (2005), visando um maior controle na emissão de poluentes de automóveis, através da redução na emissão de enxofre, buscou desenvolver metodologias para preparar e caracterizar novos adsorventes com elevada capacidade de remoção desse contaminante em combustíveis, por intermédio de processos de adsorção. Para tanto, o autor utilizou os materiais de óxidos de alumínio e fósforo, com estrutura semelhante a das zeólitas, denominada AIPO. Sintetizou o AIPO VFI; foram realizadas também impregnações com metais (zinco e níquel), formando os chamados MeAPOs. As análises químicas dos MeAPOs comprovaram que as impregnações foram satisfatórias. O desempenho como

adsorventes dos AIPO e MeAPOs sintetizados foi verificado através de estudos cinéticos, utilizando uma mistura ciclohexeno-propanotiol, de 800 ppm, e com 5 g de adsorvente. O estudo cinético mostrou que ambos os materiais conseguiram reduzir o teor de enxofre e que o MeAPO Zn 7,5 % obteve melhor desempenho (3,64 grama de enxofre / grama de adsorvente).

MacIntosh e Huang (2013) sintetizaram SAPO-5 com diferentes teores de água de 0,3 g a 1,8 g de H<sub>2</sub>O e com diferentes tempos de cristalização (0; 1; 1,75; 2,5; 2,75; 3; 8; 24 e 42 horas). Os resultados mostraram que a quantidade de água não interfere na estrutura do SAPO-5, tendo um material altamente cristalino. E que após três horas de cristalização, os picos característicos do SAPO-5 são apresentados e que à medida que a reação progride a cristalinidade melhora.

Varela-Gandía *et al.* (2013) estudaram a oxidação do naftaleno utilizando nanopartículas como as zeólitas BETA e ZSM-5, bem como as peneiras moleculares SAPO-5, impregnados com Paládio. Os autores revelaram a importância do uso combinado do suporte com metais, que melhoram as propriedades físico-químicas, com excelente atividade, elevado grau de estabilidade térmica, bem como a oxidação do naftaleno.

No entanto, o tamanho de poro pequeno do SAPO-5 traz uma limitação na transferência de massa e a transformação de moléculas volumosas. Devido a esse fato, pesquisadores tem se dedicado a sintetizar SAPO-5 mesoporoso, esse tipo de material é exclusivamente sintetizado pelo método hidrotérmico em autoclave selada sob pressão autógena (ZHAO *et al.*, 2012).

#### **4.5.1.2 Silicoaluminofosfato mesoporoso**

A descoberta da família M41S de peneiras moleculares pelo grupo Mobil, por Kresge, em 1992, culminou na síntese de materiais diversos, dotados de poros na faixa dos mesoporosos, impulsionando assim síntese de materiais com poros maiores. Essas sínteses foram baseadas na montagem cooperativa de periódicos, a partir de matrizes inorgânicas mais surfactantes orgânicos. Essa nova abordagem foi estendida por Chakraborty, Pulikottil e Viswanathan, em 1997, pela primeira vez para a síntese de silicoaluminofosfatos (SAPO), na faixa mesoporosa. O utilitário aplicacional dessa nova classe de materiais depende da sua estabilidade térmica,

bem como da sua superfície e de suas propriedades ácido/básica (CHAKRABORTY; PULIKOTIL; VISWANATHAN, 1998).

Por exemplo, o SAPO-5 é ativo em craqueamento catalítico, isomerização, reações de alquilação e muitas outras reações. Com isso, estudos foram e estão sendo realizados para sintetizar SAPO-5 mesoporoso. Segundo Utchariyajit e Wongkasemjit (2010), materiais mesoporosos relacionados com  $\text{AlPO}_4$  e SAPO têm sido extensivamente sintetizados e estão sendo elaboradas com sucesso. Esse objetivo de poros maiores vem acompanhado na mudança ou adição do agente estruturante, o direcionador.

Algumas estruturas de SAPO mesoporosos já foram e vêm sendo sintetizadas por Chakraborty, Pulikottil e Viswanathan, (1998); Zhao, *et al.* (2002); Choi, Srivastava e Ryoo, (2006); Danilina, Krumeich e Bokhoven, (2010) e Danilina, *et al.* (2011), Zhao *et al.* (2012), mas suas propriedades não foram estudadas em profundidade.

Chakraborty, Pulikottil e Viswanathan (1998) estudaram a possibilidade de sintetizar SAPO mesoporoso (diâmetro de poro médio  $\sim 30 \text{ \AA}$ ). Os objetivos desse trabalho foram substituir silício por alumínio ou fósforo no SAPO e avaliar se há alguma ordenação sistemática de silício em certas regiões desse material. A substituição do Si por P, em aluminofosfato, resultou em um desequilíbrio na estrutura, gerando assim uma maior acidez. O SAPO-5 foi sintetizado da mesma forma do microporoso, porém sem a adição do direcionador ciclohexilamina e diferentes quantidades de silício (Tetraetil Ortossilicato – TEOS) foram incorporadas na preparação. Os materiais sintetizados foram encontrados com menor cristalinidade em comparação com os SAPOs conhecidos. As isotermas de adsorção forneceram informações de um material mesoporoso, com isoterma do tipo IV. A possibilidade de sintetizar SAPOs mesoporosos estão abrindo novos caminhos para algumas aplicações técnicas, principalmente na área de catálise e adsorção.

Zhao *et al.* (2002) sintetizaram SAPOs mesoporosos com uma estrutura de poros dispostos em forma hexagonal e com uma boa estabilidade térmica. A influência de alguns parâmetros de síntese, incluindo temperatura, tempo e teor de Si, no gel de síntese, foram examinados. A acidez do SAPO mesoporoso foi estudada e comparada com as de alumina, MCM-41 e SAPO-5. Os resultados mostraram que a temperatura de síntese (abaixo de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o tempo (48-96 horas) têm um impacto significativo sobre a formação de SAPO mesoporoso, enquanto a

presença de Si (razão Si/Al menor que 0,5), no gel de síntese, tem uma influência direta sobre o tipo de estrutura e a qualidade dos materiais resultantes do SAPO. Os materiais SAPO mesoporoso apresentaram alta acidez.

Danilina, Krumeich e Bokhoven (2010) sintetizaram SAPO-5 mesoporoso, mudando apenas o direcionador, que é um agente que orienta a estrutura durante a síntese, utilizado no SAPO-5 microporoso. O SAPO mesoporoso apresenta uma maior área superficial externa e oferece mais espaço para as moléculas volumosas se difundirem e reagirem. Com isso, projetaram dois métodos: um método para sintetizar o SAPO-5 microporoso com alto teor de silício, com o direcionador ciclohexilamina para criar a microporosidade; e o outro para obter SAPO-5 mesoporoso, utilizando como direcionador o TPHAC {[3 - (trimetoxissilil) propil] cloreto hexadecildimetilamônio}. Os resultados para o SAPO-5M (mesoporoso) demonstraram uma cristalinidade menor em relação ao SAPO-5 microporoso, mas pela análise de BET obtiveram uma área superficial ( $305 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para  $367 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e volume do poro ( $0,12 \text{ \AA}$  para  $0,73 \text{ \AA}$ ) maior, confirmando assim a mesoporosidade. O SAPO-5 mesoporoso foi cataliticamente avaliado na isomerização de 2-metil-2-penteno e na alquilação do benzeno com álcool benzílico, produzindo difenilmetano, éter dibenzil e dibenzil benzeno. Na comparação do micro com o mesoporoso, esses autores observaram propriedades semelhantes na acidez, e o SAPO-5M apresentou maior eficiência na reação da conversão de moléculas volumosas (SAPO-5: 66 % e SAPO-5M: 98 % e uma seletividade maior para o difenilmetano), contribuindo, assim, para a reação de alquilação.

Danilina *et al.* (2011) sintetizaram SAPO-5 mesoporoso com diferentes teores de silício (1; 0,50 e 0,25 %) e do direcionador TPHAC. Através das curvas de difração de raios X revelou-se que a cristalização da estrutura SAPO-5 foi fortemente influenciada pela fonte de silício. Em relação ao TPHAC, na mistura de síntese, os autores concluíram que um maior teor (1 % de Si) não conduziu a um maior volume de mesoporos. O desempenho catalítico foi estudado na alquilação de benzeno e ciclohexilbenzeno com álcool benzílico e comparada com a de microporoso SAPO-5-H (ácido), zeólito HY e sílica-alumina amorfa. O SAPO-5M contribuiu para a maior atividade catalítica, uma vez que suas conversões foram maiores (69 % para alquilação do benzeno e 25 % para o ciclohexilbenzeno) em relação as do SAPO-5 (18 % para alquilação do benzeno e 9 % para o ciclohexilbenzeno). Já para o SAPO-5M, a conversão foi mais significativa (91 %

para alquilação do benzeno e 38 % para o ciclohexilbenzeno), indicando que o SAPO-5 mesoporoso foi eficiente, também, na área da catálise.

Zhao *et al.* (2012) sintetizaram o SAPO-5 microporoso pelo método hidrotérmico em uma autoclave selado sob pressão autógena. Já, o SAPO-5 mesoporoso foi através do método do micro-ondas, com diferentes temperaturas e tempo, utilizando como direcionador o pentaeritritol. Os resultados mostram que obtiveram um material mesoporoso, com pouca cristalinidade, e que a melhor temperatura de síntese foi de 180 °C e no tempo de 45 minutos.

Rodrigues *et al.* (2014) relatam que devido ao tamanho volumoso destes compostos sulfurados (ex.: tiofeno-T, benzotiofeno-BT, dibenzotiofeno-DBT), adsorventes mesoporosos são considerados os mais adequados para a dessulfurização de combustíveis. A adsorção com adsorventes modificados pode ser uma alternativa promissora para o processo, quando comparado com a hidrodessulfurização convencional, uma vez que não requer condições severas de funcionamento, que poderiam afetar o índice de octano e o custo final da operação.

Desta forma, é importante a avaliação no uso de direcionador na síntese de adsorventes mesoporosos, tendo em vista que outros direcionadores mostraram-se eficientes apenas na obtenção de adsorventes microporosos.

#### 4.6 IMPORTÂNCIA DOS ÓXIDOS METÁLICOS NOS PROCESSOS ADSORTIVOS E CATALÍTICOS

Para a impregnação de óxidos metálicos em materiais porosos, faz-se necessário o uso de uma solução do metal em estudo com uma concentração suficiente para atingir determinado teor sobre o suporte. Com isso, variam-se o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, que após o processo de secagem e calcinação, o metal será fixado no adsorvente. Nesse sentido, têm-se dois tipos de impregnação: a seca e a úmida. A primeira é realizada com uma solução para preenchimento dos poros, conhecendo-se previamente o volume dos mesmos. Na segunda, o suporte é um material pulverizado (pó) e o volume necessário é significativamente maior que o volume dos poros (SCHMAL, 2011). Segundo esse autor, na impregnação seca, o volume dos poros é igual ao volume da solução. Já para a úmida, o volume da solução é maior do que o volume dos

poros. A impregnação se dá por difusão ou por molhamento, o tempo de impregnação sempre deve ser maior que o tempo de difusão.

Segundo Dubois *et al.* (2003), a acidez dos adsorventes, os tamanhos dos poros, as formas, os tamanhos das partículas e a presença de heteroátomos (Ni, Co, Mn, Fe, etc) estão entre os muitos fatores que desempenham papéis importantes na determinação da atividade e da seletividade.

Entre vários tipos de adsorventes explorados, os que são à base de Ni apresentaram melhor desempenho para dessulfurização profundas de hidrocarbonetos líquidos, devido à alta capacidade e seletividade pelo enxofre. Ma *et al.* (2005) e Wang *et al.* (2009) relataram que a adsorção à base de Ni foi muito eficiente na remoção seletiva de T, BT e DBT de combustíveis comerciais e como moléculas modelo. Zhao, Liu e Zhang (2012) revelam que as sílicas mesoporosas exibem capacidade adsorptiva excelente para dessulfurização, devido à elevada área superficial e grandes volumes de poros. Zhang *et al.* (2013) confirmam que os materiais suportados por Ni/ZnO, utilizados como adsorvente em escala industrial, oferecem excelente capacidade de dessulfurização, ou seja, um bom receptor de enxofre durante a reação.

O grupo  $AlO_4$  apresenta excesso de cargas negativas; a estrutura é compensada eletronicamente por íons positivos, ou seja, atrai cátions de metais de transição (CAVALCANTI JR., 1998).

A estrutura do SAPO consiste na coordenação tetraédrica de Al, P e espécies de silício. Com a incorporação do metal nesse material, que será ligado ao  $Al^{3+}$ , formará ambientes de  $P(nAl, (4 - n)Me)$ . A incorporação de Si é a chave para a formação de sítios ácidos em peneiras moleculares do tipo SAPO (WEI *et al.*, 2008).

Cabral (2008) preparou os catalisadores de SAPO-5, com 4 % de óxidos de Níquel (NiO) e diferentes teores (10, 15 e 20 %) de Molibdênio ( $MoO_3$ ); a impregnação se deu através do ponto úmido. Essa impregnação foi realizada sequencialmente, impregnou-se primeiro o  $MoO_3$  e depois o NiO. Após cada impregnação, realizou-se uma calcinação intermediária com fluxo de ar, secando-se inicialmente a 120 °C, por 1 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, em seguida a 450 °C com taxa de 3 °C/min, também por 1 h. O volume aparente de poros foi da ordem de 0,7 mL.g<sup>-1</sup>. A impregnação dos óxidos de Ni e Mo nos suportes ácidos não modificou estrutura do material, porém esse procedimento provocou uma diminuição na área microporosa, de 327 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> do SAPO-5 para 72 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> do NiMo (com 10 %

do Mo) e no volume dos poros, de  $0,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  para  $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente. A impregnação desses óxidos de Ni e Mo nos suportes não mudaram sua estrutura, porém, como é esperado no processo de impregnação, houve diminuição no volume de poros e diâmetro de poros.

Macêdo *et al.* (2003) propuseram o processo de adsorção para minimizar a quantidade de enxofre na gasolina, a baixos custos operacionais, sem interferir no número de octanos da mesma. Nesse trabalho foram utilizados três adsorventes zeolíticos com diferentes teores de Ni (0,5%)Y, Ni(1%)Y e Ni(5%)Y, preparados a partir da zeólita NaY, fornecida pelo CENPES/PETROBRAS, por meio de troca iônica com o sal  $\text{NiCl}_2$ . O adsorvente foi submetido a testes cinéticos em sistema de banho finito em presença de uma gasolina sintética (propanotiol/ciclohexeno). Foi realizada uma avaliação cinética, obtendo-se assim os parâmetros necessários no processo de remoção do enxofre por adsorção. As isotermas expuseram comportamento do tipo IV, pelo adsorvente Ni (5%)Y, indicando a geração de material mesoporoso. Foi verificado que a quantidade de níquel incorporada foi satisfatória, demonstrando a eficiência da troca iônica do sódio pelo níquel. O estudo cinético revelou que o adsorvente Ni (5%)Y apresentou uma melhor capacidade de adsorção (acima de 8,3 mg de enxofre / grama de adsorvente) na remoção do propanotiol da mistura sintética que o adsorvente comercial.

Dubois *et al.* (2003) relataram que o metal de transição – níquel (Ni) –, incorporado no catalisador SAPO-34, foi sintetizado para se obter uma maior seletividade do metanol ser convertido cataliticamente em gasolina ou em olefinas. Os resultados revelaram um aumento na seletividade do etileno sobre o catalisador. A substituição isomórfica de metais de transição em um  $\text{AlPO}_4$  ou no SAPO geralmente resulta na geração de novos sítios ácidos e, assim, modifica a acidez do material de origem. Essa substituição de metais é uma maneira conveniente de controlar ou alterar o comportamento do catalisador no processo de conversão, uma vez que a acidez influencia a atividade. Entre os vários metais incorporados em peneiras moleculares de poros pequenos, o Ni é o que tem recebido mais atenção, pois apresenta alta seletividade para olefinas. Vários resultados da caracterização sobre esse material sugerem que os íons de Ni estão localizados em sítios tetraédricos. E com essa adição desse metal, os autores concluíram que houve, também, um aumento na vida útil do catalisador.



Montazerolghaem, Rahimi e Seyedeyn-Azad (2010) testaram o desempenho do adsorvente (Ce-Y) na forma de pó e de pellets, para a remoção de enxofre (iso-octano mais tiofeno). Utilizaram o modelo de solução com a concentração de enxofre inicial tiofeno de 116 ppm. Os autores concluíram que esses números mostram que a adsorção de tiofeno é mais rápida no início do processo, tendo uma capacidade adsorvente de 0,6 mg de S/g<sub>adsorvente</sub>. O equilíbrio de adsorção para a zeólita Ce-Y, em forma de pellets, foi alcançada após 14 horas, enquanto que em forma de pó foi alcançada após 6 horas.

Gomes (2011) utilizou o método de banho finito, que consistiu em colocar 0,5 g do adsorvente em contato com 50 mL da solução modelo (1000 ppm de S, tiofeno+iso-octano), com agitação de 150 rpm. A cinética de adsorção mostrou que a capacidade de adsorção para os adsorventes estudados segue a seguinte ordem: MoZnAlPO > MoAlPO > ZnAlPO > AlPO, a redução de enxofre do ZnAlPO foi de 35% e do ZnMoAlPO, 49%. Assim sendo, com a impregnação conjunta dos óxidos de Zn e Mo, foi obtido uma maior redução do contaminante. Portanto, este trabalho corrobora com os resultados de Gomes (op.cit.), mostrando, também, que o zinco é favorável para a adsorção do enxofre.

Subhan *et al.* (2012) avaliaram vários tipos de adsorventes (micro-sílica mesoporosa-MMS), impregnados à base de Níquel (10, 20 e 30%). O adsorvente impregnado com 20% Ni-MMS foi o que proporcionou melhor desempenho para a dessulfurização de hidrocarbonetos líquidos, devido à alta seletividade e capacidade de remoção do enxofre. Confirmaram que esse adsorvente apresentou maior eficiência na remoção de enxofre (0,9 mg de S/g de adsorvente), devido à interação do Ni com o enxofre.

Zhang *et al.* (2013) relatam que vários pesquisadores se esforçam para melhorar o desempenho na dessulfurização através de catalisador NiPb/ZnO impregnado em adsorventes (ZSM-5), a partir da alteração das condições do processo, tais como velocidade baixa e a alta temperatura de reação. No entanto, sugere-se que a temperatura alta vai contra o equilíbrio de adsorção e pode levar à desativação do adsorvente à base de metais.

O presente trabalho se diferencia dos demais, por adotar o SAPO-5 micro e mesoporoso como adsorventes impregnados com óxidos de Ni e/ou Zn, com o objetivo de adsorver o enxofre encontrado na mistura modelo. Portanto, uma das motivações deste estudo é de esclarecer a influência do aumento do tamanho de

poro (de micro para mesoporoso) sobre a utilização desse material no processo da adsorção.

## 4.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### **4.7.1 *Análise térmica gravimétrica (ATG)***

Segundo Cremasco e Nazareno (2011), a TG é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, submetida a uma programação controlada, resultante de uma transformação química ou física, enquanto a técnica da Termogravimetria derivada (DTA) refere-se às temperaturas ótimas onde ocorre um determinado fenômeno.

Através da avaliação da TG é possível determinar a estabilidade térmica, a água livre e coordenada, a pureza química, ponto de ebulição. Assim, é possível estudar a decomposição térmica de compostos orgânicos, inorgânicos e de substâncias poliméricas e determinar a velocidade de evaporação e sublimação (CREMASCO e NAZAREN, 2007; BASTON, 2007).

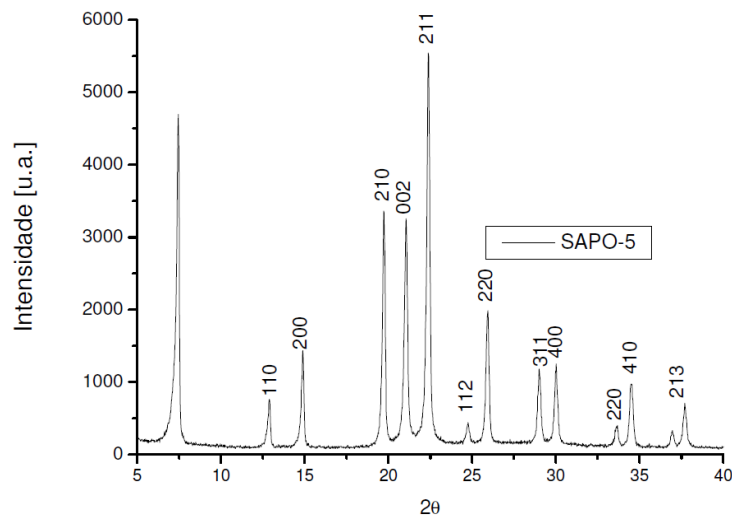
### **4.7.2 *Difração de raios X (DRX)***

A Difração de raios X é um método bem sucedido para a identificação de fases ordenadas. Os raios X são produzidos por um bombardeio de elétrons de um cátodo, acelerados por alta voltagem (20 e 50 kV), excitando os elétrons mais internos. Ao incidir um feixe de raios X em um material cristalino, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração.

O SAPO-5 apresenta padrões característicos de Difração de raios X, nos quais podem ser utilizados, qualitativamente, para identificar o material e detectar a existência de outras formas cristalinas e, quantitativamente, para determinar o grau de pureza e/ou a cristalinidade (GIANNETTO, 1989).

Neste trabalho, foram utilizadas como padrão as curvas de Difração de raios X, característico da estrutura AFI, que está apresentada na Figura 3, indicando os índices de Miller dos planos cristalográficos da sua estrutura AFI.

Figura 3 – Curvas de difração de raios X da amostra padrão do SAPO-5.



FONTE: IZA-SC (<http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/PDFfiles.htm>).

As curvas de difração de raios X do SAPO-5, ilustrada na Figura 3, revelam picos característicos desse material. Observa-se que os picos principais apresentam maior intensidade, mostrando cristaltos maiores e conseqüentemente maior cristalinidade. Já a ausência de picos não característicos indica um material amorfo, com estrutura desordenada (RABELLO, 2005). A dimensão uniforme de poro definida pela estrutura cristalina possibilita o uso destes materiais para processos de separação e como adsorventes em processos de adsorção de contaminantes em combustíveis.

#### **4.7.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)**

Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios-X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios-X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas.

A técnica é realizada quando o feixe de elétrons incide sobre o material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia

adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do microscópio eletrônico mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar, em instantes, que material está sendo observado. O diâmetro, reduzido do feixe, permite a determinação da composição nas amostras de tamanhos muito reduzidos (<5 µm), permitindo uma análise quase que pontual (LAGOEIRO, 2001). Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo.

#### **4.7.4 Análise textural**

Para se estudar as propriedades físicas e o comportamento da superfície no processo de adsorção, a determinação da área superficial dos adsorventes é uma das ferramentas mais importantes. E para essa determinação, utiliza-se o método proposto por Brunauer, Emmett e Teller, que se baseia na determinação do volume de nitrogênio adsorvido em diferentes pressões, na temperatura do nitrogênio líquido. O cálculo da equação por eles deduzido permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de N<sub>2</sub> (V<sub>m</sub>) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido (CIOLA, 1981).

A equação proposta é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação polimolecular, levando-se em conta a energia de condensação envolvida na Equação (3):

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (3)$$

Em que:

V é o volume do gás adsorvido à pressão P; V<sub>m</sub> corresponde ao volume de gás adsorvido na monocamada (expresso nas mesmas unidades de V); P<sub>o</sub> é a pressão de saturação do adsorbato gasoso, à temperatura a que é efetuado o ensaio e C é a constante relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefação do gás.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 SÍNTESES DOS SUPORTES

O suporte utilizado neste trabalho foi o SAPO-5 (Silicoaluminofosfatos) microporoso e SAPO-5 mesoporoso (SAPO-5M).

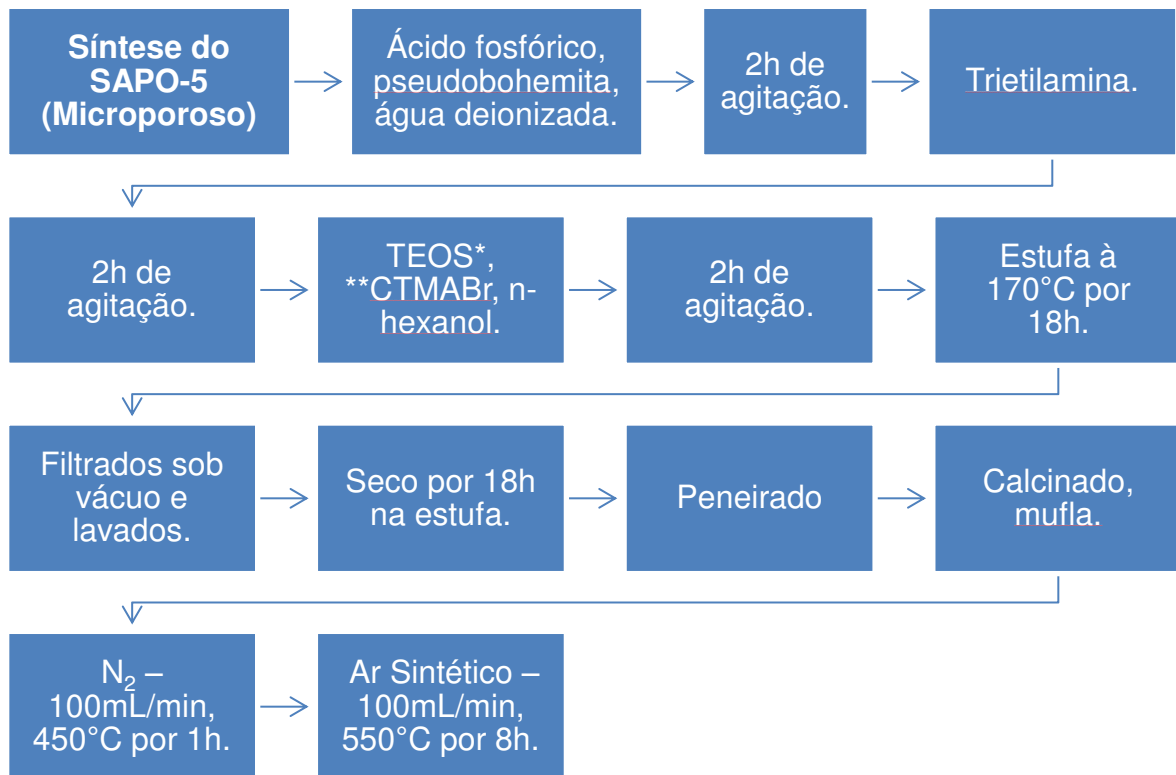
#### 5.1.1 SAPO-5 microporoso (SAPO-5)

A síntese do SAPO-5 foi realizada usando-se o meio bifásico, baseado na metodologia de Urbina (1997) e adaptada por Cabral (2008). Foram utilizados os seguintes reagentes na preparação das amostras do SAPO-5: Tetraetil Ortossilicato-TEOS (98%, Aldrich), pseudobohemita (cedida pelo CENPES/PETROBRAS), trietilamina (Merck), ácido fosfórico (85%, Merck), n-hexanol (Merck) e brometo de hexadeciltrimetilamônio - CTMABr (Merck).

A preparação obedeceu a seguinte metodologia: inicialmente adicionou-se 20,34 mL de ácido fosfórico em um becker, contendo uma mistura de 23,54 g de pseudobohemita em 101,45 mL de H<sub>2</sub>O já homogeneizadas e manteve-se sob agitação por 2 horas. Após isto, adicionou-se 29,57 mL de trietilamina e deixou-se sob agitação por mais 2 horas. Em seguida, preparou-se uma solução com 24,03 mL de TEOS mais 84,50 mL de hexanol mais 4,04 g de CTMABr, e adicionou-a na solução sob agitação, deixando-se sob agitação por mais 2 horas. Ao final dividiu-se a mistura em autoclaves de aço inox, contendo internamente recipientes de Teflon. Levou-se para a estufa pré-aquecida a 170 °C por 18 horas, sob pressão autógena. Os materiais resultantes foram filtrados sob vácuo e lavados com cerca de 1500 mL de água deionizada. Em seguida, foram secos a 80 °C em estufa por 18 horas. Posteriormente o material foi peneirado e calcinado em forno tipo mufla, sob fluxo de gás N<sub>2</sub> 100 mL.min<sup>-1</sup> a 450 °C por 1 hora, seguido por fluxo de ar sintético 100 mL.min<sup>-1</sup> a 550 °C por 8 horas.

O fluxograma da síntese do SAPO-5 está apresentada na Figura 4:

Figura 4 – Fluxograma para a síntese do SAPO-5.

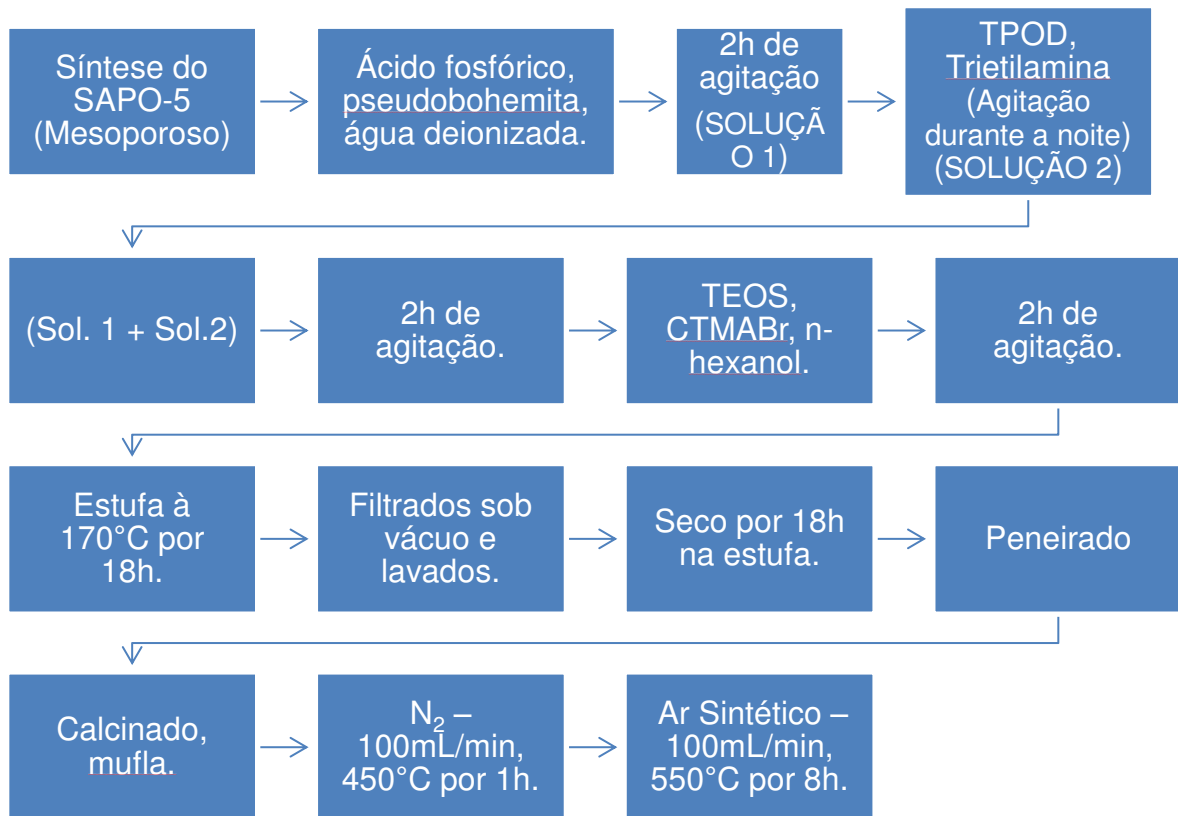


### 5.1.2 SAPO-5M (mesoporoso)

O procedimento de síntese foi análogo ao do SAPO-5 microporoso (tópico anterior 4.1.1), adotando-se a metodologia utilizada por Danilina, Krumeich e Bokhoven (2010), utilizou-se como direcionador o 3-[(trimethoxysilyl)propyl]octadecyl-dimethylammonium chloride (TPOD), proposto por Kim, Choi e Ryoo (2010) em substituição ao *trimethoxysilyl-propyl-hexadecyldimethylammonium chloride* (TPHAC), adotado por Danilina, Krumeich e Bokhoven. O TPOD foi adicionado junto ao direcionador trietilamina, deixando-se sob agitação durante a noite, para promover a mesoporosidade. Segundo Kim, Choi e Ryoo (2010), o TPHAC pode ser substituído pelo TPOD, mantendo a mesma função de gerar poros maiores. O TPOD é disponibilizado pela Sigma-Aldrich e pela Acros.

O fluxograma da síntese do SAPO-5 mesoporoso está apresentada na Figura 5:

Figura 5 – Fluxograma para a síntese do SAPO-5M.



## 5.2 SÍNTESES DOS ADSORVENTES

Os adsorventes sintetizados, utilizando o SAPO-5 e o SAPO-5M, foram impregnados com os óxidos dos metais de zinco (Cloreto de zinco) e de níquel (Nitrato de zinco hexahidratado) com diferentes teores, variando de 0 % a 1 % desses metais. A escolha desses óxidos foi motivada pelo uso seletivo desses na remoção de compostos sulfurados em combustíveis, de acordo com os estudos desenvolvidos por Ma *et al.* (2005), Araújo *et al.* (2006) e Wang *et al.* (2009).

### 5.2.1 Impregnação por via úmida

A impregnação via úmida consiste inicialmente na determinação do volume poroso dos suportes a serem impregnados, esses foram determinados pela quantidade de água adsorvida pelos suportes. O volume poroso foi determinado

utilizando a técnica do ponto úmido. O volume poroso do SAPO-5 foi da ordem de  $1,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ; e para o SAPO-5M foi de  $1,58 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

De acordo com a metodologia de Santos (2005), após se constatar a fase pretendida do SAPO-5, através das curvas de difração, foram realizadas impregnações com zinco, partindo-se de uma solução de sal de zinco (Cloreto de zinco), e com níquel, uma solução de sal de níquel (Nitrato de níquel hexahidratado) e por fim, com a mistura de ambos.

A metodologia para a impregnação dos sais de zinco e/ou de níquel, no SAPO-5 e no SAPO-5M, foi a mesma adotada por Nóbrega (2014).

Para a impregnação do óxido de níquel e zinco no SAPO-5 e SAPO-5M utilizou inicialmente o volume poroso dos respectivos suportes. O  $\text{ZnCl}_2$  foi dissolvido em água deionizada com concentração apropriada para se obter 1 % de zinco na forma de óxido, e utilizando-se uma bureta, a solução foi gotejada lentamente sobre o suporte, até completa homogeneização. Após impregnação, a mistura foi seca em estufa, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas. A mistura por via úmida suporte (SAPO-5 ou SAPO-5M) mais o cloreto de zinco foram submetidas à calcinação a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas, obtendo assim, o adsorvente 1% Zn/SAPO-5 e 1% Zn/SAPO-5M. Da mesma forma, foi realizado para o nitrato de níquel hexahidratado, para a obtenção do 1% Ni/SAPO-5 e 1% Ni/SAPO-5M.

Para a impregnação de ambos os óxidos de zinco e níquel em SAPO-5 e SAPO-5M, utilizou-se inicialmente o volume poroso dos adsorventes (0,25; 0,50 e 0,75 % para o ZnO) no valor de  $1,26$ ;  $1,27$  e  $1,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente para o SAPO-5 e  $1,66$ ;  $1,69$  e  $1,70 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente para o SAPO-5M. Para a síntese dos adsorventes NiZn/SAPO-5 e NiZn/SAPO-5M, o nitrato de níquel foi dissolvido em água deionizada seguida da preparação da solução com concentração apropriada para se obter 0,75; 0,50 e 0,25 % de níquel na forma de óxido, e em seguida foram realizadas as impregnações e ativação nas mesmas condições utilizadas para os catalisadores Zn/SAPO-5 e ZnSAPO-5M.

Uma série de adsorventes Ni/ZnO suportados nos SAPO-5 e SAPO-5M, de diferentes composições, foram preparados por impregnação sequencial úmida dos materiais. Na Tabela 2 estão apresentadas as diferentes composições dos adsorventes preparados.



Tabela 2 – Teores de óxidos zinco e níquel impregnados no SAPO-5 e SAPO-5M.

<b>Teores de óxidos</b>	<b>Adsorventes SAPO-5 (Microporosos)</b>	<b>Adsorventes SAPO-5M (Mesoporosos)</b>
1% ZnO	1%Zn/SAPO-5	1%Zn/SAPO-5M
0,75% NiO e 0,25% ZnO	0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5	0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M
0,50% NiO e 0,50% ZnO	0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5	0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5M
0,25% NiO e 0,75% ZnO	0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5	0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5M
1% NiO	1%Ni/SAPO-5	1%Ni/SAPO-5M

### 5.3 PREPARO DA MISTURA CICLOHEXANO/TIOFENO (GASOLINA MODELO)

Com o intuito de estudar a adsorção do enxofre em combustíveis, foram preparada uma mistura a partir de heptano (componente da gasolina) e tiofeno (fonte de enxofre). A mistura modelo (heptano/tiofeno) foi preparada com uma concentração de 500 ppm de enxofre.

### 5.4 CARACTERIZAÇÕES DOS ADSORVENTES

Os suportes e adsorventes foram caracterizados pelas técnicas: Análise Termogravimétrica (ATG), Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.

#### 5.4.1 Termogravimetria (ATG)

A análise térmica foi realizada para o suporte sintetizado SAPO-5 e SAPO-5M no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM-UFCG), além disso, foi usada uma balança termogravimétrica Shimadzu TG/DTA 60H em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A faixa de temperatura de análise foi de 30 – 900 °C, com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , foi analisada, aproximadamente, 2 mg de cada amostra que foram depositados em cadinhos de alumínio.

#### **5.4.2 Difração de raios X**

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) e no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), utilizando-se os Difrátômetros Shimadzu, modelo XRD 6000 (LCM) e modelo XRD 7000 (CERTBIO, com fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54$  nm), obtida por 40 KV em corrente de filamento de 30 mA. As medidas foram realizadas a uma taxa de  $2^\circ.\text{min}^{-1}$ . Os dados foram obtidos na faixa de varredura  $2\theta$  de 5 a 40 graus.

#### **5.4.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)**

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da UFCG. O equipamento utilizado foi EDX – 720 Energy Dispersive X – Ray Spectrometer da Shimadzu. As amostras na forma de pó foram inicialmente prensadas a 10 toneladas e, em seguida, colocadas em estufa a  $100^\circ\text{C}$ , por 24 horas, para retirada de umidade. No espectrômetro foram submetidas a vácuo. A tensão de operação foi de 15 KV e a corrente de  $100\ \mu\text{A}$ .

#### **5.4.4 Análise textural**

O método de BET foi utilizado por meio da adsorção de  $\text{N}_2$  à temperatura do  $\text{N}_2$  líquido ( $-196^\circ\text{C}$ ). As isotermas dos adsorventes calcinados foram obtidas por meio em equipamento Nova 1200e Quantachrome. Para isso, cerca de 0,21 g da amostra foi previamente tratada a  $300^\circ\text{C}$  por 3 horas, sob vácuo, para que em seguida fosse submetida à adsorção de nitrogênio a  $-196^\circ\text{C}$ . A análise foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC-UFCG) e no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM-UFPB).

## 5.5 ACOMPANHAMENTO CINÉTICO

### 5.5.1 Acompanhamento cinético para a determinação do tempo de equilíbrio

Os suportes (SAPO-5 e SAPO-5M) e seus respectivos adsorventes foram avaliados quanto à capacidade de adsorção de enxofre na mistura heptano-tiofeno (mistura modelo) através de um acompanhamento cinético, com concentração inicial de 500 ppm de enxofre.

Em cada erlenmeyer de 250 mL foram colocados 100 mL da mistura modelo e 1,00 grama de cada material sólido (relação massa/volume de 0,01). As misturas foram submetidos à agitação de 220 rpm, num sistema de banho finito. Foram utilizados dois sistemas isolados, a temperatura ambiente, para a retirada das alíquotas: O primeiro foi para a retirada das alíquotas dos sete primeiros intervalos de tempo, conseqüentemente, o segundo sistema para os demais intervalos, a retirada de alíquotas foi de aproximadamente 1 mL. Os intervalos de tempo foram de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 minutos, baseados em estudos cinéticos similares de Neves (2003), Santos (2005), Araújo *et al.* (2006) e Silva (2007). Em seguida, as alíquotas foram filtradas em filtro milipore de 0,2 µm, para a obtenção de alíquotas livres de material adsortivo.

As alíquotas foram analisadas através da técnica de Espectrometria de Fluorescência de raios X, específico para enxofre. Com os resultados obtidos foram construídas as curvas de enxofre adsorvido *versus* tempo. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). A capacidade de adsorção e a eficiência de adsorção foram calculadas usando-se a Equação 12 e 13, respectivamente:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (12)$$

$$\%R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (13)$$

Em que,  $Q_e$  é a Capacidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $V$  corresponde ao volume da solução (mL),  $m$  é a massa do adsorvente (g);  $\%R$  representa a eficiência de

adsorção,  $C_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) corresponde a concentração inicial (real) de enxofre e  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) a concentração final de enxofre ou concentração no equilíbrio no tempo  $t$ .

### ***5.5.2 Isotermas de equilíbrio da adsorção de enxofre***

Foram construídas as isotermas de adsorção apenas para o material que apresentou melhor desempenho na capacidade adsortiva, tanto para o microporoso quanto para o mesoporoso.

O procedimento experimental para a obtenção das isotermas, à temperatura ambiente, iniciou-se na preparação da mistura modelo com concentrações teóricas iniciais de enxofre de 100, 200, 300, 500, 800 e 1000 ppm, retirando-se alíquotas de 1 mL de cada concentração inicial. Em seguida, volumes de 10 mL da mistura modelo com diferentes concentrações, com 0,100g do adsorvente (relação massa/volume de 0,01) que apresentaram a máxima capacidade adsortiva, foram submetidos à agitação (220 rpm), num sistema de banho finito. Após 6 horas foram retiradas alíquotas de 1 mL, esse tempo foi empregado para garantir que o sistema alcançou o equilíbrio. As alíquotas, das concentrações iniciais (reais) e as do equilíbrio, também foram analisadas pelo mesmo equipamento descrito no tópico anterior (4.5.1).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

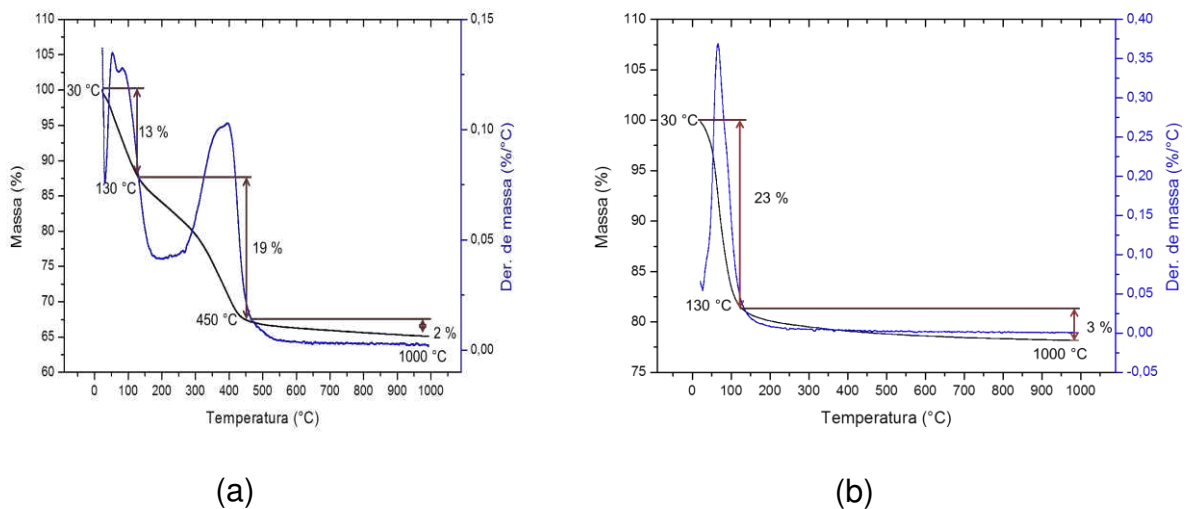
### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E DOS ADSORVENTES

#### 6.1.1 Termogravimetria (ATG)

Essa análise é importante para identificar qual a melhor temperatura de calcinação, verificar quanto de massa a amostra perde durante esse procedimento, com a remoção de todo o direcionador e a água.

Nas Figuras 6a e 6b estão apresentadas as curvas da análise termogravimétrica do suporte SAPO-5 não calcinado e calcinado, respectivamente.

Figura 6 – Curvas termogravimétricas do suporte SAPO-5 Microporoso (a) não calcinado e (b) calcinado.



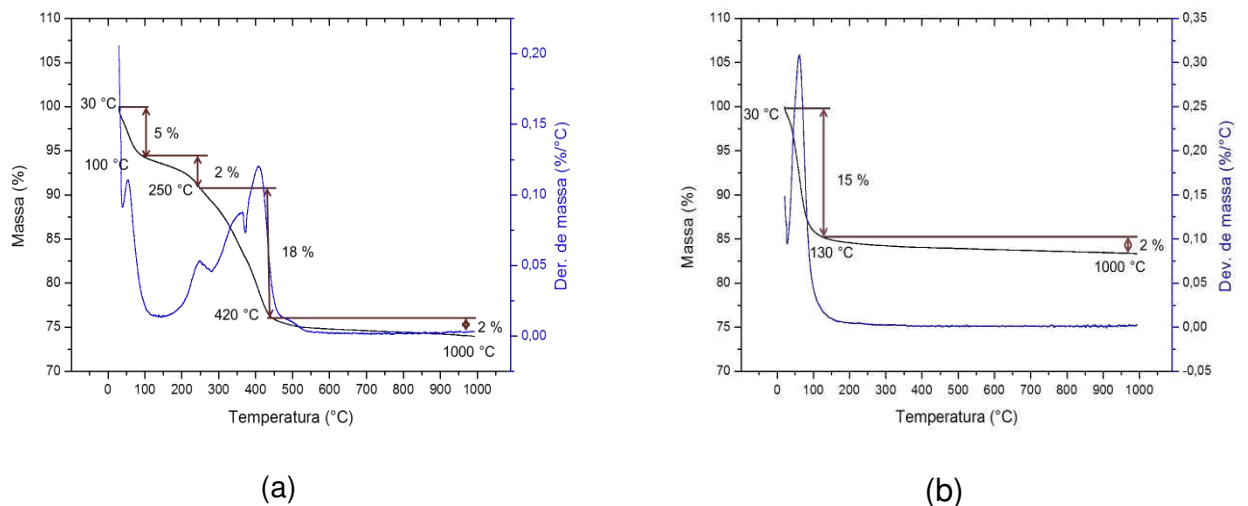
Observando-se as regiões de perda de massa da Figura 6a, ressalta três regiões distintas no suporte SAPO-5 não calcinado. A primeira faixa se encontra entre 30-130 °C e pode ser atribuída à remoção da água fisissorvida, nos poros dos materiais, adsorvida pela exposição à umidade antes da análise, que corresponde a cerca de 13 %. A segunda perda de massa (19 %), entre 130-450 °C, está relacionada com a saída de moléculas do direcionador, fisicamente adsorvidas e associadas à decomposição da molécula do direcionador. Após 450 °C, verifica-se

ainda leve perda de massa do coque(2 %). Esses resultados corroboram com os obtidos por Ionashiro (2005) e Nóbrega (2014).

Na amostra do SAPO-5 calcinado, na Figura 6 b, observou-se uma perda de massa (23 %) na faixa de 30-130 °C, seguida por uma leve perda de massa (3 %), confirmando que essa primeira perda pode-se atribuir a água fisissorvida pela exposição de umidade antes da análise e que as moléculas do direcionador foram devidamente removidas na calcinação. Oliveira (2010) também obteve apenas uma perda de massa para o SAPO-5 calcinado.

As curvas da análise termogravimétrica do suporte SAPO-5M não calcinado e calcinado, estão apresentadas nas Figuras 7a e 7b, respectivamente.

Figura 7 – Curvas termogravimétricas do suporte SAPO-5M (a) não calcinado e (b) calcinado.



Como pode ser visto na Figura 7a, para o SAPO-5M não calcinado, há quatro perdas de massa, sendo a primeira referente à água fisissorvida nos poros do material que ocorreu entre 30 e 100 °C, cerca de 5%. A segunda refere-se a moléculas do direcionador (TPOD), ligado fracamente à superfície, que ocorre entre 100 e 250 °C. A terceira perda de massa (18%) ocorreu devido à decomposição do direcionador fortemente ligado à superfície e à saída dos fragmentos orgânicos, que ocorreu na faixa de 250 a 420 °C. Por fim, a quarta (2%) pela remoção de coque e alguns fragmentos formados a partir dos produtos da decomposição do direcionador orgânico, acima de 420 °C.

Percebe-se que na amostra do SAPO-5M calcinado (Figura 7b), ocorreu uma perda de massa na temperatura de 30-130°C, aproximadamente 15 %. Isso se deve à eliminação de água fisissorvida pela exposição de umidade antes da análise e que as moléculas do direcionador foram devidamente decompostas.

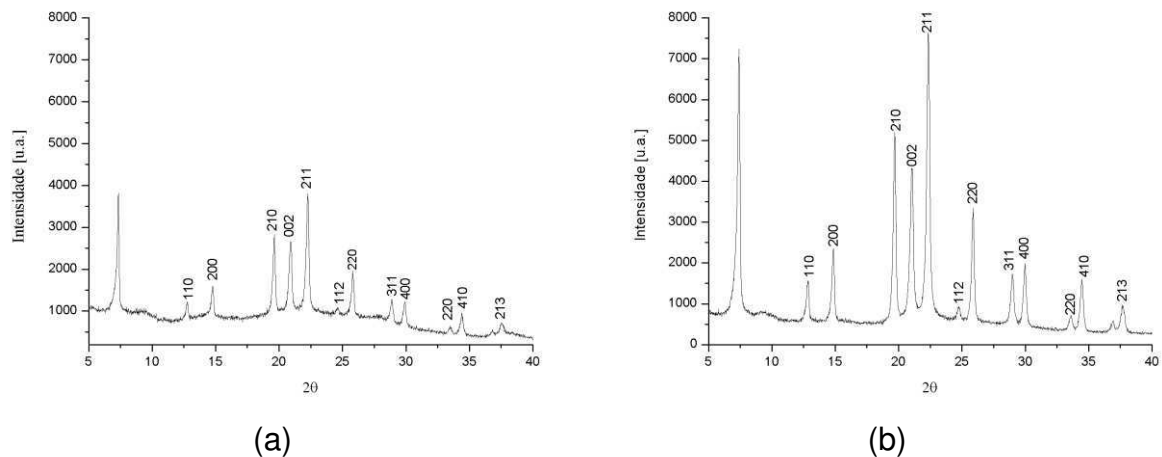
Dai *et al.* (2011) confirmaram que as perdas de massa até 200°C, correspondentes a picos endotérmicos, são atribuídas à dessorção de água fracamente adsorvido e/ou a molécula orgânica. As perdas de massa até 400°C, correspondentes a picos exotérmicos, são atribuídas à combustão de materiais orgânicos oclusos nas peneiras moleculares.

### 6.1.2 Difração de raios X (DRX)

#### 6.1.2.1 Suporte SAPO-5 (microporoso)

As curvas de difração de raios X do SAPO-5 exibem picos de reflexão, na faixa de  $2\theta$  compreendidos entre 5 e 40 graus, como apresentado na Figura 3 (p. 49). Observando as curvas de difração das Figuras 8a e 8b (não calcinado e calcinado, respectivamente), comprovou-se que as fases cristalinas do SAPO-5 foram alcançadas, livre de fases amorfas, conforme padrão apresentado na Figura 3.

Figura 8 – Curva de difração de raios X do suporte SAPO-5 (a) não calcinado e (b) Calcinado.



Confirmou-se que a síntese foi efetiva para o suporte e verificou-se que a calcinação não comprometeu a estrutura dos poros delimitados por anéis de 12 tetraedros, ao contrário, tem-se um aumento de cristalinidade pelo aumento de intensidade dos picos de difração (Figura 8b), para o material calcinado (sem direcionador orgânico), comprovando a boa estabilidade térmica desse material e melhor ordenação estrutural após a retirada do direcionador.

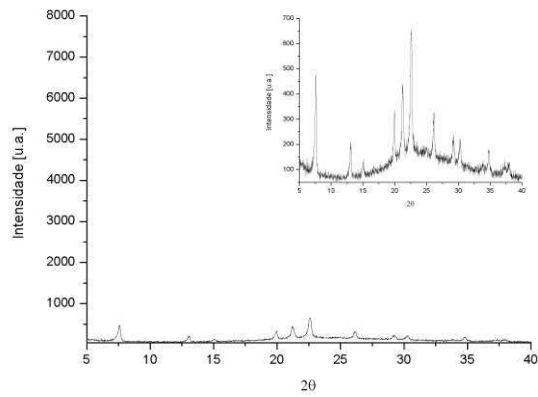
A presença dos picos de reflexão, característicos do SAPO-5 foi observado nas curvas de difração de raios X, conforme observado na literatura, a exemplo de MacIntosh e Huang (2013), Tang *et al.* (2013), Zhao *et al.* (2012), Danilina *et al.* (2011), Dai *et al.* (2011), Oliveira (2010), Danilina, Krumeich, Bokhoven (2010), Zhou *et al.* (2009) e Cabral (2008). Em todos esses trabalhos foram observados também as ordenações cristalinas, avaliada pela alta intensidade dos picos, após a retirada do material orgânico e ausência de outras fases cristalinas, que não pertençam ao SAPO-5, bem como o pico a baixo ângulo (menor que 10) influência característica da hidratação.

#### **6.1.2.2 Adsorventes SAPO-5 (microporoso)**

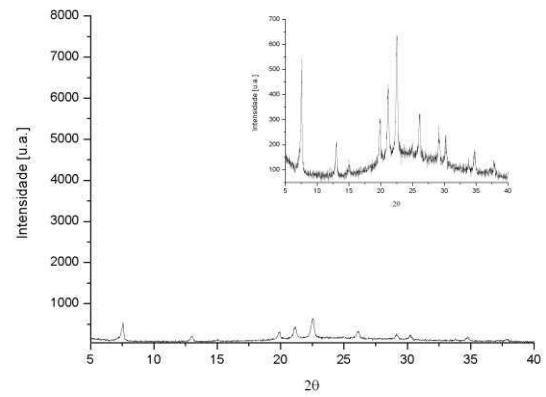
Após a impregnação do suporte calcinado, com os adsorventes NiO e ZnO: 1%Ni/SAPO-5; 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5; 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; 1%Zn/SAPO-5, observou-se através da Figura 9a-9e uma redução de aproximadamente 90%, em relação ao suporte, nas intensidades dos picos de difração, causando uma desordenação na estrutura cristalina, caracterizada por material de baixa cristalinidade, identificado pela elevação da linha de base dos materiais.



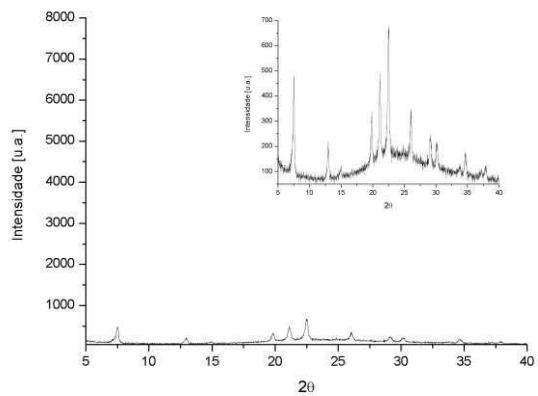
Figura 9– Curvas de difração de raios X dos adsorventes (a) 1%Ni/SAPO-5; (b) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; (c) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5; (d) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; (e) 1%Zn/SAPO-5, com as respectivas escalas reais e com as variações da distância focal da curva.



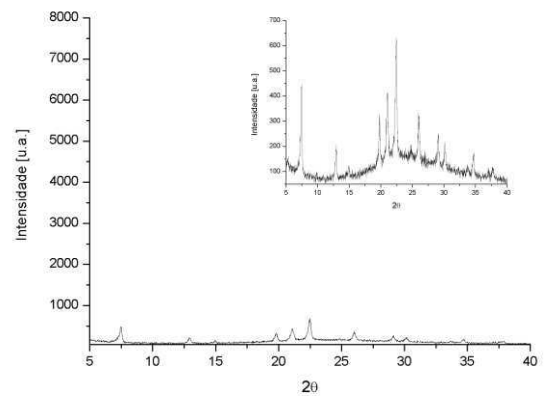
(a)



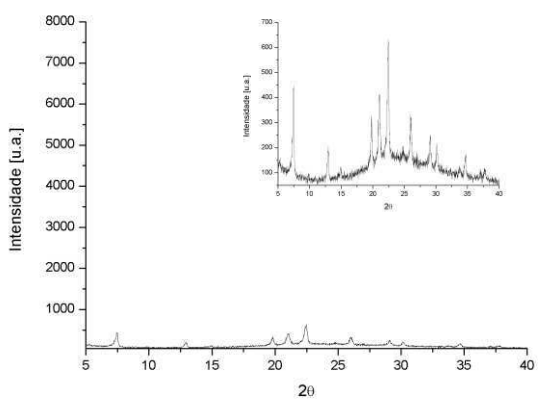
(b)



(c)



(d)



(e)

Essa redução acentuada pode estar relacionada com a incorporação dos óxidos de metais adsorventes ao suporte, que podem ter se depositado nos poros do suporte.

São vários os relatos na literatura que mostram redução da cristalinidade dos picos de difração, após a introdução de metais ou seus óxidos, como Nóbrega (2014), que sintetizou uma série de catalisadores NiW suportados em SAPO-5, em que as intensidades nos picos de difração para todos os catalisadores foram bruscamente reduzidas comparadas aos observados no suporte calcinado, revelando um decréscimo de cristalinidade ocasionado pela incorporação dos óxidos de níquel e tungstênio. Ademais, não foram exibidos picos referentes aos óxidos de Ni e W, pois todos os picos apresentados correspondem à estrutura cristalina do SAPO-5.

E outros trabalhos como Cabral (2008), em que as curvas de difração de raios X para os catalisadores NiMo/SAPO-5 foram relativamente mais baixas do que as observadas no suporte puro, revelando decréscimo de cristalinidade ocasionado pela incorporação dos óxidos metálicos.

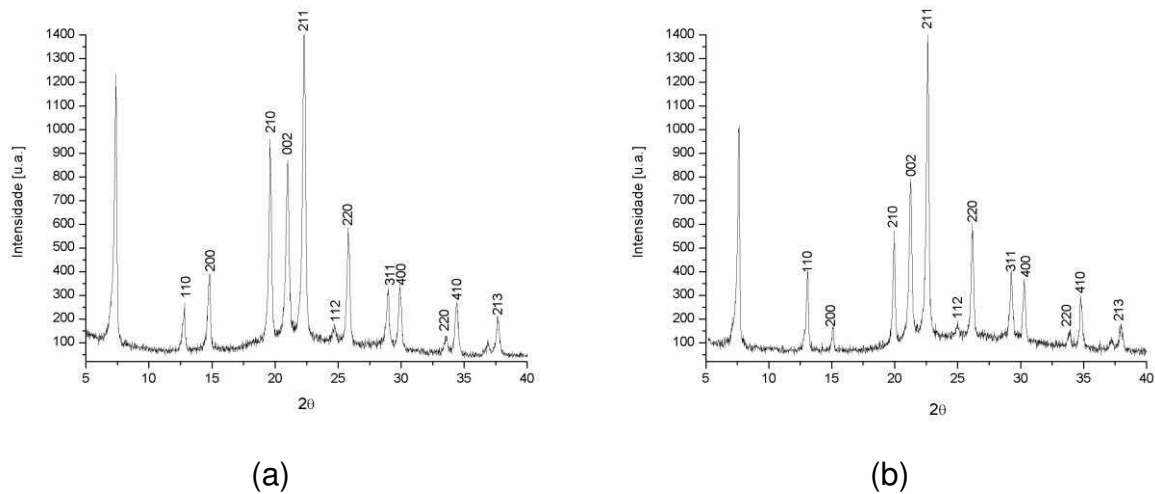
Tang *et al.* (2013) sintetizaram SAPO-5 microporoso impregnado com Co (0,3; 0,4; 0,5%) e SAPO-34 impregnados com Cr, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn, os resultados obtidos corroboram com este trabalho, pois, à medida que os metais foram adicionados, a intensidade dos picos diminuiu. Já para o SAPO-34 impregnado com apenas um metal, as suas características foram altamente cristalinas, revelando que, com a presença de um único metal, obtêm-se materiais com picos mais intensos.

Também não foram identificados, nas Figuras 9, picos de difração referente à presença dos óxidos de metais (Ni e Zn). De acordo, com as curvas de difração do cloreto de zinco e nitrato de níquel hexahidratado, observado nas fichas JCPDS:73-1523, pode-se observar que todos os picos apresentados correspondem à estrutura cristalina do SAPO-5, conforme padrão apresentado na Figura 8b (SILVA, 2011).

### 6.1.2.3 Adsorventes SAPO-5M (mesoporoso)

As curvas de Difração de raios X do suporte SAPO-5M, não calcinado e calcinado, são apresentadas respectivamente nas Figuras 10a e 10b, com o intuito de verificar a cristalinidade dos mesmos.

Figura 10 – Curvas de Difração de raios X do suporte SAPO-5M (a) não calcinado e (b) calcinado.

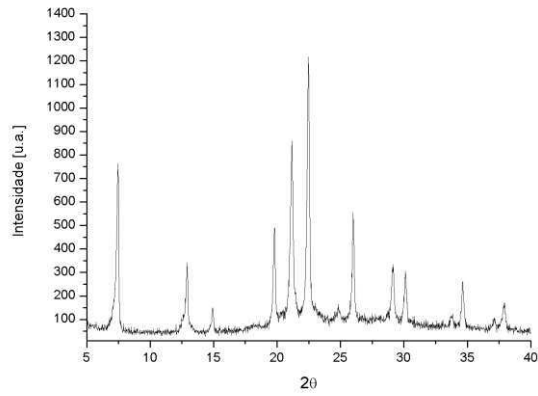


A fase cristalina AFI foi obtida com sucesso, conforme padrões de difração da literatura. Observa-se que, de acordo com as Figuras 10a e 10b, a intensidade de difração relativa dos planos do material calcinado e não calcinado foi praticamente a mesma, com intensidade cerca de 1400, indicando que a adição do reagente (TPOD) não afetou na cristalinidade do suporte, mesoporoso em relação ao microporoso. Observa-se inversão das intensidades dos picos correspondentes a hkl (110 e 200) e (210 e 002), entre a amostra não calcinada e calcinada. Este fato pode ser evidenciado pela retirada do direcionador, que estabiliza a estrutura típica do SAPO-5. Na literatura só são apresentados curvas de difração de raios X de materiais calcinados. Com isso, os resultados estão de acordo com os obtidos anteriormente, por Danilina *et al.* (2011), Danilina, Krumeich, Bokhoven (2010), Utchariyajit e Wongkasemjit (2010), Teixeira *et al.* (2013).

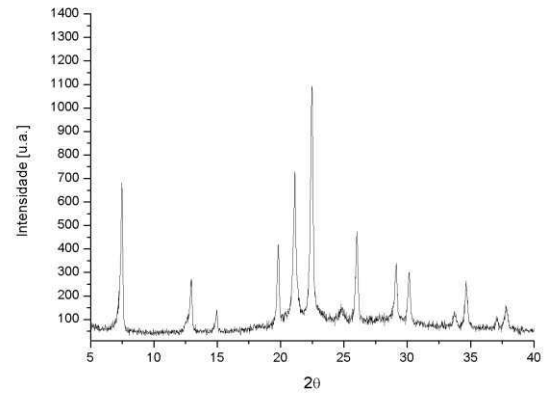
Ao contrário dos adsorventes com suporte microporoso, os suportados no material mesoporoso apresentaram boa cristalinidade, com picos definidos característicos da fase AFI.

Pode-se observar para o SAPO-5M que foi possível impregnar os diferentes óxidos, sem provocar maior desordem no material, comparada com os do SAPO-5. As curvas de difração dos raios X estão plotados nas Figuras 11 para os adsorventes 1%Ni/SAPO-5M; 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M; 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5M; 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M; 1%Zn/SAPO-5M, com a adição do reagente TPOD.

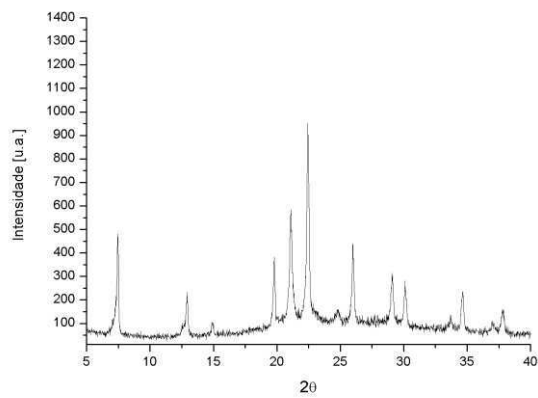
Figura 11 – Curvas de Difração de raios X para os adsorventes (a) 1%Ni/SAPO-5M; (b) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M; (c) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5M; (d) 0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5M; (e) 1%Zn/SAPO-5M.



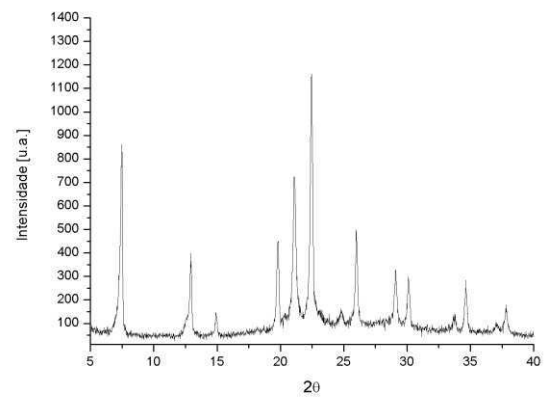
(a)



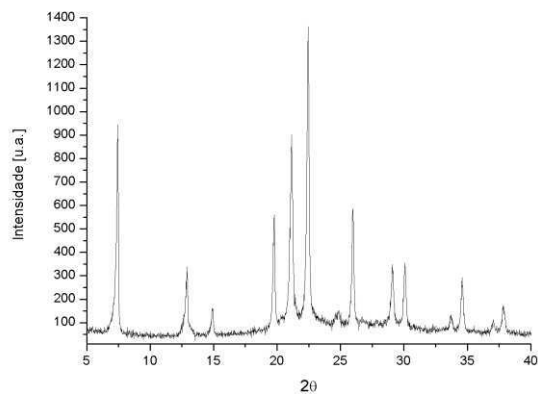
(b)



(c)



(d)



(e)

Pelos picos característicos dos adsorventes, pode-se notar que os materiais com 1% do metal (Ni ou Zn) impregnado e com 0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5M, tiveram maiores intensidades (aproximadamente 1200).

Ao adicionar um único metal, o material provavelmente ficou mais disperso na estrutura e não comprometeu a cristalinidade, mas, à medida que se sobrepõe outro metal, diminui-se gradualmente a intensidade dos picos dos adsorventes. Pressupõe-se, então, que para a síntese dos adsorventes com a combinação dos óxidos dos metais (Ni e Zn), têm-se dois processos de calcinação, podendo assim afetar na dispersão dos mesmos.

Destaca-se que diferente do ocorrido com os materiais microporosos, a impregnação no suporte mesoporoso não reduziu consideravelmente as intensidades nas curvas de difração de raios X, sendo um diagnóstico, em que os óxidos metálicos impregnados nos materiais mesoporosos, não provocaram o recobrimento do suporte cristalino.

### ***6.1.3 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)***

Os resultados obtidos por Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDX), para os suportes SAPO-5 e SAPO-5M e os seus respectivos adsorventes, são expostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise semi-quantitativa dos suportes (SAPO-5 e SAPO-5M) e dos adsorventes, expressos em óxidos.

<b>Amostras</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b> <b>(%)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <b>(%)</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> <b>(%)</b>	<b>NiO</b> <b>(%)</b>	<b>ZnO</b> <b>(%)</b>
<b>SAPO-5</b>	27,44	46,08	26,45	0,00	0,00
<b>1%Ni/SAPO-5</b>	26,57	45,51	26,22	1,29	0,00
<b>0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5</b>	26,74	45,37	26,39	1,47	0,10
<b>0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5</b>	26,22	46,13	26,48	0,77	0,38
<b>0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5</b>	26,90	44,99	26,03	0,63	1,40
<b>1%Zn/SAPO-5</b>	26,98	45,21	26,37	0,00	1,44
<b>SAPO-5M</b>	38,69	34,70	26,61	0,00	0,00
<b>1%Ni/SAPO-5M</b>	30,76	37,65	30,95	0,58	0,00
<b>0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M</b>	32,03	36,53	30,51	0,72	0,20
<b>0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5M</b>	31,99	36,67	30,54	0,41	0,39
<b>0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5M</b>	34,86	35,60	28,82	0,14	0,57
<b>1%Zn/SAPO-5M</b>	30,12	37,44	31,52	0,00	0,93

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, pode-se verificar que a razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no suporte SAPO-5 ficou próxima de 0,5. Esses resultados confirmam que o método utilizado na preparação do suporte foi eficiente, e que estão semelhantes ao encontrado por Leite, Carvalho e Pereira (2010). Já para os adsorventes e o suporte SAPO-5M, houve variações nas quantidades de alumina e conseqüentemente alterações na razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que ficaram próximas de 0,8. O qual pode ser atribuído à presença de silício no direcionador TPOD. Nessa Tabela também se confirma a presença dos elementos característicos do suporte SAPO-5 e dos adsorventes com suas respectivas quantidades de óxidos metálicos impregnados.

Verificou-se ainda que para algumas amostras, as quantidades de NiO e ZnO experimentais, não estão de acordo com os valores teóricos. Isso pode ter ocorrido por variações nas transferências entre a diluição e o gotejamento pela bureta, ou ainda pela falta de atmosfera oxidativa na calcinação, o que, segundo Nóbrega (2014), também, confirma a diferença entre os valores teóricos e experimentais.

Os valores descritos na Tabela 3 revelam ainda que, com a adição dos metais, houve um decréscimo na quantidade de SiO<sub>2</sub>, o que pode ser atribuído ao fato do Si ter ficado recoberto pelos metais, dificultando assim a sua detecção.

### 6.1.4 Análise textural

Os resultados obtidos a partir do método BET, estão apresentados na Tabela 4. A partir dessas análises, foram obtidas a área superficial, volume de poro e diâmetro de poro, dos suportes e dos adsorventes.

Tabela 4 – Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para os suportes SAPO-5 e SAPO-5M e adsorventes.

<b>Amostras</b>	<b>BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume do microporo (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro do poro (Å)</b>
<b>SAPO-5</b>	-	0,269	7,011
<b>1% Ni/SAPO-5</b>	-	0,246	7,021
<b>0,75Ni 0,25% Zn/SAPO-5</b>	-	0,180	7,207
<b>0,50Ni 0,50% Zn/SAPO-5</b>	-	0,231	7,069
<b>0,25Ni 0,75% Zn/SAPO-5</b>	-	0,231	7,078
<b>1% Zn/SAPO-5</b>	-	0,249	6,999
<b>SAPO-5M</b>	229,8	0,090	-
<b>1% Ni/SAPO-5M</b>	136,0	0,077	22,693
<b>0,75Ni 0,25% Zn/SAPO-5M</b>	122,8	0,108	35,369
<b>0,50Ni 0,50% Zn/SAPO-5M</b>	137,1	0,099	28,867
<b>0,25Ni 0,75% Zn/SAPO-5M</b>	181,3	0,139	30,791
<b>1% Zn/SAPO-5M</b>	138,3	0,117	34,056

Os resultados de BET correspondente a materiais microporosos não estão apresentados na Tabela 4, porque segundo Rouqueroll, Llewellyn e Rouquerol (2007) as equações das áreas BET apresentam resultados inadequados. Rouqueroll, Llewellyn e Rouquerol (2007) revelam que a equação de BET reproduz bem a isoterma experimental de sólidos não porosos. Esse modelo também reproduz a parte inicial da isoterma de sólidos mesoporosos, quando o diâmetro do poro é dezenas de vezes maiores que o diâmetro da molécula do gás. No entanto, a equação de BET não reproduz a isoterma de adsorção obtida sobre sólidos microporosos ( $d < 20 \text{ \AA}$ ), pois o número de camadas de gás formadas no interior desses poros é muito pequeno (1 a 2 camadas), o que a afasta da hipótese usada



na dedução da equação de BET. Portanto, o valor da área específica de sólidos microporosos, estimado pela equação de BET, é incorreto.

De acordo com a Tabela 4, a adição do reagente TPOD fez com que o diâmetro de poro aumentasse quatro vezes em relação ao SAPO-5 microporoso, Danilina, Krumeich, Bokhoven (2010) e Danilina *et al.* (2011) obtiveram cerca de três vezes aumento no diâmetro de poro. Vale destacar que esses aumentos nos diâmetros dos poros são interessantes para o processo de adsorção, pois quanto maior for o diâmetro, mais moléculas volumosas podem ser adsorvidas, principalmente, os compostos sulfurados encontrados na gasolina, como por exemplo, os tiofenos. Assim, este trabalho conseguiu alcançar o objetivo, já que aumentou consideravelmente o diâmetro dos poros.

Os volumes microporosos de SAPO-5 ( $0,269 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) apresentaram valor um pouco maior do que a encontrada na literatura. Cabral (2008) e Utchariyajit e Wongkasemjit (2010) obtiveram o volume de  $0,150$  e  $0,130 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Observa-se que, para o SAPO-5M, o volume microporoso é  $0,09 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , o que é satisfatório para este presente trabalho, que visou a formação de mesoporoso. Sendo que esses resultados foram iguais ao obtido por Danilina, Krumeich, Bokhoven (2010) e próximo ao trabalho de Danilina *et al.* (2011) que foi  $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Com relação ao diâmetro de poro, pode-se observar que o SAPO-5 e seus adsorventes ficaram na faixa de materiais microporosos, que, segundo a IUPAC, o diâmetro do poro deve ser menor que  $20 \text{ \AA}$ .

Observou-se que, após a impregnação dos metais, houve uma diminuição da área superficial e do volume do poro (Tabela 4) nos materiais mesoporosos, para a área BET uma redução de aproximadamente  $40,82 \%$  para  $1\% \text{Ni}/\text{SAPO-5M}$ ;  $46,57 \%$  para  $0,75\% \text{Ni } 0,25\% \text{Zn}/\text{SAPO-5M}$ ;  $46,57 \%$  para  $0,50\% \text{NiZn}/\text{SAPO-5M}$ ;  $21,54 \%$  para  $0,25\% \text{Ni } 0,75\% \text{Zn}/\text{SAPO-5M}$  e  $39,81 \%$  para  $1\% \text{Zn}/\text{SAPO-5M}$ . Com isso, observou-se que provavelmente o adsorvente com o óxido de níquel com  $0,25\%$  teve melhor dispersão sobre a superfície do suporte, e com o óxido de níquel ( $0,75\%$ ) houve uma pequena redução na área superficial.

Já em relação aos adsorventes mesoporosos, com a adição do reagente TPOD, as áreas BET diminuíram em relação ao suporte (SAPO-5M), devido à impregnação dos óxidos metálicos. Observou-se ainda um aumento nos diâmetros de poros dos adsorventes mesoporosos em relação aos microporosos, cerca de

cinco vezes, e que todos os adsorventes obtiveram um diâmetro maior que 20 Å, ou seja, todos os adsorventes são considerados mesoporosos, comprovando a eficiência do reagente para a obtenção de materiais mesoporosos. É previsto que o valor do suporte SAPO-5M seja maior do que os obtidos com as amostras impregnadas.

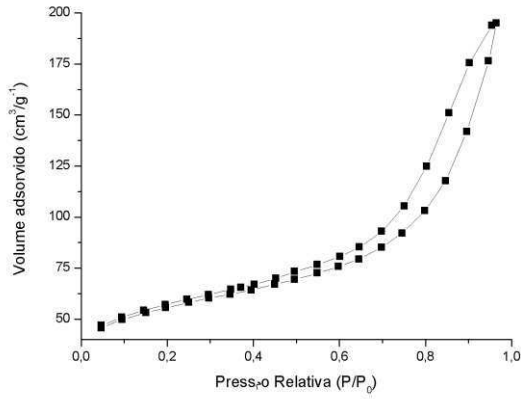
Segundo Cabral (2008), a diminuição nos volumes dos poros está relacionada ao fato de os óxidos migrarem para o interior dos canais dos adsorventes, proporcionando o bloqueio parcial dos poros. Essa redução variou de 0,07 a 0,33% do suporte em relação aos adsorventes; esses tiveram pouca redução no volume do poro, mostrando que os resultados foram mais satisfatórios para os adsorventes com os metais isolados (1%Ni/SAPO-5 e 1%Zn/SAPO-5).

Varela-Gandía *et al.* (2013) prepararam os materiais BETA, ZSM-5 e SAPO-5 impregnados com o paládio. Com relação à área superficial, os três materiais apresentaram redução na área superficial. Isso ocorreu em um grau menor para BETA e ZSM-5, mas de forma mais significativa para o SAPO-5, os autores detectaram uma diminuição da área do suporte de 210 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para 105 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, para o Pd/SAPO-5. Comparando com este presente trabalho, percebe-se que os óxidos do metais Zn e Ni não diminuíram consideravelmente a área BET, tendo uma redução pouco significativa, principalmente quando impregnados individualmente.

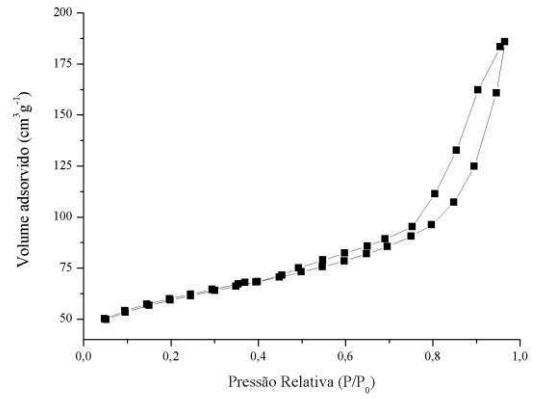
Segundo a IUPAC, os materiais porosos com diâmetros de poros menor que 20 Å são considerados microporosos. Logo, pode-se afirmar que os materiais utilizados neste estudo, o SAPO-5 e seus adsorventes (1%Ni/SAPO-5; 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5; 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; 1%Zn/SAPO-5), são microporosos, uma vez que os diâmetros do suporte e dos adsorventes ficaram próximos de 7,0 Å, exibindo boa concordância com os apresentados pela IUPAC.

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> para o suporte (SAPO-5) e os adsorventes 1%Ni/SAPO-5; 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; 0,50%Ni 0,50%Zn/ SAPO-5; 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; 1%Zn/SAPO-5 estão apresentadas na Figura 12. A curva superior indica a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, a inferior mostra a quantidade de gás dessorvida no processo inverso.

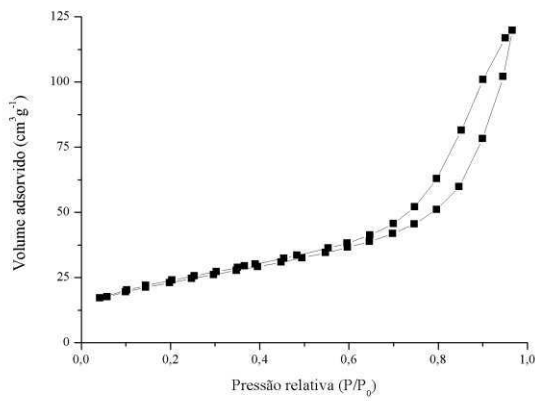
Figura 12 – Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  para o suporte (a) SAPO-5 e os adsorventes (b) 1%Ni/SAPO-5; (c) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; (d) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5; (e) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; (f) 1%Zn/SAPO-5.



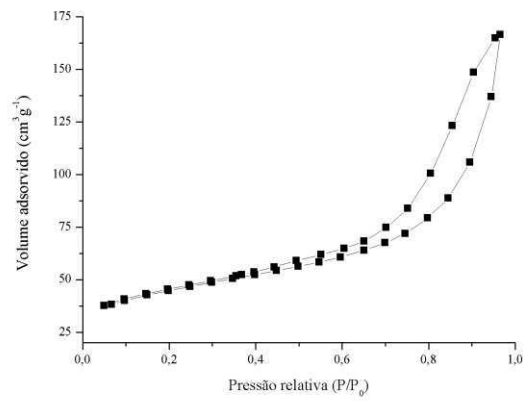
(a)



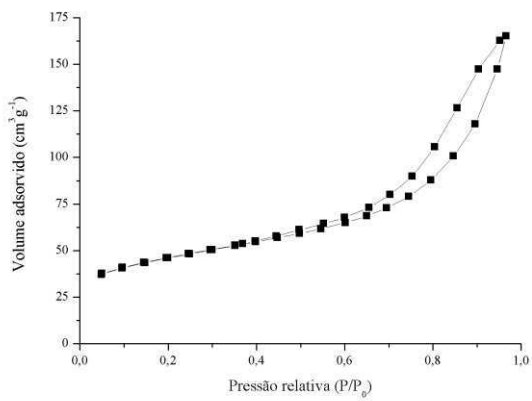
(b)



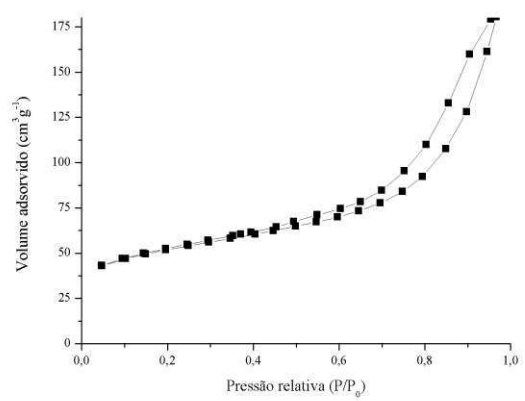
(c)



(d)



(e)

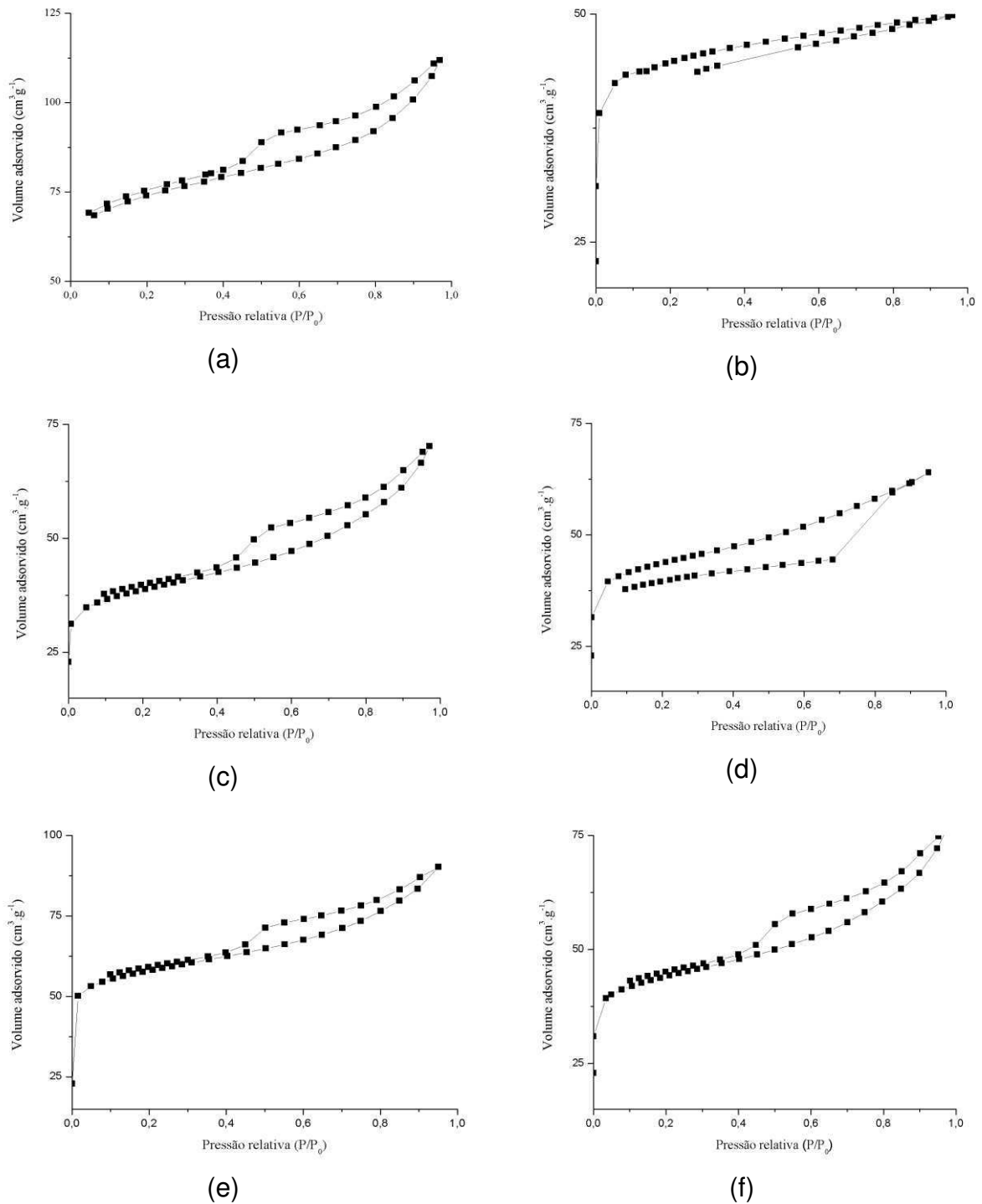


(f)

Ao analisar a Figura 12, observa-se que as isotermas não se enquadram com nenhuma das isotermas de adsorção da IUPAC. Dessa forma, conclui-se que não se tem a exata isoterma para sólidos microporosos. De acordo com a Figura 12, pode-se verificar que nenhuma isoterma se enquadra com as isotermas mostradas na Figura 1 (p. 33).

Na Figura 13 são ilustradas as isotermas para os materiais mesoporosos.

Figura 13 – Isoterma de adsorção  $N_2$  para o suporte (a) SAPO-5M e os adsorventes (b) 1%Ni/SAPO-5M; (c) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M; (d) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5M; (e) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M; (f) 1%Zn/SAPO-5M.



Já em relação à Figura 13, nota-se que o suporte SAPO-5M e todos os adsorventes fornecem uma isoterma comum ao tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, conforme a classificação da IUPAC (Figura 1, p. 33).

Esse dado indica que esses materiais oferece uma característica de mesoporos, semelhante aos encontrados por Zhao *et al.* (2012); Danilina *et al.* (2011); Danilina, Krumeich, Bokhoven (2010); Utchariyajit e Wongkasemjit (2010); Oliveira (2010); Zhao *et al.* (2002) e Murthy, Kulkarni e Masthan (2001). O maior aumento no volume adsorvido ocorre sob alta pressão parcial (0,9 P/P<sub>0</sub>), que, segundo ZHAO *et al.* (2012), sugere que os mesoporos texturais existem na amostra.

Já para as isotermas dos materiais (1%Ni/SAPO-5M e 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5M) as curvas de adsorção não coincidem com a dessorção. Isso pode estar relacionado com a presença de óxidos metálicos que ficaram sobre a superfície, criando sítios ativos e impedindo a remoção total do N<sub>2</sub> do durante o processo de dessorção. Segundo Amgarten (2006) revela que esse fenômeno de adsorção é usualmente associado aos materiais mesoporosos, que aparece na faixa de adsorção em multicamadas.

## 6.2 ESTUDO CINÉTICO

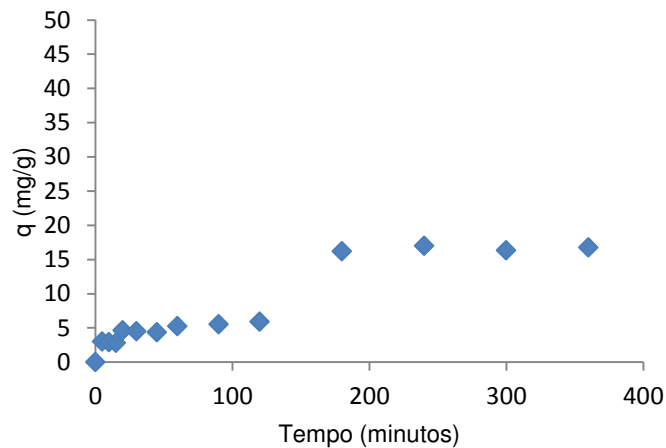
A partir do estudo das caracterizações dos suportes (SAPO-5 e SAPO-5M) e dos seus respectivos adsorventes, realizou-se um acompanhamento cinético nos materiais para se ter conhecimento sobre a eficiência de cada um deles quanto a remoção ou atenuação do enxofre encontrado na mistura modelo (Heptano/Tiofeno).

A curva de evolução cinética, concentração de enxofre (ppm) *versus* tempo (minutos), para a adsorção do contaminante na gasolina, são apresentadas nas Figuras 14 a 18.

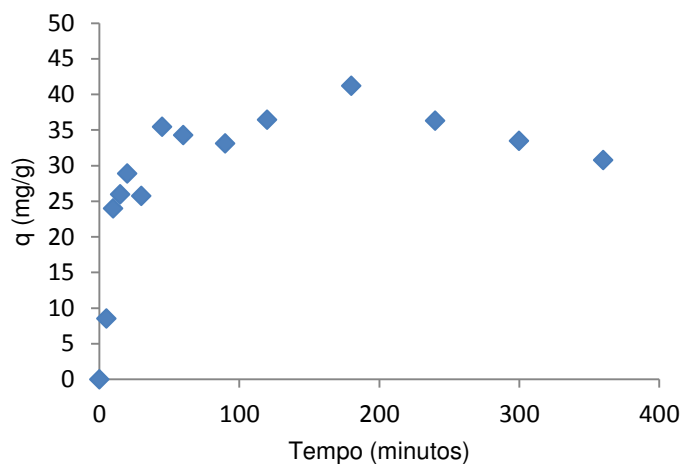
### **6.2.1 Cinética de adsorção para os suportes**

A curva de evolução cinética de adsorção da mistura modelo (Heptano/Tiofeno) para a fase sólida, utilizando os suportes SAPO-5 e SAPO-5M, estão apresentadas nas Figuras 14a e 14b, respectivamente.

Figura 14 – Capacidade de adsorção de enxofre (mg de S por grama de suporte) para o suporte (a) SAPO-5 e (b) SAPO-5M.



(a)



(b)

Observa-se na Figura 14a que, a capacidade de adsorção do SAPO-5 ficou em torno de 16 mg de S por grama de adsorvente e que após 180 minutos, o equilíbrio no sistema foi alcançado. Através da Figura 14b, para o SAPO-5M, é possível observar que a adsorção do tiofeno ocorreu mais rápida no início do processo, embora o equilíbrio só tenha sido atingindo após 240 minutos, tendo pequenas oscilações nos valores. A capacidade de adsorção do SAPO-5M foi em torno de 36 mg de S/g de adsorvente.

Nessas curvas de adsorção, o equilíbrio foi atingido em tempos próximos nos dois suportes, já a quantidade adsorvida do contaminante para o SAPO-5M foi maior que o SAPO-5, confirmando assim que houve um aumento na sua área superficial e

no seu volume do poro, com a adição do reagente TPOD, que inferiu num aumento na adsorção das moléculas do tiofeno.

Ainda de acordo com as curvas de adsorção (Figura 14a e 14b), os pontos não são contínuos, em alguns tempos há um pequeno aumento de enxofre. Isso acontece provavelmente pelo fato de a solução da mistura modelo ser composta por substâncias bastante voláteis, como também pela calibração do equipamento.

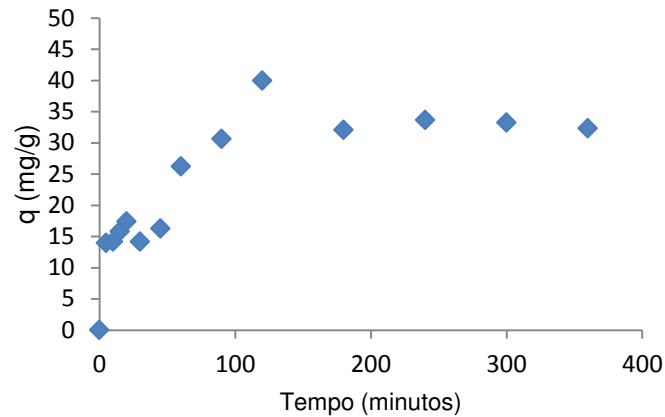
Neves (2003) utilizou peneiras moleculares MCM-41 mesoporosas, para a redução de enxofre de gasolinas sintéticas (ciclohexeno/propanotiol), no processo de adsorção. Nesse trabalho, a capacidade de adsorção do MCM-41 foi em torno de 24,13 mg de S por grama de adsorvente, com material mesoporoso de área superficial de  $1065,48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e com um volume de poro de  $0,6840 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Pode-se comparar os dados de Neves com deste trabalho que, com o SAPO-5 e com SAPO-5M obteve-se uma capacidade de adsorção de 16 e 36 mg de S por grama de adsorvente, respectivamente. Pode-se dizer que o material SAPO-5 é bastante promissor para a redução desse contaminante na gasolina.

### ***6.2.2 Cinética de adsorção para os adsorventes***

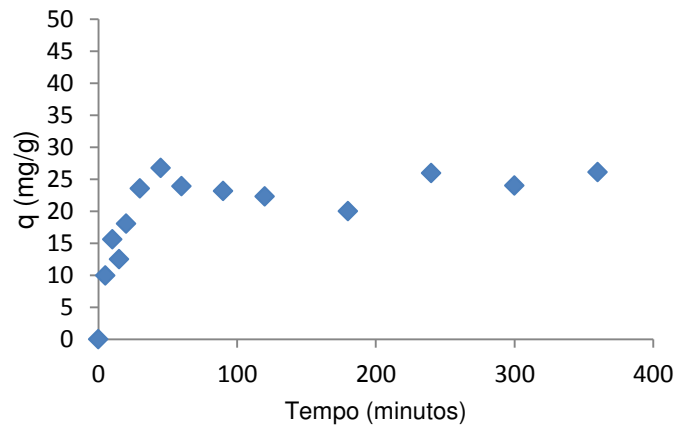
A evolução cinética de adsorção da mistura modelo para a fase sólida, utilizando os adsorventes com 1% de Zn/SAPO-5 e 1%Ni/SAPO-5, estão apresentadas nas Figuras 15a e 15b, respectivamente.



Figura 15 – Capacidade de adsorção de enxofre (mg de S por grama de adsorvente) (a) 1%Zn/SAPO-5 e (b)1% Ni/SAPO-5.



(a)



(b)

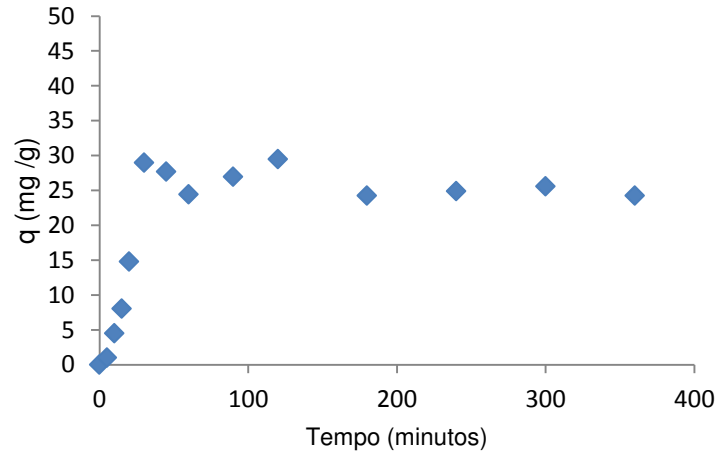
Observa-se, na Figura 15a, um aumento na capacidade de adsorção do enxofre até o tempo de 120 minutos e após esse período, chega-se ao equilíbrio. Obteve-se uma capacidade de adsorção de aproximadamente 32,5 mg de S por grama de adsorvente, para o adsorvente com 1% Zn/SAPO-5. Na Figura 15b, ocorreu um aumento na capacidade de adsorção até os primeiros 45 minutos, depois desse tempo a quantidade adsorvida permaneceu com pouca variação (25 g de S/g de adsorvente), chegando assim ao equilíbrio. Com isso, pode-se observar que o óxido de zinco para a adsorção de enxofre na mistura modelo se mostrou mais eficiente que com 1% do óxido de níquel.

Araújo *et al.* (2006) analisaram a quantidade de enxofre adsorvida na mistura de propanotiol/ciclohexeno com o adsorvente ALPO-VPI-5, com diferentes teores de

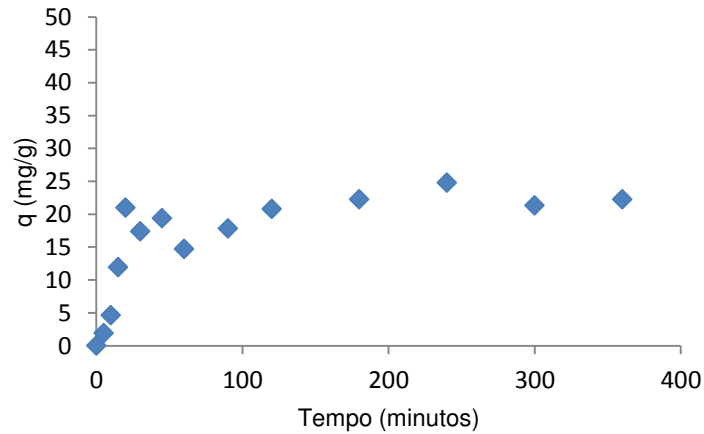
NiO e ZnO. Esses autores observaram que o adsorvente com o maior teor de Zn apresentou os melhores resultados na remoção do contaminante, com a capacidade de adsorção de aproximadamente 3,5 mg de S/g de adsorvente.

Pelas Figuras 16a, 16b e 16c, pode-se acompanhar a cinética para os adsorventes com variações nos teores de zinco e/ou níquel (0,75%Ni 0,25Zn/SAPO-5; 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5 e 0,25%Ni 0,75Zn/SAPO-5), respectivamente.

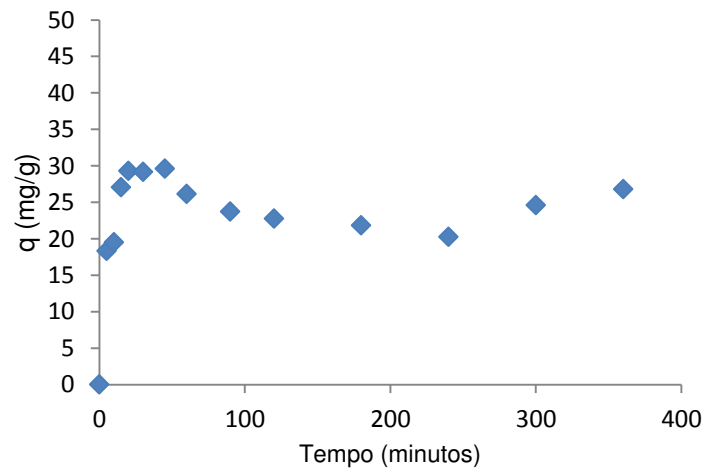
Figura 16 – Capacidade de adsorção de enxofre (mg de S por grama de adsorvente)  
(a) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5; (b) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5 e (c) 0,25%Ni 0,75Zn/SAPO-5.



(a)



(b)



(c)

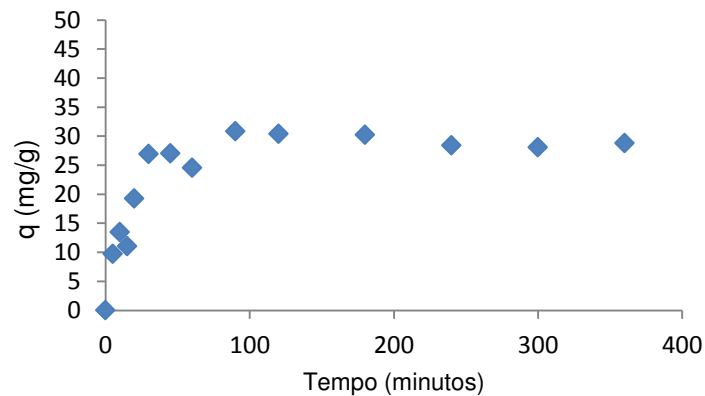
Nessas Figuras, observou-se um rápido processo de adsorção nos pontos iniciais, chegando-se ao equilíbrio no tempo de 180 minutos para a Figura 16(b), já para as Figuras 16(a) e (c) perto dos 45 minutos, não tendo grandes variações nas capacidades de adsorção que ficaram em torno de 23 mg de S por grama de adsorvente, confirmando ainda que a quantidade do ZnO no adsorvente contribui para uma redução mais significativa do contaminante no combustível, com uma elevada quantidade de enxofre adsorvido por grama de adsorvente.

Miguel e Barbosa (2011) avaliaram adsorventes ZnONiO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MEC (método químico dos precursores poliméricos) e ZnONiO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PEC (método mecanoquímico), através de testes de adsorção em sistema de banho finito, contendo 40 mL de solução (200 ppm de S-benzotiofeno + iso-octano) e 0,8 g de adsorvente. Pelos testes cinéticos, verificaram-se que os adsorventes ZnONiO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MEC e ZnONiO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PEC se mostraram mais favoráveis à adsorção de benzotiofeno que a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esses resultados revelam a importância da impregnação dos metais nos suportes.

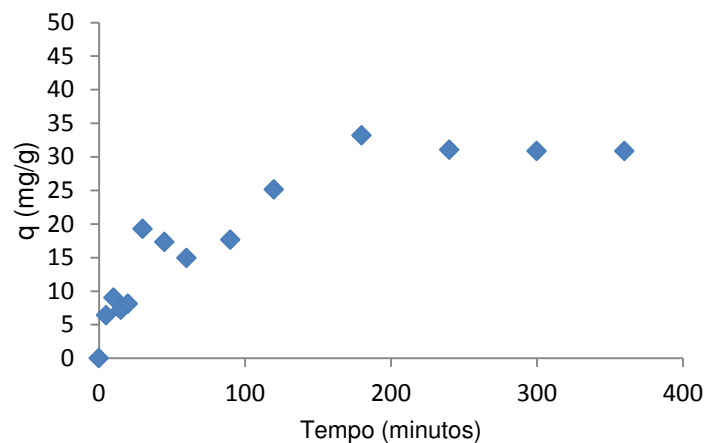
Santos (2005) realizou impregnações do AlPO<sub>4</sub> com metais (zinco e níquel), formando os chamados MeAPOs. Nos estudos cinéticos, ele utilizou uma mistura ciclohexeno/propanotiol, com 1000 ppm de S. Os resultados mostraram que todos os adsorventes conseguiram reduzir o teor de enxofre e que o MeAPO Zn 7,5 % obteve melhor desempenho, com uma capacidade de 3,5 mg de enxofre por grama de adsorvente, o que enfatiza a importância da impregnação do Zn nos adsorventes para a atenuação do enxofre.

Para os adsorventes com a adição do reagente TPOD (SAPO-5M), as cinéticas de adsorção estão apresentadas nas Figuras 17 e 18.

Figura 4 – Capacidade de adsorção de enxofre (mg de S por grama de adsorvente) (a) 1%Zn/SAPO-5M e (b) 1%Ni/SAPO-5M.



(a)

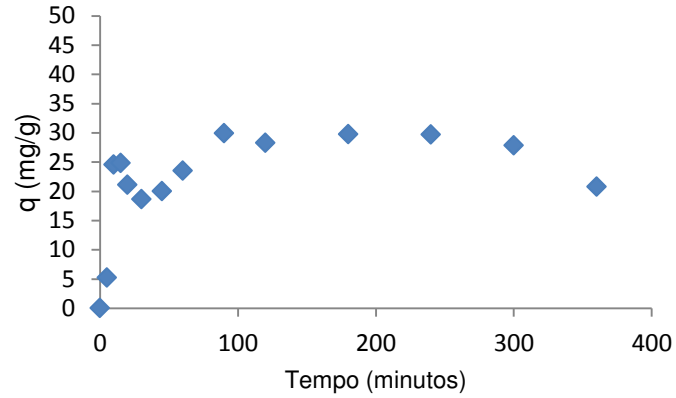


(b)

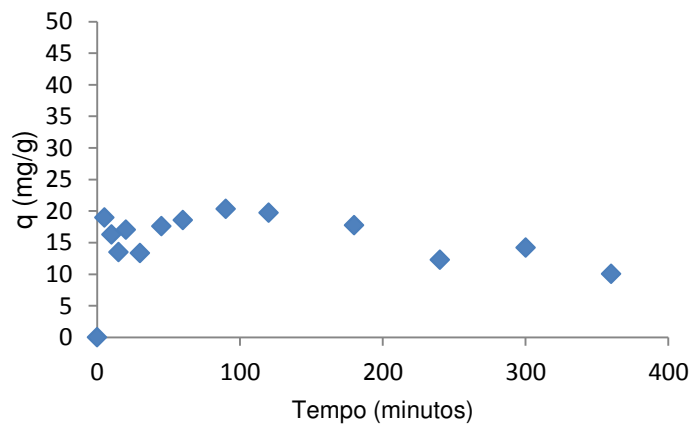
O efeito do tempo de contato dos adsorventes com 1% de Zn/SAPO-5M e 1%Ni/SAPO-5M para a adsorção de enxofre é mostrado nas Figuras 17a e 17b, utilizando solução com a concentração de enxofre inicial de tiofeno de 500 ppm. Esses números revelam que a adsorção de tiofeno é mais rápida no começo do processo, até 120 minutos. O equilíbrio de adsorção é alcançado nos dois adsorventes após 180 minutos. Pode-se observar que o adsorvente com NiO obteve uma capacidade de adsorção de aproximadamente 30 mg de S/g de adsorvente, o adsorvente com 1% ZnO, com a capacidade de adsorção de 28 mg de S/g de adsorvente, confirmando que esses adsorventes têm boa afinidade com o enxofre, ou seja, boa capacidade de adsorção do mesmo.

As Figuras 18 (a, b e c) apresentam a curva de evolução cinética de adsorção para os adsorventes (SAPO-5M) com diferentes teores dos óxidos metálicos Zn e Ni.

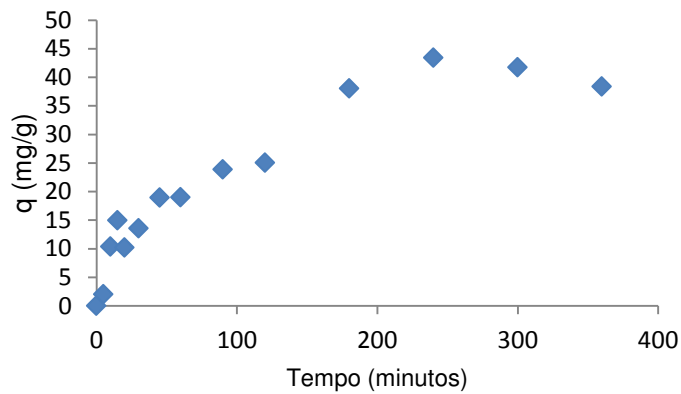
Figura 18 – Capacidade de adsorção de enxofre (mg de S por grama de adsorvente) (a) 0,75%Ni 0,25%Zn/SAPO-5M (b) 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5M (c) 0,25%Ni 0,75Zn/SAPO-5M.



(a)



(b)



(c)

A capacidade de adsorção, nas Figuras 18 (a, b e c), foram de aproximadamente, 29, 15 e 40 mg de enxofre por grama de adsorvente, respectivamente.

O material impregnado com zinco foi apontado como o que obteve melhores resultados. Isso se deve ao fato de que, provavelmente, esse óxido de metal se dispersou mais uniformemente sobre o suporte, fazendo com que obtivesse uma maior afinidade com o enxofre durante a cinética.

Subhan *et al.* (2012) sintetizaram adsorventes MMS com diferentes teores de óxido de Níquel (10, 20 e 30%) impregnados para a dessulfuração de adsorção (ADS) da gasolina modelo (iso-octano) com contaminantes diversos: Tiofeno, Benzotiofeno e Dibenzotiofeno ( $\approx 500$  ppm de S). Os resultados revelam que a capacidade de adsorção de enxofre sobre 20% de Ni/MMS foi a mais eficiente, o que indica que a configuração eletrônica do NiO, também, é fundamental para a remoção de compostos orgânicos de enxofre.

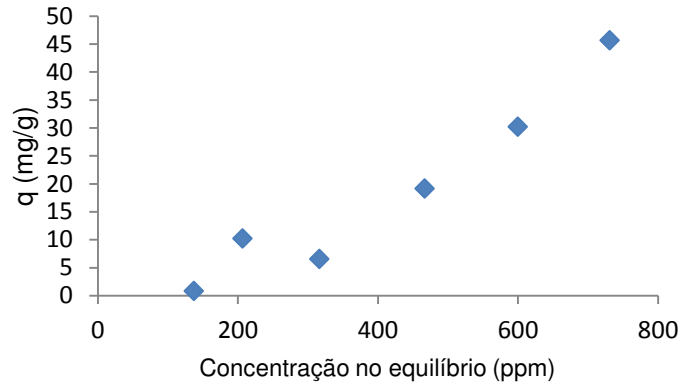
### 6.3 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE ENXOFRE

A isoterma de equilíbrio de adsorção é de fundamental importância na concepção de um processo de adsorção para remover o enxofre da gasolina. Traçando concentração da fase sólida em relação à concentração da fase líquida, no estado de equilíbrio, é possível descrever a isoterma de equilíbrio de adsorção.

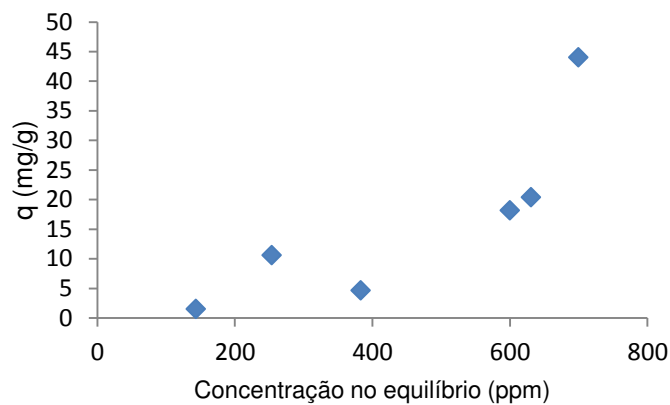
Foram obtidas as isotermas de adsorção apenas para o material que apresentou melhor desempenho na capacidade adsorptiva, tanto para o microporoso quanto para o mesoporoso. Pode-se observar que as melhores capacidades de adsorção na cinética foram para o 1%Zn/SAPO-5 com 67% de adsorção de enxofre e 0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5M, com 80,74%.

As isotermas de equilíbrio de adsorção para os adsorventes 1%Zn/SAPO-5 e 0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5M estão ilustradas na Figura 19.

Figura 19 – Isoterma de adsorção para a mistura modelo (heptano e tiofeno) dos adsorventes (a) 1%Zn/SAPO-5 e (b) 0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5M, à temperatura ambiente.



(a)



(b)

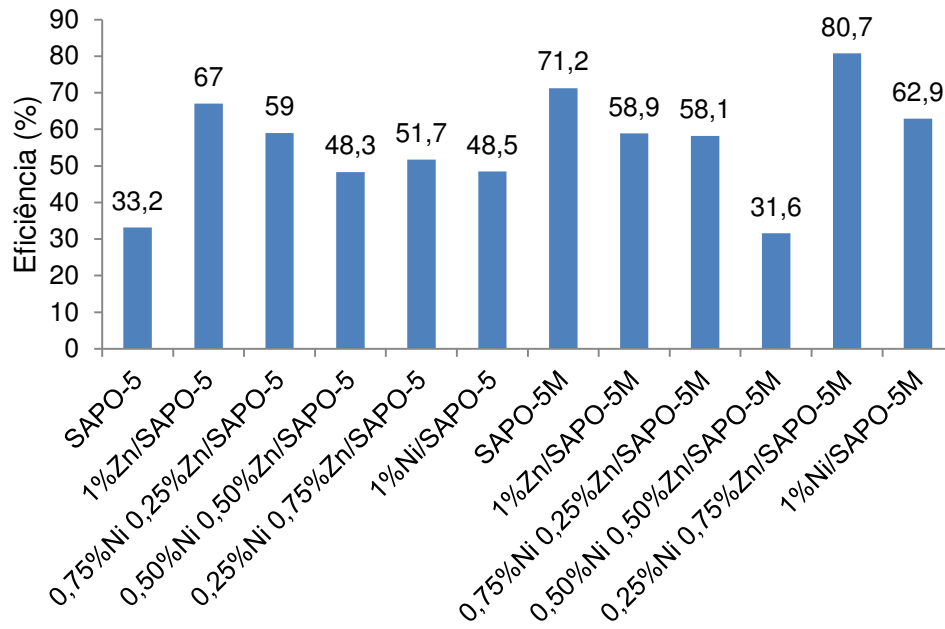
As duas isotermas têm comportamentos similares, ou seja, uma tendência que ao aumentar a concentração inicial, há, também, um aumento na concentração de equilíbrio e conseqüentemente aumenta a capacidade de adsorção para o enxofre, isso sem atingir a saturação máxima de equilíbrio.

A capacidade de adsorção do enxofre, nessas condições, situam-se na faixa 45 e 44 mg de S por grama de adsorventes para o 1%Zn/SAPO-5 e 0,25Ni 0,75%Zn/SAPO-5M, respectivamente.

Na Figura 20, são apresentadas as eficiências, em porcentagem, de todos os adsorventes e dos suportes. Essa eficiência foi obtida com relação às concentrações de equilíbrio a partir das curvas cinéticas e não da capacidade máxima adsorvida.



Figura 20 – Eficiência dos suportes e dos adsorventes para a adsorção de enxofre na mistura modelo.



Observa-se, na Figura 20, que a maioria dos materiais que obtiveram maiores eficiências foram os materiais mesoporosos e o que menos adsorveu foi com 0,50%Ni 0,50%Zn/SAPO-5 com 48,3% (microporoso).

## 7. CONCLUSÕES

A partir dos dados apresentados, verificou-se que:

- A síntese dos materiais foi realizada com total êxito. Formou-se a fase AFI pretendida, cristalina, livre de material amorfo. Com total remoção do direcionador, mostrando que a calcinação foi eficiente.
- A utilização do reagente TPOD gerou suportes com diâmetro de poros maiores (mesoporosos), ocasionando um aumento de área superficial o que tornou esse material interessante para a síntese dos adsorventes.
- Para os adsorventes SAPO-5 com a impregnação dos metais ocorreu uma desorganização estrutural. Porém, apresentou área superficial, volume de poro e diâmetro de poro dentro do esperado.
- As impregnações com os metais (níquel e zinco) foram satisfatórias, uma vez que os valores teóricos foram próximos dos experimentais.
- O adsorvente 1%Zn/SAPO-5 microporoso apresentou a melhor eficiência de 67%, na adsorção do enxofre na mistura modelo (tiofeno/heptano). Ao contrário do suporte SAPO-5 que apresentou menor eficiência, em torno de 33,2%, mostrando a importância da impregnação dos metais.
- Com a adição do reagente TPOD, o adsorvente 0,25%Ni 0,75%Zn/SAPO-5M foi o mais eficiente na remoção do enxofre. O estudo cinético revela uma capacidade de adsorção de 40 mg de S por grama de adsorvente. Isso se deve ao aumento na área e no diâmetro dos poros, fazendo com que mais moléculas sejam adsorvidas. Dessa forma, ficou comprovada a eficiência do reagente adicionado.
- Os adsorventes com maiores teores de zinco foram o que representaram maior eficiência na atenuação do enxofre na gasolina, com alta capacidade de adsorção.
- A capacidade de adsorção, nas condições propostas, situa-se na faixa de 44 mg por grama de adsorvente.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Pela importância do tema desenvolvido e pelas inovações nas pesquisas, sugerem-se abaixo linhas de pesquisas a serem desenvolvidas em novos trabalhos:

- Produzir SAPO-5 micro e mesoporosos na forma de pellets e testar a cinética de adsorção de compostos de enxofre em sistema do tipo leito fixo.
- Analisar a razão Si/Al determinada por RMN de  $^{29}\text{Si}$  a qual corresponde a razão da rede cristalina, bem como avaliar os adsorventes metálicos após o processo de cinética e equilíbrio.
- Utilizar outros contaminantes como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno na mistura modelo e verificar a influência desses contaminantes no processo de adsorção.
- Utilizar gasolina comercial como carga no processo de dessulfurização.
- Testar a regeneração dos adsorventes utilizados na cinética.
- Realizar a modelagem matemática do processo visando a verificação do ajuste entre os dados experimentais e calculados.

## 9. REFERÊNCIAS

ALI, M. F.; AL-MALKI, A.; EL-ALI, B.; MARTINIE, G.; SIDDIQUI, M. N. **Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques**. Fuel 85, 2006, p. 1354–1363.

ANP, **Pré-sal demanda US\$ 400 bilhões até 2020**, 2012<sub>a</sub>. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=60222&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1336566916350>, acesso 09 de maio 2012.

ANP, **Conheça as Regras de Implantação do Diesel S-50**, 2012<sub>b</sub>. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=59135&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1327970523533>, acesso 30 de jan 2012.

ARAÚJO, J. A.; SANTOS, F. K. G.; BARBOSA, C. M. B. M.; CARVALHO, M. W. N. C. **Síntese de Adsorventes do tipo Me/AIPO com estrutura VFI para a remoção de enxofre de uma mistura combustível**. III Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. PIBIC/CNPq/UFCG: 2006.

AREIA, F. **Uma nova refinaria em qualidade**, 2012. Disponível em: <http://www.energiahoje.com/brasilenergia/noticiario/2012/02/01/446295/uma-nova-refinaria-em-qualidade.html>, acesso em 08 de maio 2012.

ARAGÃO, D. C.; FARIAS, P. V. S.; FARIAS, M. V.; CORREIA, L. M.; CARVALHO, T. V.; VIEIRA, R. S. **Remoção de óleo diesel correntes petróleo por meio da utilização de esferas quitosana**. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Guarujá-SP, 2014.

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

BAEZA, P.; AGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. **Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia**. Catal Commun 9, 2008, p. 751–755.

BANDYOPADHYAY, M.; BANDYOPADHYAY, R.; TAWADA, S.; KUBOTA, Y.; SUGI, Y. **Catalytic performance of silicoaluminophosphate (SAPO) molecular sieves in the isopropylation of biphenyl**. Applied Catalysis A: General 225, 2002, p. 51–62.

BESTOUGEFF, M. **Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry**. Editora Elsevier, Amsterdam, 1967.

BOSCO, F. O desafio do diesel S-10. Revista Petro&Química. Edição 327, 2010.

CABRAL, R. P. B. **Síntese e Avaliação de NiMo/BETA e NiMo/SAPO-5 no Hidrocraqueamento do Cumeno com Piridina**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, 2008.

CARDOSO, C. Produção do pré-sal ultrapassa 500 mil barris por dia e bate novo recorde. 2012. Disponível em: <http://g1.globo.com/rio-de-janeiro/noticia/2014/07/producao-do-pre-sal-ultrapassa-500-mil-barris-por-dia-e-bate-novo-recorde.html>, acesso em 19 de julho 2014.

CARDOSO, D. Introdução à Catalise Heterogênea. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 1987.

CARVALHO, R. N.; VICENTINI, P. C.; SÁ, R. A. B.; VILLELA, A. C. S.; BOTERO, S. W. **A nova gasolina S50 e o proconve L6**. Petróleo Brasileiro S. A. – PETROBRAS, 2012.

CAVALCANTI JR., C. L. **Separação de misturas por Adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial**. Tese submetida ao Concurso Público para Professor Titular, Universidade Federal do Ceará. UFC, 1998.

CERUTTI, M. L. M. N. **Dessulfurização da gasolina por Adsorção em zeólitas “y” trocadas com Cobre**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química-UFSC. Florianópolis, 2007.

CHAKRABORTY, B.; PULIKOTTIL, A.C.; VISWANATHAN, B. **Physico-chemical and MAS NMR characterization of mesoporous SAPOs**. Applied Catalysis A: General 167, 1998, p. 173-181.

CHEN, J.; LI, J.; QI, R.; YE, H.; CHEN, C. **Pervaporation performance of crosslinked polydimethylsiloxane membranes for deep desulfurization of FCC gasoline I. Effect of different sulfur species**. Journal of Membrane Science 322, 2008, p. 113–121.

CHEUNG, O.; LIU, Q.; BACSIK, Z.; HEDIN, N. **Silicoaluminophosphates as CO<sub>2</sub> sorbents**. Microporous and Mesoporous Materials 156, 2012, p. 90–96.

CHOI, M.; SRIVASTAVA, R.; RYOO, R. **Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks**. Chem. Commun, 2006, p.4380–4382.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora da Universidade de São Paulo: Moderna. São Paulo: 1981.

CLARK, H. L. M. **Remoção de Fenilalanina por Adsorvente produzido a partir da Torta Prensada de Grãos defeituosos de Café**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG. Belo Horizonte, 2010.

COLOMBO, U. **Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry**. Ed. Elsevier, Amsterdam, 1967.

CUSSLER, E. L. **Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems**. 3<sup>a</sup> ed. Cambridge University Press, 2007.

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

DAI, W.; KONG, W.; WU, G.; LI, N.; LI, L.; GUAN, N. **Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over aluminophosphate and silico-aluminophosphate molecular sieves**. Catalysis Communications 12, 2011, p. 535–538.

DANILINA, N.; KRUMEICH, F.; BOKHOVEN, J. A. v. **Hierarchical SAPO-5 catalysts active in acid-catalyzed reactions**. Journal of Catalysis 272, 2010, p. 37–43.

DANILINA, N.; CASTELANELLI, S. A.; TROUSSARD, E.; BOKHOVEN, J. A. V. **Influence of synthesis parameters on the catalytic activity of hierarchical SAPO-5 in space-demanding alkylation reactions**. Catalysis Today 168, 2011, p. 80–85.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Series on Chemical Engineering. v. 2. Australia, 1998.

DROGUETT, S. E. **Elementos de Catalysis Heterogenea**. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington, 1983.

DUBOIS, D. R.; OBRZUT, D. L.; LIU, J.; THUNDIMADATHIL, J.; ADEKKANATTU, P. M.; GUIN, J. A.; PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M. S. **Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves**. Fuel Processing Technology 83, 2003, p. 203–218.

EPA. **Effects of Acid Rain - Human Health**, 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/acidrain/effects/health.html>>, acesso em 30 de jan 2012.

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 119, 2014, p. 278–285.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1989.

FLANIGEN, E. M.; LOK, B. M.; PATTON, R. L.; WILSON, S. T. **Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table**. Union Carbide Corporation, Tarrytown Technical Center, 1986, p. 104-112.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMO, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ªed. Rio de Janeiro, LTC: 2008.

FREIRE, J. T.; GUBULIN, J. C. **Tópicos especiais em sistemas particulados**. São Carlos: Editora São Carlos, UFSCar, 1991.

GARCIA, A. **Riqueza do petróleo sempre atraiu corrupção**. Publicado em 21/11/2011. Disponível em <http://www.independente.com.br/player.php?cod=18759>. Acesso em 28 de nov.2011.

GIANNETTO, G. P. **Zeolitas, Catacteristicas, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. Edit-Editorial Innovación Tecnológica, 1989.

GOMES, K. K. P. **Síntese e Caracterização de Aluminofosfato impregnado com Molibdênio/Zinco visando a Dessulfurização por Adsorção**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011.

GOUVEIA, F. **Tecnologia nacional para extrair petróleo e gás do pré-sal**, 2010. Disponível em: <http://www.dicyt.com/noticia/tecnologia-nacional-para-extrair-petroleo-e-gas-do-pre-sal>. Acesso em 20 de jan.2012.

GREGG, S. J.; Sing, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. New York: Academic Press, 1982.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria**. Ed. Giz, São Paulo, 2005.

IZA-SC – **IZA Structure Commission**. Disponível em: [http://topaz.ethz.ch/IZASC/Atlas\\_pdf/AFI.pdf](http://topaz.ethz.ch/IZASC/Atlas_pdf/AFI.pdf). Acesso em: 01 jun. 2010.

JAIMES, L.; BADILLO, M.; LASA, H. **FCC gasoline desulfurization using a ZSM-5 catalyst Interactive effects of sulfur containing species and gasoline components**. Fuel 90, 2011, p. 2016–2025.

KIM, J.; CHOI, M.; RYOO, R. **Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process**. Journal of Catalysis 269, 2010, p. 219–228.

KLADIS, C.; BHARGAVA, S. K.; AKOLEKAR, D. B. **Interaction of probe molecules with active sites on cobalt, copper and zinc-exchanged SAPO-18 solid acid catalysts**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 203, 2003, p. 193–202.

LAGOEIRO, L. E. **Espectrometria de energia dispersiva de raios X – EDS**. 2001. Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Geologia. Disponível em: <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>. Acesso em: 06 Abril. 2006.

LEITE, C. E. T.; CARVALHO, M. W. N. C.; Pereira, K. R. O. **Síntese e Caracterização de suportes catalíticos do tipo Silicoaluminofosfático**. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat. Campos do Jordão-SP, 2010.

LIN, L.; KONG, Y.; XIE, K.; LU, F.; LIU, R.; GUO, L.; SHAO, S.; YANG, J.; SHI, D.; ZHANG, Y. **Polyethylene glycol/polyurethane blend membranes for gasoline desulphurization by pervaporation technique**. Separation and Purification Technology 61, 2008, p. 293–300.

LIN, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, H.; LU, F. **Adsorption and solvent desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for sulfur removal and for fuel cell applications.** Journal of Colloid and Interface Science 360, 2011, p. 753–759.

LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M. **Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Another New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids.** J. Am. Chem. Soc. 106, 1984, p. 6092-6093.

MA, X.; SUN, L.; SONG, C. **A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications.** Catalysis Today 77, 2002, p. 107–116.

MA, X.; VELU, S.; KIM, J. H. SONG, C. **Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications.** Applied Catalysis B: Environmental 56, 2005, p. 137–147.

MACÊDO, M. I. N.; RAMALHO, K. T. D.; BARBOSA, C. M. B. M.; FILHO, N. M. L. **Remoção de Enxofre na Gasolina Através do Processo de Adsorção Utilizando Adsorventes Zeolíticos NiY,** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco: Recife, 2003.

MACINTOSH, A. R.; HUANG, Y. **Formation of and silicon incorporation in SAPO-5 synthesized via dry-gel conversion.** Microporous and Mesoporous Materials 182, 2013, p. 40–49.

MARTINS, A.C.; FERNANDEZ-FELISBINO, R.; RUOTOLO, L.A.M. **Ionothermal synthesis of aluminophosphates used for ion exchange: Influence of choline chloride/urea ratioMicroporous.** Microporous Meso-porous Mater 149, 2012, p. 55–59.

MARTENS, J. A.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A. **Catalytic Activity and Si, Al, P Ordering in Microporous Silicoaluminophosphates of the SAPO-5, SAPO-11, and SAPO-37 Type.** Journal of Catalysis 126, 1990, p. 299-305.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H.O. **Peneiras Moleculares.** Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, 2001.

MIGUEL, C. H. A.; BARBOSA, C. M. B. M. **Remoção de Benzotiofeno em Gasolina Modelo, por Adsorção, utilizando Óxidos Mistos.** XIX CONIC, III CONITI, VII JOIC. UFPE, 2011.

MINATTI, E. **O que é gasolina,** 2009. Disponível em: <<http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/gasolina.html>>, acesso em 02 de fevereiro de 2012.



MONTAZEROLGHAEM, M; RAHIMI, A.; SEYEDEYN-AZAD, F. **Equilibrium and kinetic modeling of adsorptive sulfur removal from gasoline by synthesized Ce–Y zeolite**. Applied Surface Science 257, 2010, p. 603–609.

MURTHY, K. V. V. S. B. S. R; KULKARNI, S. J.; MASTHAN, S. K. **Sorption properties of modified silicoaluminophosphate (SAPO)-5 and SAPO-11 molecular sieves**. Microporous and Mesoporous Materials 41, 2001, p. 201-209.

MUZIC, M.; BIONDA, K.; GOMZI, Z.; PODOLSKI, S.; TELEN, S. **Study of diesel fuel desulfurization by adsorption**. Chemical engineering research and design 88, 2010, p. 487-495.

NEVES, J. E. **Redução do teor de enxofre de gasolinas sintéticas através do processo de Adsorção utilizando Peneiras Mesoporosas MCM-41**. Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal de Campina Grande: 2003.

NOBREGA, P. S. B. **Avaliação de propriedades superficiais de catalisadores NiW suportados em SAPO-5 preparados por impregnação úmida**. Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal de Campina Grande: 2014.

OLIVEIRA, R. M. de. **Craqueamento Termocatalítico de Óleo de Girassol na presença da Peneira Molecular SAPO-5**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal-RN, 2010.

RABELLO, C. R. K. **Influência de compostos sulfurados e nitrogenados na Hidroisomerização**. Tese de Doutorado pela Universidade Federal do Rio de Janeiro: 2005.

RESOLUÇÃO ANP N°38. **Especificações da gasolina comercial destinada aos veículos automotores**. Disponível em <http://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=111745>, acesso em 20 ago de 2010.

Resolução CIMA N° 1. **Abastecimento adequado de combustíveis em todo o território Brasileiro**. Disponível em <http://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=251792>, acesso em 07 dez de 2013.

RODRIGUES, A.K.O.; RAMOS, J.E.T.; CAVALCANTE JR, C. L.; CASTELLÓN, E. R.; AZEVEDO, D.C.S. **Pd-loaded mesoporous silica as a robust adsorbent in adsorption/desorption desulfurization cycles**. Fuel 126, 2014, p.96–103.

ROLDÁN, R.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.; SANKAR, G.; ROMERO-SALGUERO, F. J.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C. **Influence of pH and Si content on Si incorporation in SAPO-5 and their catalytic activity for isomerisation of n-heptane over Pt loaded catalysts**. Microporous and Mesoporous Materials 99, 2007, p. 288–298.

ROQUEROL, F.; ROUQUEROL, J. SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS and Université de Provence. France, 1999.

ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P.; ROUQUEROL, F. **Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?** *Studies in Surface Science and Catalysis* 160, 2007, p. 49-56.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M.; EIC, M.; RICHARD, E. **Diffusion of Aromatics hydrocarbons in silicate zeolites,** v.11, 1990.

RUTHVEN, D. M.; **Encyclopedia of Separation Technology,** 1, Kirk-Othmer Encyclopedia, 1st Ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.

SANTOS, F. K. G. dos. **Remoção de enxofre na mistura ciclohexenopropanotiol através de processos de adsorção sobre AIPO e MeAPOs.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. **Biosorption processes for heavy metal removal.** In: LOVLEY, Derek R. *Environmental microbe-metal interactions.* Washington: ASM, 2000, p. 329-362.

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

SEELAN, S.; SINHA, A.K. **Crystallization and characterization of high silica silicoaluminophosphate SAPO-5.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 215, 2004, p. 149–152.

SILVA, G. A. de. **Remoção de ácidos naftênicos por Adsorção utilizando peneiras moleculares do tipo MCM-41.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE: 2007.

SILVA, R. A. **Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41 Modificadas com Boro e Gálio e sua Aplicação na Ciclização de (+) – Citronelal.** Dissertação (Mestrado). Instituto de Química- Universidade de Brasília, 2011.

SING, K. S. W. **Reporting Physisorption data for gas/solid systems.** *Ind. Engineering Foundation Conference,* New York: Foundation Engineering, 1984, p.567-583.

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

SONG, H.; WAN, X.; DAI, M.; ZHANG, J.; LI, F.; SONG, H. **Deep desulfurization of model gasoline by selective adsorption over Cu–Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite.** *Fuel Processing Technology* 116, 2013, p. 52–62.

SOUZA, M. J. B. de. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia

Química/Programa de Recursos Humanos nº 14 da Agência Nacional do Petróleo – UFRN. Rio Grande do Norte: Natal, 2005.

SPEIGHT, J.G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4 th ed. London: E. Taylor & Francis Group, 2006.

SUBHAN, F.; LIU, B. S.; ZHANG, W. S; WANG, W. S. **Production of ultra-low-sulfur gasoline: An equilibrium and kinetic analysis on adsorption of sulfur compounds over Ni/MMS sorbents**. Journal of Hazardous Materials 239– 240, 2012, p. 370– 380.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Elsevier Science Publishers B. V., 1990.

TANG, B.; LU, X. H.; ZHOU, D.; TIAN, P.; NIU, Z. H.; ZHANG, J. L.; CHEN, X.; XIA, Q. H. **Co<sup>2+</sup>-exchanged SAPO-5 and SAPO-34 as efficient heterogeneous catalysts for aerobic epoxidation of alkenes**. Catalysis Communications 31, 2013, p. 42–47.

TANG, K.; SONG, L.; DUAN, L.; LI, X.; GUI, J.; SUN, Z. **Deep desulfurization by selective adsorption on a heteroatoms zeolite prepared by secondary synthesis**. Fuel processing technology 89, 2008, p. 1-6.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Ed. Interciência. Rio de Janeiro, 2001.

THOMSON, R.; MONTES, C.; DAVIS, M. E.; WOLF, E. E. **Hydrocarbon Synthesis from CO Hydrogenation over Pd Supported on SAPO Molecular Sieves**. Journal of Catalysis 124, 1990, p. 401-415.

THORNTON, D. P. **Energy Technology Handbook**. Ed. McGraw-Hill, New York, 1977, p. 3–12.

TRINDADE, L.V. da. **Redução do teor de enxofre na gasolina comercializada no Brasil** (2013). Disponível em: <<http://www.intertox.com.br/index.php/toxicologia-em-manchete/559-reducao-do-teor-de-enxofre-na-gasolina-comercializada-no-brasil>>, acesso em 20 de maio de 2014.

URBINA, M. M.; CARDOSO, D.; PARIENTE, J. P.; SASTRE, E.; BLASCO, T.; FORNÉS, V. **Characterization and Catalytic Evaluation of SAPO-5 Synthesized in Aqueous and Two-Liquid Phase Medium in Presence of a Cationic Surfactant**. Journal of catalysis 173, 1999, p. 501–510.

URBINA, M. M. **Síntese do Silico-Alumino-Fosfato SAPO-5 em Meio Aquoso e Bifásico, sua Caracterização e Avaliação Catalítica**. Tese de Doutorado – Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos, 1997.

UTCHARIJAJIT, K.; WONGKASEMJIT, S. **Effect of synthesis parameters on mesoporous SAPO-5 with AFI-type formation via microwave radiation using alumatrane and silatrane precursors**. Microporous and Mesoporous Materials 135, 2010, p. 116–123.

TEIXEIRA, A. L.; MARTINS, G.A.V.; CLARA, H.C.M.; NICHOLLAS, S.C.; MATOS, C.L. **Síntese e caracterização de material micro-mesoestruturado a partir de precursores microporosos**. 53<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Química, 2013.

VARELA-GANDÍA, F.J.; BERENQUER-MURCIAA, Á.; LOZANO-CASTELLÓA, D.; CAZORLA-AMORÓSA, D.; SELICK, D.R.; TAYLOR, S.H. **Total oxidation of naphthalene using palladium nanoparticles supported on BETA, ZSM-5, SAPO-5 and alumina powders**. Applied Catalysis B: Environmental 129, 2013, p. 98–105.

VELU, S. MA, X.; SONG, C. **Zeolite-based adsorbents for desulfurization of jet fuel by selective adsorption**. Fuel Chemistry Division Preprints, 2002, p. 447-448.

WANG, H.; FANG, D.; CHUANG, K. T. **A sulfur removal and disposal process through H<sub>2</sub>S adsorption and regeneration: Ammonia leaching regeneration**. Process Safety and Environment Protection 86, 2008, p. 296-302.

WANG, H.; WANG, M.; CHUANG, K. T. **A sulfur removal and disposal process through H<sub>2</sub>S adsorption and regeneration: Breakthrough behavior investigation**. Process Safety and Environmental Protection 89, 2011, p. 53-60.

WANG, Y.; LATZ, J.; DAHL, R.; PASEL, J.; PETERS, R. **Liquid phase desulfurization of jet fuel by a combined pervaporation and adsorption process**. Fuel Processing Technology 90, 2009, p. 458–464.

WEI, Y.; ZHANG, D.; XU, L.; CHANG, F.; HE, Y.; MENG, S.; SU, B.; LIU, Z. **Synthesis, characterization and catalytic performance of metal-incorporated SAPO-34 for chloromethane transformation to light olefins**. Catalysis Today 131, 2008, p. 262–269.

WILSON, S. T.; LOK, B. M.; FLANIGEN, E. M. **Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table**. Union Carbide Corporation, 1982, p. 103-112.

ZHANG, K.; LIU, Y.; TIAN, S.; ZHAO, E.; ZHANG, J.; LIU, C. **Preparation of bifunctional NiPb/ZnO-diatomite-ZSM-5 catalyst and its reactive adsorption desulfurization coupling aromatization performance in FCC gasoline upgrading process**. Fuel 104, 2013, p. 201–207.

ZHAO, X.S.; LU, G.Q.; WHITTAKER, A.K.; DRENNAN, J.; XU, H. **Influence of synthesis parameters on the formation of mesoporous SAPOs**. Microporous and Mesoporous Materials 55, 2002, p. 51–62.

ZHAO, X., WANG, H., KANG, C., SUN, Z., LI, G., WANG, X. **Ionothermal synthesis of mesoporous SAPO-5 molecular sieves by microwave heating and using eutectic solvent as structure-directing agent**. Microporous and Mesoporous Materials 151, 2012, p. 501–505.

ZHOU, D.; LUO X. B.; ZHANG, H. L.; DONG, C.; XIA, Q. H.; LIU, Z. M.; DENG, F. **Synthesis and characterization of organic-functionalized molecular sieves Ph-**

**SAPO-5 and Ph-SAPO-11.** Microporous and Mesoporous Materials 121, 2009, p. 194–199.

ZOLA, R. S. **Estudo de Adsorção-Dessorção: Equação Cinética e Efeito Memória.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 2007.