



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

**REMOÇÃO DE ENXOFRE EM CARGAS ORGÂNICAS UTILIZANDO ZEÓLITA
BETA IMPREGNADA COM METAIS DE TRANSIÇÃO(Zn E Ni)**

CLEIDE ALMEIDA MELO

CAMPINA GRANDE – PB

2005

**REMOÇÃO DE ENXOFRE EM CARGAS ORGÂNICAS UTILIZANDO ZEÓLITA
BETA IMPREGNADA COM METAIS DE TRANSIÇÃO(Zn E Ni)**

CLEIDE ALMEIDA MELO

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da
Universidade Federal de Campina
Grande, em cumprimento às
exigências para obtenção do Grau
de Mestre.

Orientadoras: Odelsia Leonor Sánchez de Alsina (DEQ/UFCG)

Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (DEQ/UFPE)

Campina Grande – PB

Junho de 2005



M528r Melo, Cleide Almeida.
Remoção de enxofre em cargas orgânicas utilizando zeólita beta impregnada com metais de transição (Zn e Ni) / Cleide Almeida Melo. - Campina Grande, 2005.
103 f.

Dissertação (Mestrado em Informática) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2005.
"Orientação : Profa. Dra. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, Profa. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa".
Referências.

1. Adsorção - Processo. 2. Enxofre - Remoção. 3. Gasolina. 4. Zeólita Beta. 5. Dissertação - Informática. I. Alsina, Odelsia Leonor Sánchez de. II. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

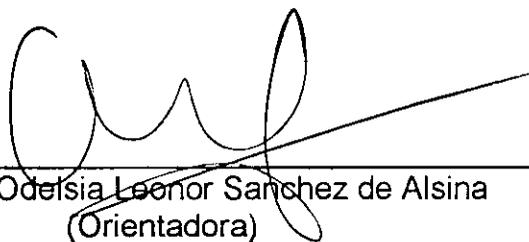
CDU 66.081.3(043)

REMOÇÃO DE ENXOFRE EM CARGAS ORGÂNICAS UTILIZANDO ZEÓLITA
BETA IMPREGNADA COM METAIS DE TRANSIÇÃO(Zn E Ni)

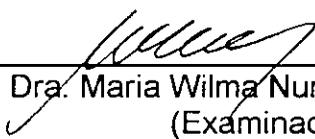
CLEIDE ALMEIDA MELO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 20 / 06 / 2005

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina
(Orientadora)



Prof.^a. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho
(Examinadora)



Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva
(Examinador)

CAMPINA GRANDE - PB
Junho de 2005

DEDICATÓRIA

A minha mãe Maria José, ao meu pai João e aos meus irmãos e irmãs, por me apoiarem em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradecer não me parece ser a forma mais generosa de manifestar a minha gratidão, apesar de gratidão ser um sentimento que temos pelas pessoas com as quais temos respeito e carinho, mas como disse um sábio ensinamento "Recordar o bem recebido é fazer-se merecedor de tudo quanto amanhã possa ser-lhe brindado".

Inicialmente agradeço a Deus, minha primeira estrutura, que em todos os momentos da minha vida me mostra um caminho de luz.

À minha família, especialmente meus pais João e Maria José e meus irmãos Lêda, Conceição, Cássia, Claudemir, Cláudio e Claudson, pela compreensão, apoio e incentivo que sempre me deram, sem vocês com certeza eu não seria quem sou.

Às professoras Maria Wilma N. C. Carvalho, Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa e Odelsia Leonor Sánchez de Alsina pela orientação, compreensão e, acima de tudo, por acreditar que nas circunstâncias em que me encontrei tudo daria certo.

À Marina, Mary Roberta e Ramiro, pela amizade, carinho e apoio em momentos difíceis.

A Lysandreyra, Suênia, Janaina, Roseany e Djalena pela amizade e incessante disposição e boa vontade de me ajudar.

A Nelson, Luciano, Felipe e Jean, alunos da UFPE, pela disposição e boa vontade na árdua realização da parte experimental.

Ao Professor Nagel Alves, pela valiosa disponibilidade e contribuição durante toda fase de modelagem.

Ao Professor Romildo Brito, pela disponibilidade na fase de modelagem.

Ao Professor Flávio Honorato pela atenção e leitura precisa desse trabalho.

Aos professores que contribuíram para minha formação, Ramdayal Swanarkar, Vimário Simões, Líbia, Vicemário Simões, Shiva Prasad, Laércio, Severino e Jailson.

Ao professor Luiz Gonzaga, Coordenador da Pós-Graduação em Engenharia Química.

À Maricé, pela dedicação ao trabalho e boa vontade com que trata as pessoas.

Aos amigos de outros laboratórios, que nos cederam equipamentos, não permitindo que a pesquisa fosse interrompida.

A todos os amigos, que felizmente são muitos, tantos que não caberiam nesta seção do trabalho, em que destaco, sem ordem de relevância, pelo companheirismo, união e/ou contribuição para realização dessa etapa, Isabel, Isabelly, Klebson, Renata, Rucilana, Jailson, Cláudia, Alfredina, Jackeline Aleixo, Jaqueline, Lívia, Elói, Ranieri, Kássie, Bráulio e Aécio.

Aos funcionários do Laboratório de Engenharia Química.

À Universidade Federal de Campina Grande, pela oportunidade de subir mais um degrau dessa grande escada.

Ao CNPq pelo apoio a pesquisa e incentivo financeiro.

Finalmente, agradeço a todos que, de alguma forma, colaboraram para a conclusão desse trabalho. Meu sincero obrigada!

**“A mente que se abre a uma nova idéia jamais
voltará ao seu tamanho original”**

Albert Einstein

RESUMO

A presença de compostos de enxofre em frações de petróleo é altamente indesejável, pois resultam em corrosão e poluição ambiental. As tecnologias convencionais (hidrotratamentos) utilizadas atualmente para este fim envolvem custos altos, instalações complexas e uso de catalisadores "sofisticados". Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Neste trabalho foi utilizada a zeólita Beta, como adsorvente, impregnada com 0,25; 0,5; 5,0; 7,0% de zinco e 1,5% de níquel com a finalidade de remover o enxofre da gasolina. A zeólita Beta foi sintetizada e caracterizada através de DRX, MEV e ATG. Após a síntese, esse material foi impregnado com zinco e níquel e em seguida realizado os testes cinéticos e a modelagem para o cálculo do coeficiente de difusão nos microporos. Os resultados mostraram que adsorvente ZnBeta-5% adsorve significativamente o propanotiol da gasolina sintética constatando assim, que esse adsorvente é bastante promissor no processo de adsorção de enxofre da gasolina. O modelo cinético proposto mostrou-se satisfatório nas condições utilizadas

PALAVRAS-CHAVE: Gasolina, Enxofre, Adsorção, Zeólita, Zinco, Níquel

ABSTRACT

The presence of sulfur compounds in petroleum fractions is highly undesirable since they result in corrosion and environmental pollution. The conventional hydrotreating technologies used at present for this purpose involve high costs, complex facilities and uses sophisticated catalysts. Recently, proposals have appeared for the additional removal of sulfur contents in the gasoline through the processes of adsorption. In this work the zeolite Beta was used as adsorbent, impregnated with 0,25; 0,5; 5,0; 7,0% % of zinc and 1,5 % of nickel with the purpose of removing the sulfur of the gasoline. The zeolite Beta was synthesized and characterized through DRX, SEM and TGA. After the synthesis that material was impregnated with zinc and nickel and accomplished the kinetic tests and modeling to coefficient of diffusion in the microporous for the kinetics of adsorption. The results showed that adsorbent NiBeta-5% adsorb significantly the mercaptan of the synthetic gasoline verifying like this, that that adsorbent is quite promising in the process of adsorption of sulfur of the gasoline. The proposed kinetics model predicts with good agreement in the operational range used in this work.

KEYWORDS: Gasoline, Sulfur, Adsorption, Zeolite, Zinc, Nickel

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	xiv
CAPITULO I	1
1. Introdução	1
CAPITULO II	4
2. Objetivos	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos Específicos	4
CAPITULO III	5
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1 Combustíveis Automotivos e o Problema Ambiental	5
3.2 Gasolina	8
3.3 Enxofre	12
3.4 Processo de Dessulfurização	13
3.4.1 Hidrotratamento	15
3.4.2 Extração Cáustica	17
3.4.3 Dessulfurização Adsorativa	18
3.5 Zeólita	27
3.5.1 Histórico	27
3.5.2 Definição	28
3.5.3 Estrutura	29

3.5.4 Características Gerais	31
3.5.5 Aplicações	32
3.6 Zeólita Beta	33
3.6.1 Estrutura	34
3.6.2 Acidez	36
3.6.3 Estabilidade	39
3.6.4 Síntese	39
3.7 Adsorção	41
3.7.1 Tipos de Adsorção	42
3.7.2 Adsorventes	42
3.7.3 Isotermas de Adsorção	43
3.7.3.1 Lei de Henry	44
3.7.3.2 Isoterma de Langmuir	44
3.7.3.3 Isoterma de Freundlich	46
3.7.3.4 Isoterma de Langmuir- Freundlich	47
3.7.3.5 Isoterma de B.E.T (Brunauer, Emmett e Teller)	47
3.8 Cinética de Adsorção	50
3.9 Modelo para a Cinética de Adsorção	51
3.10 Técnicas de Caracterização	53
3.10.1 Difração de Raios X	53
3.10.2 Análise Química por Espectrofotometria de Absorção Atômica	55
3.10.3 Análise Térmica (ATG e ATD)	55
3.10.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	57

3.10.5 Adsorção de Nitrogênio por BET	58
CAPÍTULO IV	60
4. Materiais e Metodologia Experimental	60
4.1 Materiais e Equipamentos	60
4.2 Síntese da zeólita Beta	61
4.3 Determinação do Volume Poroso da Beta	64
4.4 Impregnação da Zeólita Beta	65
4.5 Troca Iônica da Zeólita Beta	66
4.6 Técnicas de Caracterizações	66
4.6.1 Difração de Raios-X	67
4.6.2 Espectrometria de Absorção Atômica	67
4.6.3 Análise Termogravimétrica	68
4.6.4 Área Superficial -BET	68
4.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV	68
4.7 Preparação da Solução (gasolina sintética)	69
4.8 Estudo Cinético de Adsorção	69
4.9 Modelagem para o Cálculo do Coeficiente de Difusão	71
CAPÍTULO V	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1 Caracterizações	72
5.1.1 Difração de Raio X	72
5.1.2 Espectrofobia de Absorção Atômica	73
5.1.3 Análise Termogravimétrica	74
5.1.4 Area Superficial- BET	75

	x
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	76
5.2 Volume Poroso	77
5.3 Estudo Cinético da Beta Impregnada	77
5.4 Estudo Cinético com a Beta Trocada	78
5.5 Modelagem para o Cálculo do Coeficiente de Difusão	84
CAPÍTULO VI	90
6. Conclusões	90
6.1 Sugestões para Pesquisas Futuras	92
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Tendência mundial quanto ao teor de enxofre (DAUZACKER; PALOMBO, 2003).	7
Tabela 2.	Típicos compostos sulfurados e correspondentes correntes de refino para os combustíveis (SONG, 2003).	10
Tabela 3.	Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros (GIANNETTO, 1990).	31
Tabela 4.	Características gerais das zeólitas (GIANNETTO, 1990).	31
Tabela 5.	Regiões de temperatura e perda de massa por análise térmica com fluxo de ar na zeólita Beta	57
Tabela 6.	BET dos adsorventes impregnados com zinco e níquel	75
Tabela 7.	BET do Adsorvente Trocado com Zinco	76
Tabela 8.	Coefficiente de difusão dos adsorventes (Beta, Beta 0,25%Zn, Beta 0,5%Zn , Beta 5,0 %Zn, Beta 7,0%Zn, Beta 1,5%Ni).	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do tipo de processo para remoção de enxofre (NEVES, 2003).	14
Figura 2.	Processo proposto para dessulfurização profunda baseado na adsorção seletiva a temperatura ambiente (SARS) e hidrodessulfurização de frações concentradas de enxofre (HDSCS) (MA et al., 2002).	22
Figura 3.	Sistema de poros da zeólita Beta.	35
Figura 4.	Difratograma de Raios-X da Zeólita Beta (CARVALHO, 1996)	36
Figura 5.	Obtenção de uma zeólita na forma ácida (WHAN, 1985).	38
Figura 6.	Tipos de isotemas de adsorção de B.E.T	49
Figura 7.	Digrama esquemático do pellet adsorvente mostrando as três principais resistências para transferência de massa (RUTHVEN,1984).	50
Figura 8.	Difração de Raios X por um crystal (VIEIRA, 1996)	54
Figura 9.	Autoclaves e cubetas empregadas na síntese	63
Figura 10.	Zeólita Beta sódica preparada	64
Figura 11.	Sistema utilizado no estudo cinético de remoção de enxofre.	70
Figura 12.	Cromatógrafo CG Varian	70
Figura 13.	DRX da zeólita Beta sódica	72
Figura 14.	ATG da Zeólita Beta Sódica	74
Figura 15.	MEV da zeólita Beta	76
Figura 16.	Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando Beta	78
Figura 17.	Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando ZnBeta0,25%	78
Figura 18.	Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando ZnBeta0,5%	79
Figura 19.	Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando ZnBeta5%	79
Figura 20.	Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando NiBeta7%.	80
Figura 21.	Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando NiBeta 1,5	80
Figura 22.	Cinética da Adsorção de Propanotiol de todos adsorventes	82

- Figura 23.** Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando ZnBeta5,0% trocada e ZnBeta5,0% impregnada 83
- Figura 24.** Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Adsorvente Beta 87
- Figura 25.** Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Adsorvente ZnBeta 0,25% 87
- Figura 26.** Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Zeólita ZnBeta 0, 5% 88
- Figura 27.** Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Zeólita ZnBeta 5,0% 88
- Figura 28.** Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Zeólita ZnBeta 7,5% 89
- Figura 29.** Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Zeólita NiBeta 1,5% 89

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

SIGLAS

EPA	"Environmental Protection Agency"
HDS	Hidrodessulfurização
ANP	Agência Nacional de Petróleo
FCC	Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado
DBT	Dibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
DNC	Departamento Nacional de Combustíveis
IAD	Índice Antidetonante
HDN	Hidrodesnitrogenação
ADS	Adsorção
SARS	"Selective Adsorption for Removing Sulfur"
HDSCS	"Hydrodesulfurization of the Concentrated Sulfur Fraction"
TPD	"Temperature programmed desorption"
LPIE	Troca Iônica em Fase Líquida
VPIE	Troca Iônica em Fase Vapor
SSIE	Troca Iônica em Estado Sólido
TEA	Tetraetilamônio
DRX	Difração de Raios X
ATG	Análise Termogravimétrica
B.E.T	Brunauer, Emmett e Teller

SÍMBOLOS

M	Cátion que balanceia a carga negativa
n	Valência do cátion
(x+y)	número total de tetraedros por cela unitária
w	número de moléculas de água
q	Capacidade de adsorção no equilíbrio

q_0	Capacidade de adsorção em equilíbrio com c_0
q_e	Capacidade máxima de adsorção no equilíbrio
q_m	Capacidade de adsorção da monocamada
K_{eq}	Constante de equilíbrio
C_e	Concentração no equilíbrio
P	Pressão do sistema
P_s	Pressão de saturação
T_a	Temperatura da amostra
T_r	Temperatura de Referência
n	Constante experimental
C_0	Concentração inicial da solução
λ_n	Raízes diferentes de zero
Λ	Fração de sorbato adsorvido no equilíbrio
D	Coefficiente de difusão
m_t	Massa do propanotiol no adsorvente após o tempo t
m_e	Massa do propanotiol no adsorvente no equilíbrio

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A qualidade do ar sempre foi uma preocupação da população e autoridades. No entanto, até cerca de poucos anos, a ausência de uma legislação precisa quanto aos limites de emissão de poluentes e clara em relação à punição de infratores, aliado ao pouco desenvolvimento de técnicas de monitoramento, levaram a quadros alarmantes de poluição em algumas cidades (RAMOS et al., 2004).

Com a destilação ineficiente do petróleo, algumas impurezas como o enxofre ou nitrogênio (que acompanham as cargas) pode se fazer presentes na gasolina em baixas concentrações. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos como o dióxido de enxofre (SO_2) e o trióxido de enxofre (SO_3) (SNYDER, 1995).

Aparentemente, a redução de enxofre na gasolina se apresenta como a melhor opção para se obter um ar mais limpo (PROCONVE, 2000). Os processos tradicionais de remoção de compostos sulfurosos utilizam hidrotreatamentos, o que implica em grandes investimentos em instalações, para não mencionar o processo em si, que utiliza altas pressões e hidrogênio, além de catalisadores "sofisticados" de cobalto e molibdênio (IRVINE, 1999). Além disso, este processo apresenta outro inconveniente, pois quanto mais pesada for a carga a ser tratada, maior a concentração de enxofre a ser removido, e, portanto, mais adversa será a condição do processo e maior a

saturação de olefinas (o que não é de interesse das refinarias, pois estas contribuem para o aumento da octanagem) (SHOREY et al., 1999).

Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Tais processos são mais simples e partem do princípio de que adsorventes específicos, como as zeólitas, são capazes de seletivamente capturar compostos como tióis (mercaptanas), tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização.

A aplicação das zeólitas na indústria do controle ambiental está tomando-se cada vez mais importante, sobretudo devido ao maior conhecimento de suas propriedades e características. Por ser um material poroso as zeólitas possuem uma grande área superficial oferecendo ao processo de adsorção uma elevada área de transferência de massa (LIMA et al., 2003).

Durante anos, a zeólita Beta vem sendo a única zeólita conhecida que contém um sistema tridimensional de canais de poros grandes, circunscrito por anéis de 12 tetraedros, que pode ser sintetizada diretamente com uma relação Si/Al consideravelmente alta. Suas características de elevada acidez, estabilidade térmica, hidrotérmica e facilidade de difusão de moléculas relativamente grandes, através de seus canais, fizeram desta zeólita um material muito interessante do ponto de vista catalítico (WADLINGER et al. , 1975).

Por outro lado o zinco apresenta uma grande afinidade pelo enxofre. Este metal possuindo configuração eletrônica d^{10} pode através de orbitais

externos, formar ligações com enxofre formando compostos complexos (LIMA et al., 2003).

Este trabalho visa à preparação de material adsorvente, Zeólita Beta, para a remoção de enxofre em combustíveis, seletivamente. Serão preparados adsorventes contendo zinco e níquel. A eficiência desse material no processo de adsorção será avaliada usando-se um mistura de ciclohexeno/propanotiol , que simula a impureza de enxofre de cargas orgânicas.

CAPÍTULO II

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e avaliar um material adsorvente que seja eficiente na remoção de enxofre de cargas orgânicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar materiais adsorventes:
 - Sintetizar a zeólita Beta
 - Impregnar a zeólita Beta com zinco e níquel
- Caracterizar os materiais adsorventes quanto às propriedades morfológicas e estruturais, através de:
 - Difração de Raios-X (DRX)
 - Área Superficial – BET
 - Composição Química
 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
- Avaliar a eficiência dos materiais adsorventes através de:
 - Estudo Cinético, através de ensaio de batelada com reator em escala de laboratório.
- Modelar a cinética para o cálculo do coeficiente de difusão.

CAPÍTULO III

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Combustíveis Automotivos e o Problema Ambiental

A ausência de uma legislação precisa quanto aos limites de emissão e clara em relação à punição de infratores, até cerca de poucos anos, aliado ao pouco desenvolvimento de técnicas de monitoramento, levaram a quadros alarmantes de poluição em algumas cidades (RAMOS et al., 2004). Preocupados com esses dados alarmantes, os órgãos ambientais têm alterado as regulamentações dos combustíveis automotivos e das emissões nas próprias refinarias.

Os impactos da poluição forçaram as refinarias a reduzir consideravelmente o conteúdo de enxofre nos combustíveis (SOUZA et al., 2004). Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis representam uma importante fonte de emissão de óxidos de enxofre e material particulado na atmosfera (ZANNIKOS et al., 1995).

A emissão de gases tóxicos e derivados de hidrocarbonetos provocada pela indústria e por veículos é a maior fonte de poluição atmosférica. Durante o processo de combustão o enxofre, impureza presente no petróleo, origina óxidos que a partir da reação com H_2S , formam o H_2SO_4 , nocivo às partes metálicas de equipamentos podendo levar a altas taxas de corrosão e provocam a formação de chuva ácida afetando as plantas e as águas, além de prejudicar a saúde humana (DENOME et al., 1993).

Com a preocupação contínua em cima da poluição automotiva do ar estão sendo requeridos esforços adicionais para se reduzir os níveis de enxofre em combustíveis automotivos. Na década de 90, foi realizado um estudo nos Estados Unidos para a criação de legislação e regulamentos que pudessem estabelecer metas através de programas, para redução do nível de poluição (COORDINATING RESEARCH COUNCIL, 1993).

Com a nova regulamentação da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EUA EPA para reduzir o enxofre da gasolina de no máximo 350 a 50 ppm antes de 2006, e do diesel de 500ppm a 15 ppm até junho 2006, refinarias estão enfrentando desafios, principalmente para conhecer a especificação da quantidade de enxofre nos combustíveis (SONG, 2003).

Na China, a gasolina contém aproximadamente 330 ppm de enxofre e foi calculada pela EPA que o nível de enxofre na gasolina terá que ter menos que 50ppm até 2010 (ZHANG et al., 2005).

Reduzir a poluição é uma das principais preocupações da maioria dos países. A vasta legislação que tem sido publicada visando essa redução mostra que não é uma tarefa fácil, pois exige ações internacionais concentradas (lembrando que a poluição não conhece fronteira), grandes investimentos e a intervenção ativa de todos os cidadãos, em geral, e das empresas, em particular. É evidente que não se pode fechar as fábricas e mandar parar os automóveis e os aviões.

A tendência mundial quanto à emissão de compostos sulfurados pode ser resumido na Tabela 1.

Tabela 1. Tendência Mundial quanto ao Teor de Enxofre (DAUZACKER & PALOMBO, 2003).

Local	Enxofre (ppm)	Ano
U.S.A	30	2006
Califórnia	15	2002
Canadá	80	2005
	15	2007
União Européia	50	2005
	10	2009
Japão	30-50	2005
	10	2008
Austrália	30	2008

No Brasil a Agência Nacional de Petróleo – ANP (que fiscaliza a qualidade dos combustíveis) lançou para consulta pública uma proposta de especificações para atender aos futuros limites de emissões do CONAMA. Para a gasolina há indicativos de mudança de especificações em 01/01/2007 e em 01/2009. A proposta da ANP para a especificação de 2007 já contém valores para as propriedades mais discutidas da especificação e encontra-se ainda em fase de negociação com os agentes de mercado. No entanto, para 2009, foi apenas sugerida a concentração de enxofre de 50ppm (DAUZACKER & PALOMBO, 2003).

A diminuição da poluição tem de passar por um conjunto muito vasto de medidas, como por exemplo: a) Instalação nas fábricas de dispositivos (catalisadores) que retenham os fumos e os gases, podendo estes ser até reutilizados como fontes energéticas. De acordo com o princípio de que "deve pagar quem polui", esta medida já tem carácter obrigatório em vários países industrializados, relativamente a muitas indústrias; b) Utilização de tecnologias alternativas, ou seja, de tecnologias diferentes que reduzam o consumo de energia, tomem a indústria menos poluidora (tecnologias limpas) e valorizem os resíduos; c) Aplicação de catalisadores nos automóveis novos, de modo a diminuir o máximo de emissão de fumos e gases e a redução da quantidade de chumbo e enxofre nos combustíveis (gasolina, gás/óleo). Pensa-se que estas medidas reduzirão entre 70% e 90% a poluição do ar provocada pelos veículos motorizados; d) Obrigatoriedade de inspeções periódicas a todos os tipos de veículos automotivos no que diz respeito aos níveis de poluição atmosférica e sonora, como já acontece em muitos países; e) Substituição de alguns produtos químicos industriais perigosos, como, por exemplo, os que têm levado à destruição da camada do ozônio (CLERICUZI, 2003).

3.2. Gasolina

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos (compostos orgânicos que contêm átomos de carbono e hidrogénio) e, em menor quantidade, por produtos oxigenados (produtos que possuem átomos de oxigénio em sua fórmula química). Os hidrocarbonetos

que compõem a gasolina (hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e saturados) são em geral, mais “leves” do que aqueles que compõem o óleo diesel, pois são formados por moléculas de menor cadeia carbônica (normalmente cadeias de 4 a 12 átomos de carbono). Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados a gasolina contém compostos de enxofre, compostos de nitrogênio e compostos metálicos, todos eles em baixas concentrações (DUPIN et al., 2003).

A “gasolina acabada” constitui-se num “blend” de naftas de isomerização, de reforma, de alquilação, de coqueamento e de FCC (Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado). Grande parte do enxofre presente na gasolina provem da nafta do FCC, portanto, o tratamento da gasolina do FCC é essencial para redução do teor de enxofre no produto final.

O teor de enxofre de outras gasolinas refinadas não é um problema para legislação ambiental em vigor, porém para se obter gasolina com teor de enxofre menor que 30ppm, as refinarias terão que tratá-las também. A gasolina do FCC contém 150 ppm a 3000ppm em peso de enxofre. A quantidade de gasolina do FCC no “blend” nos EUA encontra-se na média de 36% com um percentual de enxofre de 98% (NEVES, 2003).

A Tabela 2 apresenta típicos compostos sulfurados e correspondentes correntes de refino para os combustíveis. São utilizadas várias correntes de refino para produzir os principais combustíveis, gasolina, combustível de jato e óleo diesel que diferem em composição e propriedades (SONG, 2003).

Tabela 2. Típicos Compostos Sulfurados e Correspondentes Correntes de Refino para os Combustíveis (SONG, 2003).

Compostos sulfurados	Corrente de Refino	Combustível
Mercaptanas, RSH; sulfetos, R ₂ S; disulfetos, RSSR; Tiofeno(T) e seus derivados alquilados, benzotiofeno.	SR-nafta; nafta do FCC ; Nafta do coqueamento.	Gasolina
Mercaptanas, RSH; benzotiofeno(BT), benzotiofenos alquilados.	Querosene; nafta pesada; Destilados médios.	Combustível de aviação
benzotiofenos alquilados; dibenzotiofeno (DBT); dibenzotiofenos alquilados.	Destilados médios; FCC, LCO; Gás óleo do coqueamento	Óleo diesel
Compostos sulfurados policíclicos com anéis maiores ou iguais a três, incluindo DBT, Benzonaftiofeno (BNT) e seus derivados alquilados e naftiofeno (NT).	Gás óleo pesado; Gás óleo de vácuo; resíduos da destilação.	Óleo (óleo não automotivo e óleos pesados)

O Departamento Nacional de Combustíveis – DNC definiu e especificou quatro tipos de gasolina para uso em automóveis, embarcações aquáticas, motos, etc (DUPIN et al., 2003):

Gasolina Automotiva Tipo A: É a gasolina produzida pelas refinarias de petróleo e entregue diretamente às companhias distribuidoras. Esta gasolina constitui-se basicamente de uma mistura de naftas numa proporção tal que enquadre o produto na especificação prevista. Este produto é a base da gasolina disponível nos postos revendedores.

Gasolina Tipo A PREMIUM: É uma gasolina que apresenta uma formulação especial. Ela é obtida a partir da mistura de naftas de elevada octanagem (nafta craqueada, nafta alquilada, nafta reformada) e que fornecem ao produto maior resistência à detonação, do que aquela fornecida pela gasolina tipo A comum. Esta gasolina é entregue diretamente às companhias distribuidoras e constitui a base da gasolina C PREMIUM disponibilizada para os consumidores finais nos postos de revenda.

Gasolina Tipo C: É a gasolina comum que se encontra disponível no mercado sendo comercializada nos postos revendedores e utilizada em veículos automotivos. Esta gasolina é preparada pelas companhias distribuidoras que adicionam álcool etílico anidro à gasolina tipo A. O teor de álcool na gasolina final atinge à faixa de 21 a 23 por cento em volume conforme prevê a legislação atual. Esta gasolina apresenta uma octanagem no mínimo igual a 80 MON – Número de Octanos Motor.

Gasolina Tipo C PREMIUM: É a gasolina elaborada pela adição de 21 a 23% de álcool anidro à gasolina tipo A PREMIUM. Essa gasolina foi desenvolvida com o objetivo principal de atender aos veículos nacionais e importados de altas taxas de compressão e alto desempenho e que tenham a

recomendação dos fabricantes de utilizar um combustível de elevada resistência à detonação o que no caso da gasolina PREMIUM, é expresso pelo índice antidetonante (IAD).

As principais características que diferenciam a gasolina tipo C PREMIUM da gasolina C comum são: Maior IAD, (gasolina C PREMIUM: 91 mínimo; gasolina C comum 87 em média) e menor teor de enxofre (gasolina C PREMIUM: 0,10% máximo; gasolina C comum 0,20% máximo) (DUPIN et al., 2003). No entanto, para qualquer das gasolinas citadas, o teor de enxofre presente (>1000ppm) não obedece às recomendações da ANP, a qual preconiza teores abaixo de 50ppm até o ano de 2010.

3.3. Enxofre

Com a destilação ineficiente do petróleo, algumas impurezas como o enxofre ou nitrogênio podem se fazer presentes na gasolina em baixas concentrações. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos como o dióxido de enxofre (SO_2) e o trióxido de enxofre (SO_3) (SNYDER, 1995).

De acordo com estudos realizados pela US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, foi percebido que o enxofre reduzia a eficiência dos catalisadores automotivos devido ao envenenamento. A baixas temperaturas o dióxido de enxofre (SO_2) é adsorvido fortemente pelo catalisador e em catalisadores altamente ativos, o dióxido de enxofre (SO_2) é reduzido a sulfato cobrindo a a

sua superfície, tornando-o ineficiente (BAIRD, 2002). Dessa forma, a presença de enxofre nos combustíveis está intimamente relacionada com a eficiência dos catalisadores e conseqüentemente "a redução de enxofre nos combustíveis automotivos é importante porque reduz todas as emissões simultaneamente" (COORDINATING RESEARCH COUNCIL, 1993).

Do ponto de vista da presença de enxofre no meio ambiente (na forma de gases) e nos processos de refino, é considerado um elemento indesejável. Ao tratar antes de ser emitido de forma descontrolada na atmosfera, ou antes, de ser parte constituinte dos combustíveis automotivos, esse elemento pode tornar-se uma das matérias primas mais importantes na indústria química.

A mais importante aplicação do enxofre é para obtenção do ácido sulfúrico, símbolo da indústria química, já que é o produto químico mais fabricado no mundo. Especificamente nas refinarias, o processo Claus produz o enxofre elementar a partir dos chamados gases de refinaria (H_2S e SO_2) obtidos nos processos de refino. Dentre outras aplicações do enxofre pode-se citar; (a) como aditivo do asfalto; (b) cimentos e concretos de enxofre; (c) tratamento de vegetação e do solo; (d) baterias de enxofre e metal alcalino; e (e) isolamento de espuma de enxofre (NEVES, 2003).

3.4. Processo de Dessulfurização

A eficiência da dessulfurização depende, sobretudo do tipo de molécula que está contida o enxofre. Compostos de cadeia aberta e de baixos pontos de ebulição são facilmente dessulfurizados, enquanto compostos cíclicos e de

altos pesos moleculares necessitam de condições bem mais severas (MELO, 2002).

De forma geral, os processos de dessulfurização podem ser classificados em dois grupos: "HDS convencionais" e "HDS não-convencionais", dependendo do uso do hidrogênio para remover o enxofre. Nos processos convencionais, o hidrogênio é usado para decompor compostos organossulfurados e eliminar o enxofre da corrente de refino, enquanto que os processos não convencionais não utilizam hidrogênio.

De outra forma, a dessulfurização pode ser classificada de acordo com a natureza do processo físico-químico para remoção do enxofre, (Figura 1) (NEVES, 2003).

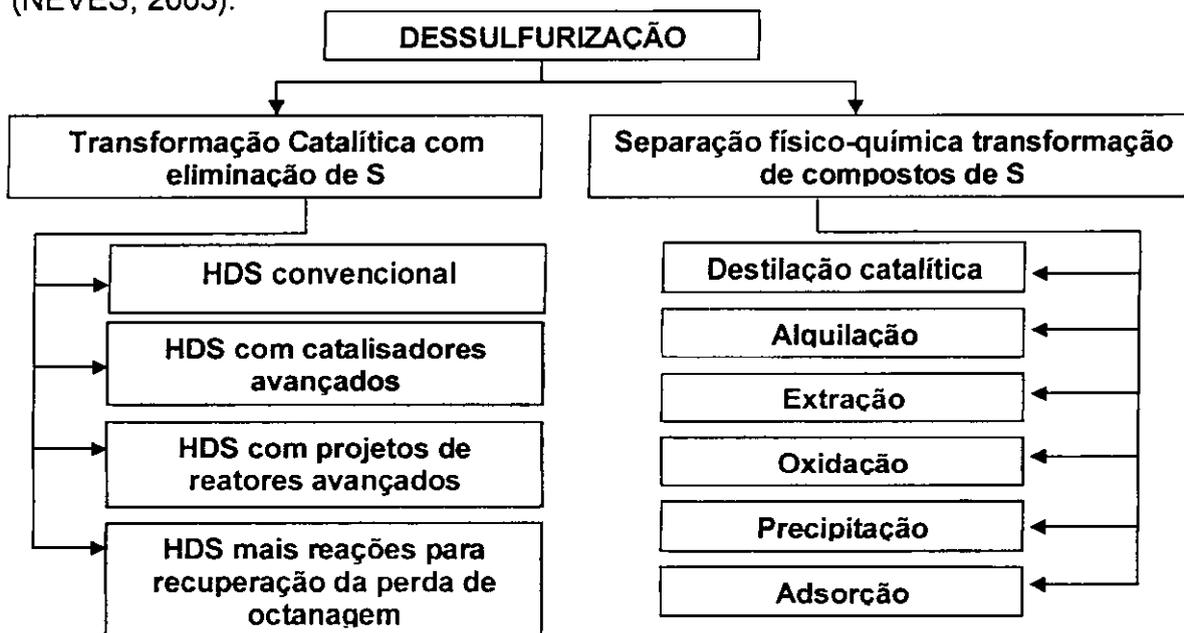


Figura 1. Tecnologias de Dessulfurização Classificadas pela Natureza do Tipo de Processo para Remoção de Enxofre (NEVES, 2003).

Os métodos mais comuns para remoção de enxofre dos combustíveis automotivos são: hidrotratamento, extração caustica e adsorção em leito fixo. Para produção de gasolina com teor de enxofre menor que 40 ppm, o uso desses métodos torna o processo extremamente caro.

3.4.1. Hidrotratamento

O hidrotratamento é uma operação na qual o propósito primário é remover heteroátomos, principalmente enxofre e nitrogênio (HDS e operações de HDN, respectivamente). O hidrotratamento de frações de petróleo se tornou um processo fundamental na indústria de refino moderna devido ao aumento das preocupações ambientais, crescendo assim a demanda de destilados mais limpos (MELO, 2002).

O processo de hidrotratamento normalmente envolve a mistura da corrente de hidrocarbonetos com o gás hidrogênio (normalmente vindo do processo de reforma catalítica); a mistura hidrocarboneto/gás é aquecida e passa através de um leito catalítico em um reator. O produto do reator é resfriado e separado em fases líquida e gasosa, com a corrente gasosa descarregada na planta de Claus. Num típico processo de hidrotratamento, uma quantidade de enxofre é removida da corrente de refino através da reação de compostos de enxofre com o gás hidrogênio (H_2) na presença de catalisadores adequados para formar sulfetos de hidrogênio. O sulfeto de hidrogênio é removido da corrente gasosa de produtos através de um solvente

(ex: amina) seguido pela conversão para enxofre elementar (S) na planta de Claus (IRVINE, 1998).

O principal problema da dessulfurização da gasolina é que os hidrotratamentos convencionais resulta em uma significativa redução na octanagem da nafta e no percentual de aromáticos nos produtos finais, gerando também um maior consumo de hidrogênio (SONG, 2003). Os processos de HDS apresentam elevados custos devido ao preço do hidrogênio, aos elevados volumes de reator e à necessidade de uso de altas pressões e temperaturas e catalisadores seletivos. Além disso, os compostos dibenzotiofenos presentes são mais resistentes à hidrodessulfurização (GROSSMAN et al., 2001).

As altas pressões e temperatura associadas com hidrodessulfurização e modificações, não apenas aumentam significativamente o custo como também possuem um grande potencial em alterar as características desejáveis dos destilados. Portanto, existe um forte incentivo econômico e técnico para desenvolver técnicas efetivas de redução de enxofre, usando-se condições mais amenas como por exemplo, pressões muito baixas e temperatura de até 75°C (WISMANN et al., 2003).

BABICH and MOULIJN (2003) afirmam que em certos casos trocar o hidrotratamento por tecnologias não convencionais de dessulfurização parece não ser atrativo, entretanto, reforçam que para se conseguir baixíssimos índices de teor de enxofre no produto final são necessários novos processos, projetos de reatores e catalisadores avançados. Nessa ótica, afirmam que a

integração do hidrotreamento com tecnologias não convencionais parece se apresentar como alternativa para redução de enxofre em combustíveis em níveis próximos a zero.

3.4.2. Extração Cáustica

O processo de extração cáustica é capaz de extrair de combustíveis, compostos sulfurados na forma de mercaptanas. As Mercaptanas são compostos corrosivos, os quais devem ser extraídos dos combustíveis e, dessa forma, atender às especificações exigidas para os produtos. Entretanto, esse processo é ineficiente para extração de outras frações sulfuradas encontradas na gasolina de FCC (responsável principal do teor de enxofre na gasolina), tais como sulfetos e tiofenos.

Os problemas associados a extração cáustica são: geração de resíduos líquidos perigosos (ao meio ambiente e ao homem), corrente gasosa com odor desagradável oriunda do estágio de oxidação, e dificuldades para tratamento e descartes das correntes ricas em dissulfetos (NEVES, 2003).

O hidróxido de sódio tem sido aplicado na remoção dos constituintes ácidos, incluindo as mercaptanas desde os primeiros dias da indústria do petróleo. Muitos destilados leves são tratados por soda cáustica, com o principal objetivo de remover o gás sulfídrico e os mercaptanas, e menos freqüentemente para eliminar fenóis e ácidos orgânico ou inorgânicos (PERRONE, 1965).

O tratamento dos destilados leves com soda cáustica pode ser dividido em duas categorias:

1. Tratamento não-regenerativo, para eliminação de gás sulfídrico e, em alguns casos, remoção de fenóis, ácido orgânicos e inorgânicos, dióxido de carbono e frações de mercaptanas.
2. Tratamento regenerativo, para a remoção de mercaptanas, especificamente.

As mercaptanas de baixo peso molecular que apresentam maior acidez, são conseqüentemente removidas em grande parte pela solução de soda cáustica. No entanto, à medida que o peso molecular aumenta, a sua acidez diminui, (o que ocorre com as mercaptanas mais pesadas), diminui a solubilidade na fase da solução cáustica, permanecendo em solução na fase dos hidrocarbonetos. Portanto, a solução de soda cáustica em água tem efeito dessulfurizante pronunciado para os destilados de mais baixo ponto de ebulição e em se tratando de destilados ou naftas mais pesados ou querosenes, ela tem ação apenas parcial, uma vez que deixa em solução nos hidrocarbonetos as mercaptanas de alto ponto de ebulição (PERRONE, 1965).

3.4.3. Dessulfurização Adsorviva

Dessulfurização por adsorção (ADS) baseia-se na habilidade de um sorvente sólido de adsorver seletivamente compostos organossulfurados das correntes produzidas nas refinarias, tendo-se como princípio o mecanismo de interação entre os compostos de enxofre e o sorvente.

A ADS pode ser dividido em dois grupos: “dessulfurização adsortiva” e “dessulfurização por adsorção reativa”. Dessulfurização adsortiva tem como princípio a adsorção física de compostos organossulfurados na superfície do sorvente sólido. A regeneração do sorvente é normalmente realizado por lavagem com um dessorvente, resultando em uma corrente de alta concentração de compostos organossulfurados. Dessulfurização por adsorção reativa realiza-se por meio da interação química dos compostos organossulfurados e o sorvente. O enxofre é capturado pelo sorvente, normalmente como sulfeto, e os hidrocarbonetos livres de enxofre é liberado na corrente de combustível purificado. A regeneração do sorvente gasto resulta em eliminação de enxofre como H_2S , S, ou SO_x , dependendo do processo aplicado.

A eficiência da dessulfurização é principalmente determinada pelas propriedades do sorvente: sua capacidade de adsorção, seletividade para os compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade (BABICH & MOULIJN, 2003).

Esse processo pertence à classe dos métodos não baseados em HDS, tem havido grande interesse em sua utilização devido às condições amenas de operação. Não se trata de um processo substitutivo da hidrodessulfurização, mas de um complemento a ela, já que as correntes contaminadas com compostos de enxofre remanescentes, podem ser removidos em operações a temperatura e pressão ambiente, como é o caso dos métodos baseados em ADS.

GOLLAKOTA & CHRISWELL (1998) empregaram uma zeólita do tipo silicalita para a remoção de SO₂ de gases combustíveis. A capacidade de adsorção da silicalita foi avaliada através das curvas de ruptura (breakthrough), sendo maior que a da zeólita ZSM-5 da Mobil e do carvão ativo da Amoco. A capacidade de adsorção para a silicalita encontrada foi 37,9 mg de SO₂/g de adsorvente, para a ZSM-5 foi 20,9 mg de SO₂/g de adsorvente e para o carvão ativo foi 16,7 mg de SO₂/g de adsorvente.

De acordo com SOUZA (2002) a zeólita 5A pode ser usada para remoção de compostos sulfurosos presentes no gás natural tendo verificado que a quantidade máxima adsorvida foi de 2,5 mg de H₂S/g de adsorvente.

YANG et al. (2001) trabalharam com os adsorventes CuY e AgY na dessulfurização de combustíveis líquidos. Analisando os adsorventes, verificaram que os mesmos adsorviam significativamente grandes quantidades de tiofeno (na mistura tiofeno/benzeno) a baixas pressões através de complexação π com Cu⁺ e Ag⁺. Relacionando os cátions (Cu⁺ e Ag⁺), observaram que o tiofeno foi mais adsorvido pelo Cu⁺, tendo-se 0,92 molécula/Cu⁺ versus 0,42 molécula/Ag⁺ a 2x10⁻⁵ atm e 120°C. Cálculos realizados confirmaram as forças relativas de complexação π como tiofeno > benzeno e Cu⁺ > Ag⁺.

BARROS (2002) trabalhou com quatro adsorventes distintos quanto ao teor de zinco (0,0; 0,5; 1,0 e 5,0%) e um outro comercial, o Selexsorb no estudo da remoção de propanotiol na mistura propanotiol/ciclohexeno. Foram

realizados estudos cinéticos pelo método de banho finito utilizando-se uma mistura sintética composta por ciclohexeno e propanotiol. Nesse estudo foram obtidas as seguintes capacidades de adsorção: ZnY-5% = 10,90mg de S/g de adsorvente; ZnY-1,0% = 8,95 mg de S/g de adsorvente; ZnY-0,5% = 5,92 mg de S/g de adsorvente; NaY = 6,95 mg de S/g de adsorvente e o Selexsorb = 6,51 mg de S/g de adsorvente. Foi realizado o estudo do equilíbrio do ZnY-5%, adsorvente que apresentou maior capacidade de remoção de enxofre, do Selexsorb (adsorvente comercial) e do NaY (suporte zeolítico). O estudo cinético, juntamente com o estudo do equilíbrio, justificaram através de seus resultados que o adsorvente zeolítico com 5% de zinco (ZnY-5%) foi o que melhor removeu o propanotiol da mistura ciclohexeno/propanotiol, em relação aos outros estudados.

MA et al., (2002) desenvolveram um adsorvente (A-1) para a dessulfurização por adsorção seletiva de combustíveis (gasolina, diesel e gasolina de aviação), destinando-os para uso em células a combustível. Os resultados indicaram que o adsorvente a base de metal de transição era capaz de remover os compostos sulfurados, até mesmo os de difícil remoção (refratários). Esse processo foi chamado de SARS – “Selective Adsorption for Removing Sulfur”, operado a temperatura ambiente e a baixas pressões e sem uso de hidrogênio. Além disso, foi proposto um novo processo integrado, combinando a adsorção seletiva (unidade SARS) e hidrodessulfurização da fração concentrada (unidade HDSCS). Esse planta pode ser visualizada na Figura 2.

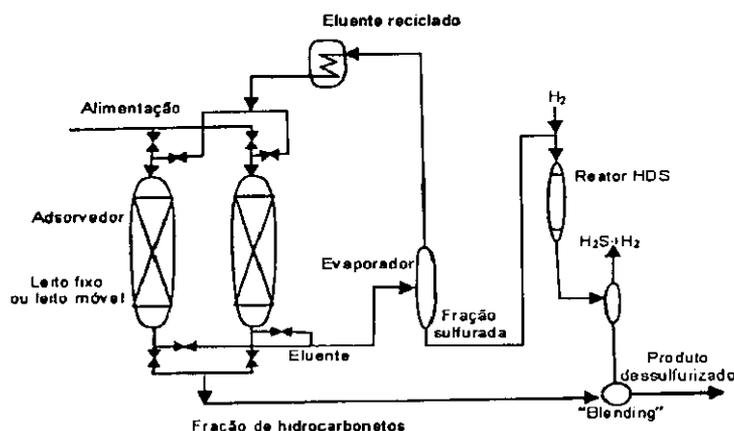


Figura 2: Processo Proposto para Dessulfurização Profunda Baseado na Adsorção Seletiva a Temperatura Ambiente (SARS) e Hidrodessulfurização de Frações Concentradas de Enxofre (HDSCS) (MA et al., 2002).

MACÊDO (2003) desenvolveu adsorventes zeolíticos contendo níquel visando à redução do teor de enxofre na gasolina. Os adsorventes preparados (NiY- 0,5%, NiY- 1% e NiY- 5%) foram comparados com um adsorvente comercial (Selexsorb) e os estudos foram realizados usando uma mistura de ciclo-hexeno/propanotiol. Trabalhando em sistema de banhos finitos mostrou que o adsorvente Ni(5%)Y apresentou capacidade máxima de adsorção, de 8,3 mg de S/g de adsorvente. O modelo Langmuir-Freundlich foi aplicado para ajustar os dados experimentais de equilíbrio na modelagem cinética de remoção do propanotiol. As isotermas foram bem ajustadas. Como resultados, para o adsorvente Ni (5%)Y tem-se ordem 2, com constante de equilíbrio $9,507 \times 10^{-3}$ L/mg e constante de adsorção de $7,294 \times 10^{-2}$ L/mg.h.

CLERICUZI (2003) pesquisou a remoção do propanotiol de uma mistura contendo ciclohexeno/propanotiol em coluna de leito fixo, utilizando adsorventes zeolíticos com dois diferentes teores de zinco (0,5 e 5%) e um adsorvente comercial, o Selexsorb. Esses materiais foram peletizados e colocados numa coluna de leito fixo. Além disso, foi utilizada uma mistura contendo ciclohexeno contaminado pelo composto sulfurado, o propanotiol. Os resultados mostraram que os adsorventes Zn(0,5%)Y e Zn(5%)Y foram mais eficientes do que o Selexsorb.

HERNÁNDEZ-MALDONADO et al. (2003) reportaram um estudo feito sobre a remoção de compostos sulfurados de combustíveis líquidos comerciais (gasolina e diesel) por adsorção seletiva, usando-se para isso o adsorvente Cu(I)-Y. A operação foi realizada em coluna de leito fixo a temperatura e pressão ambientes. Utilizaram uma gasolina com 335ppmw de enxofre, que ao ser tratada produziu 14,7cm³ de gasolina livre de enxofre por grama de adsorvente. Usando carvão ativado como camada de segurança, produziu-se 19,6cm³ de gasolina livre de enxofre por grama de adsorvente combinado. Para o diesel, foi encontrado 34,3cm³ de diesel livre de enxofre por grama de adsorvente combinado. Os cromatogramas mostraram que esses adsorventes adsorvem seletivamente tiofenos substituídos, benzotiofeno e dibenzotiofeno da gasolina e diesel, o que não seria possível obter-se por hidrodessulfurização convencional. Esse processo foi tão satisfatório que o teor de enxofre nos efluentes esteve abaixo de 0,28ppmw, sendo ideal em aplicações em células a combustível.

NEVES (2003) sintetizou a peneira molecular mesoporosa MCM-41 para a remoção de compostos de enxofre presentes na gasolina. Utilizou uma gasolina sintética com traços de enxofre (propanotiol). Os experimentos realizados por meio do método de banho finito, mostraram que o adsorvente MCM-41 apresentou uma capacidade de adsorção acima de 25mg de enxofre por grama de adsorvente, além de um tempo de saturação maior que 300min. Quanto à seletividade, observou que a MCM-41 adsorveu o ciclohexeno em quantidades bem inferiores quando comparadas com o propanotiol.

VELU et al. (2003) trabalharam com adsorventes à base de metais de transição (Cu, Ni, Zn, Pd, Ce) em zeólitas Y. Os combustíveis utilizados foram do tipo aviação, um modelo (MJF) e um real (JP-8). Dentre todos os adsorventes testados, o Ce-Y apresentou a melhor capacidade adsorviva com 10mg de enxofre por grama de adsorvente a 80°C para o MJF (510ppmw). Já para o JP-8 (750ppmw) o mesmo adsorvente exibiu uma capacidade de 4,5mg de enxofre por grama de adsorvente. Quanto à seletividade, os resultados mostraram que Ce-Y apresenta uma alta seletividade para compostos de enxofre quando comparado com a seletividade aos aromáticos. Além disso, verificaram que os compostos de enxofre são adsorvidos via interação direta entre enxofre e adsorvente.

NG et al. (2005) realizaram um estudo sobre a adsorção de compostos tiofênicos sulfurados usando zeólitas comerciais como NaY, USY, HY e 13X. Os compostos de enxofre escolhidos foram: Tiofeno (T), Benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Os estudos de

adsorção foram realizados em fase líquida, a temperatura de 55°C e pressão ambiente. Os resultados mostraram que os compostos de enxofre foram eficazmente adsorvidos pelas zeólitas e que dentre os quatro materiais utilizados, o que apresentou maior capacidade adsortiva para com os compostos de enxofre foi o NaY (1,89mmol S/g de NaY). O que em princípio pode indicar que a acidez pode reduzir a capacidade adsortiva, uma vez que, os resultados de TPD (Temperature programmed desorption) revelam a seguinte ordem quanto à acidez: USY > HY > 13X > NaY.

HERNÁNDEZ-MALDONADO et al. (2004) realizaram uma pesquisa sobre a dessulfurização do diesel comercial. Para tanto, foram realizadas operações em leito fixo a temperatura e pressão ambiente. O leito era formado por camadas de diferentes adsorventes: 12wt% de carvão ativado, 22wt% de alumina ativada (Selexsorb CDX), Cu(I)-Y e uma outra camada formada por uma mistura de carvão ativado, Selexsorb CDX e Cu(I). Este procedimento garantiu uma produção de 41cm³ de diesel dessulfurizado por grama de adsorvente. No que diz respeito à regeneração, percebeu-se que a calcinação do adsorvente com ar a 350°C seguido por autoredução das espécies de cobre recuperou toda a capacidade adsortiva quando alumina ativada foi usada como camada de proteção.

ZHANG et al., (2005) investigaram a dessulfurização profunda da gasolina para aplicações em células a combustível, que requerem um combustível muito limpo em enxofre para não envenenar os catalisadores que compõem a mesma. Foi utilizado o adsorvente Zn-Fe-O/Al₂O₃ impregnado com

quatro teores diferentes de cério. Em experimentos realizados num reator de leito fixo, foi observado que cério impregnado com 2,5wt% CeO₂, foi o melhor, além disso confirmou-se que a adição desse elemento ao adsorvente favorece o processo adsortivo.

HERNÁNDEZ-MALDONADO et al. (2005) pesquisaram a dessulfurização de combustíveis utilizando os adsorventes Cu(I)-Y, Ni(II)-Y, Zn(II)-X e Zn(II)-Y. Esses materiais foram obtidos por três técnicas distintas de troca iônica: troca iônica em fase líquida (LPIE-liquid phase ion exchange), troca iônica em fase vapor (VPIE-vapor phase ion exchange), troca iônica em estado sólido (SSIE- solid-state ion exchange). Combustíveis comerciais como a gasolina, diesel e a gasolina de aviação foram utilizados com os estudo tendo sido realizados em coluna de leito fixo a temperatura ambiente. As amostras foram coletadas e analisadas por cromatografia a gás com detector fotométrico de chama (FID). Os resultados mostraram o seguinte desempenho quando a capacidade adsortiva: Cu(I)-Y (VPIE) > Ni(II)-Y (SSIE) > Ni(II) -X (LPIE) > Zn(II)-X (LPIE) > Zn(II)-Y (LPIE). O adsorvente Cu(I)-Y (VPIE) apresentou capacidade adsortiva de 0,395 e 0,278 mmol de S/g de adsorvente para o combustível comercial de aviação (364,1ppmW_S) e diesel (297,2ppmW_S) respectivamente.

3.5. Zeólita

3.5.1. Histórico

Doze séculos antes de BERZELIUS estabelecer o conceito e os princípios da catálise, alquimistas árabes já utilizavam catalisadores para produzir éter. Em 1756, o barão sueco AXEL CRONSTEDT chegou a concluir que suas pedras "ferviam" por causa da água armazenada nos microporos. Em 1925, WEIGEL E STEINHOLF foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Duzentos anos de trabalho científico acumulado foram necessários para que MCBAIN criasse o conceito de *peneira molecular* em 1932. O termo se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por DEVILLE, que produziu a zeólita levynita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio. É creditado a BARRER - 1951 a primeira síntese da zeólita analcima, caracterizada através de difração de Raios X, com reprodutibilidade de resultados, o que não havia sido até então obtido, devido à falta de técnicas adequadas (LUZ, 1994). A partir de meados dos anos 30, R. M. BARRER iniciou um trabalho pioneiro e sistemático sobre a adsorção e a síntese de zeólitas (RIBEIRO & RIBEIRO, 1999).

A partir da aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo, as zeólitas assumiram hoje a posição de catalisadores mais importantes na indústria química. As zeólitas são consideradas os materiais mais promissores na busca da pedra filosofal do químico contemporâneo: o catalisador ideal. O mecanismo desse catalisador único funcionaria como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

Em 1964, a MÓBIL OIL introduziu o uso da zeólita sintética X, contendo cátions de terras raras, como componente do catalisador de craqueamento (Durabed-5) e dois anos depois lançou catalisadores a base de zeólita Y. Na segunda metade da década de 60, registrou a síntese de zeólitas ricas em Si, como a Beta e a ZSM-5 (MFI), usando cátions orgânicos volumosos como direcionadores de estrutura ("templates"). Em 1969, a W. R. GRACE AND CO, descreveu a primeira modificação química, baseada na calcinação a vapor da zeólita Y, originando a forma ultraestável (USY) (MONTEIRO, 1995).

3.5.2. Definição

O termo zeólita foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedades particulares a troca e a dessorção reversível da água. Atualmente, este termo engloba um grande

número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns (MONTEIRO, 1995).

As zeólitas representam uma classe de materiais cristalinos, microporosos, de aluminosilicatos, que têm sido extensivamente estudadas e utilizadas em processos químicos e físicos, como separação de gases e catálise heterogênea (HSIEH, 1996). São aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturadas em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio (LUZ, 1995).

As zeólitas são de grande interesse para a indústria petroquímica, mas o que fazem serem tão especiais se deve a uma combinação de propriedades tais como: caráter microporoso com dimensões de poros uniformes, as propriedades de troca iônica, habilidade de desenvolver acidez interna, o que faz com que sejam materiais interessantes para reações orgânicas catalíticas e também sua estabilidade térmica (VAN BEKKUN et al., 1991).

3.5.3. Estrutura

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos (naturais ou sintéticos), cuja estrutura tridimensional apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis as das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 à 13Å, conforme o tipo de estrutura (COSTA, 2002).

A forma estrutural das zeólitas expressa pela cela unitária cristalográfica (estrutura básica que se repete ao longo de um cristal), pode ser representada da seguinte maneira:



Onde:

M representa o cátion, que balanceia a carga negativa associada aos íons de alumínio da estrutura;

n é a valência do cátion;

(x+y) é o número total de tetraedros por cela unitária;

w representa o número de moléculas de água.

Os canais e cavidades conferem as zeólitas uma estrutura microporosa, a qual permite que estes materiais tenham uma superfície interna muito grande em relação à sua superfície externa. Esta estrutura microporosa permite também a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Contudo, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, nos quais só podem entrar ou sair moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um certo valor crítico, o qual varia de acordo com o tipo de zeólita (SILVA, 1993).

De acordo com o diâmetro dos poros da zeólita, ela pode ser classificada como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação das Zeólitas em Relação ao Tamanho dos Poros.
(GIANNETTO, 1990).

Zeólita	Átomos de O na abertura do poro	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
Poros grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
Poros médios	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros pequenos	8	$3 < \theta < 5$	Heurionita, A

3.5.4. Características Gerais

As características gerais das zeólitas dependem basicamente da estrutura e da composição química de cada sólido. A Tabela 4 resume essas características gerais (GIANNETTO, 1990).

Tabela 4 – Características Gerais das Zeólitas (GIANNETTO, 1990).

Diâmetro do poro	2 a 12 Å
Diâmetro das cavidades	6 a 12 Å
Superfície interna	centenas de m ² /g
Capacidade de troca catiônica	0 a 650 meq/100g
Capacidade de adsorção	< 0,35 cm ³ /g
Estabilidade térmica	de 200° até 1000°C

3.5.5. Aplicações

As zeólitas são muito utilizadas como adsorventes e catalisadores.

Durante muito tempo os adsorventes usados na indústria foram os géis de sílica (ou alumina) e carvão ativado. Devido às exigências da pesquisa e da indústria quanto a pureza dos produtos, os adsorventes convencionais foram substituídos pelas zeólitas, sendo muito bem aceitos devido a algumas propriedades particulares, tais como:

- Seletividade geométrica que permite às zeólitas atuarem como peneiras moleculares ;
- Elevada capacidade de adsorção à baixa pressão devido às pequenas dimensões dos poros, aumentando-se a concentração superficial do adsorvido;
- Seletividade energética de adsorção resultante da existência de cargas elétricas na estrutura, mais ou menos separadas, que conferem uma grande afinidade para moléculas polares e polarizáveis.

A capacidade de adsorção das zeólitas depende do volume poroso e do diâmetro dos poros, o que permite que elas sejam utilizadas como adsorventes tanto em processos de purificação como em processos de separação. Sua utilização é importante na secagem de gases (naturais/industriais) e líquidos, na separação de parafinas lineares de ramificadas e, para essas finalidades são empregadas as zeólitas sintéticas (A, X) e naturais (erionita, mordenita e chabazita) (GIANNETO, 1990).

As zeólitas também podem catalisar um elevado número de reações químicas. Os canais e cavidades das zeólitas têm dimensões moleculares, podendo assim regular-se o acesso das moléculas aos centros ativos. Essa propriedade é designada por seletividade de forma, englobando, além de efeitos puramente geométricos, efeitos cinéticos ligados à difusão. As zeólitas possuem elevada área específica e estabilidade térmica, podendo as suas propriedades químicas serem modificadas por troca iônica ou tratamentos térmicos. Devido às suas excepcionais propriedades de atividade, estabilidade e seletividade de forma, as zeólitas são muito utilizadas nos processos catalíticos da refinação de petróleo e petroquímica (RIBEIRO & RIBEIRO, 1989).

3.6. Zeólita Beta

A Zeólita Beta é um aluminossilicato cristalino sintetizado a partir de um gel contendo cátion de metal alcalino e tetraetilamônio. Foi sintetizada pela primeira vez em 1967, por WADLINGER et al. (1975), sendo a primeira zeólita a ser sintetizada utilizando direcionadores orgânicos (TEA⁺).

A cela unitária da zeólita Beta é formada por 64T (tetraedros), cuja fórmula típica, é (MEIER & OLSON, 1992):



Semelhante às zeólitas com alto teor de silício, a zeólita Beta também é um catalisador importante devido a sua potencial estabilidade térmica e hidrotérmica, estabilidade ao tratamento ácido, elevada força ácida e particular hidrofobicidade (GARRALON et al.,1998). Pode ser usada em íntima combinação com componentes hidrogenantes, tais como tungstênio, vanádio, molibdênio, níquel, cobalto, cromo, manganês ou com metais nobres, tais como paládio ou platina, para aquelas aplicações nas quais, a função de hidrogenar-desidrogenar é desejada. Os cátions dos metais Mn, Zn, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Sn, Fe, e Cu são particularmente preferidos.

Durante trinta anos, a zeólita Beta vem sendo a única zeólita conhecida que contém um sistema tridimensional de canais de poros grandes, circunscrito por anéis de 12 tetraedros, que pode ser sintetizada diretamente com uma relação Si/Al consideravelmente alta. Suas características de elevada acidez, estabilidade térmica, hidrotérmica e facilidade de difusão de moléculas relativamente grandes, através de seus canais, fizeram desta zeólita um material muito interessante do ponto de vista catalítico (WADLINGER, et al. 1975).

3.6.1. Estrutura

A estrutura cristalina da zeólita Beta permaneceu desconhecida até 1988 quando TRACY, NEWSAM & HIGGINS et al., independentemente, a determinaram. Estes estudos mostraram que a zeólita Beta é formada por um intercrescimento de estruturas distintas, porém relacionadas entre si. Estas

apresentam um sistema tridimensional de poros formado por anéis de 12 tetraedros (ARROYO et al., 1997).

A zeólita Beta apresenta grande quantidade de falhas de empilhamento, que não diminuem a capacidade de adsorção desta zeólita, ou seja, não ocorre bloqueio ou diminuição do tamanho dos poros, pois estes são interconectados; existe apenas uma alteração em sua tortuosidade, conforme mostra a Figura 3. Este modelo indica a disposição dos poros de anéis com 12 tetraedros com diâmetro de 7,6 X 6,4 Å (MELO, 2002).

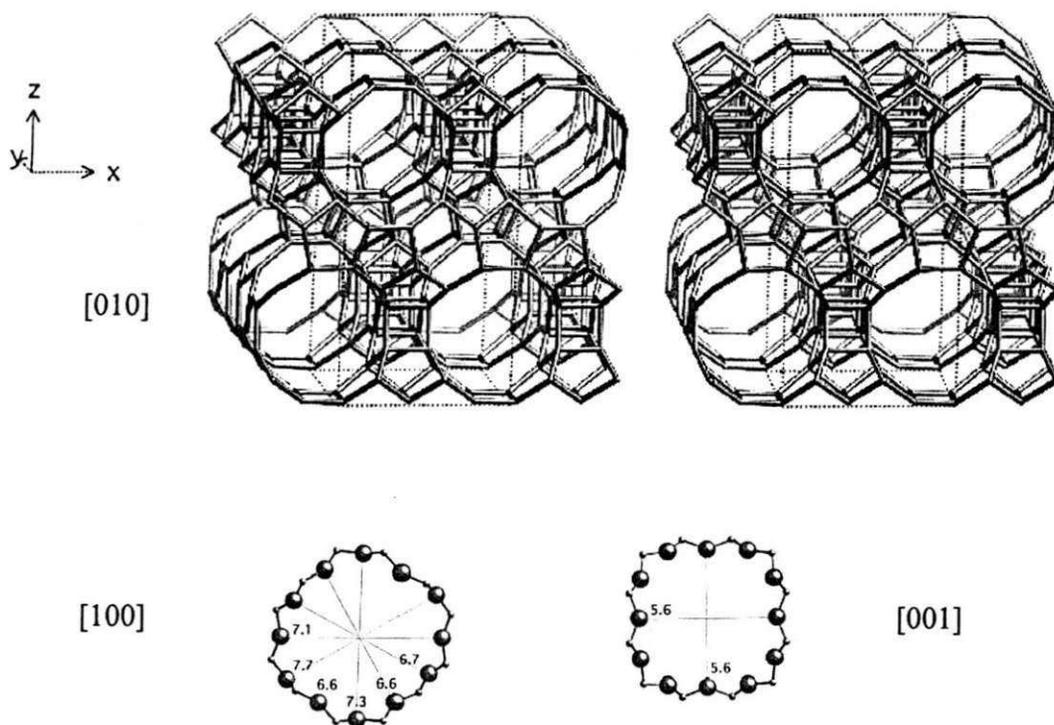


Figura 3 – Sistema de poros da zeólita Beta.

O difratograma de raios-X da zeólita Beta, utilizando o método do pó, conforme mostrado na Figura 4, é caracterizado por uma combinação de picos largos e estreitos que sugerem um alto grau de desordem de empilhamento (FERNÁNDEZ & PARIENTE, 1992).

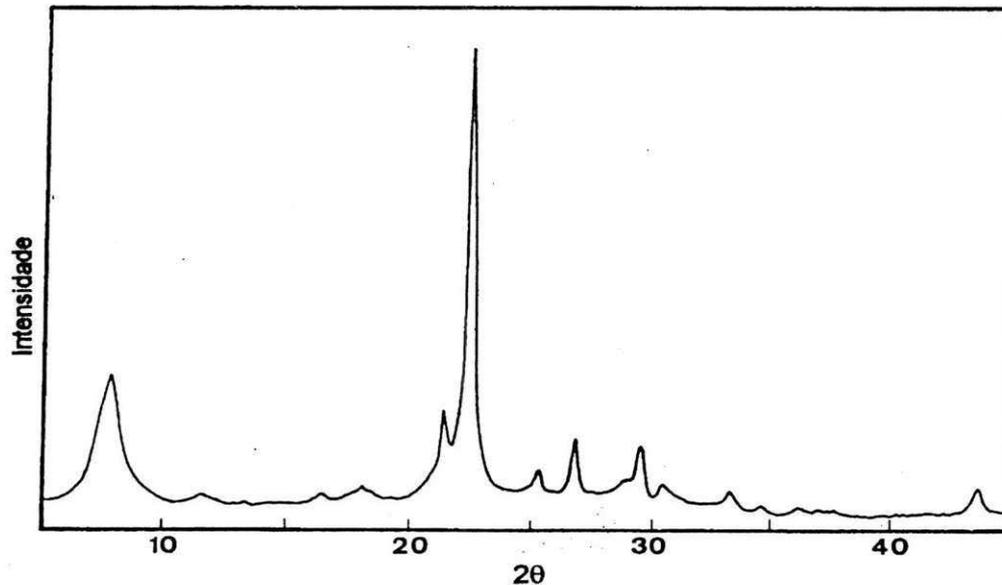


Figura 4 - Difratograma de Raios-X da Zeólita Beta (CARVALHO, 1996).

3.6.2. Acidez

A força e a densidade dos sítios ácidos nas zeólitas é diretamente dependente do teor e da distribuição de alumínio na rede cristalina. A acidez é fortemente influenciada pela combinação de dois efeitos durante o processo de desaluminização. A força ácida de um sítio individual aumenta à medida que ele está mais isolado, ou seja, sítios vizinhos podem interagir entre si, diminuindo suas forças ácidas, no entanto a densidade dos sítios ácidos

diminui quando reduz o teor de alumínio na rede cristalina (SOHN, 1986; STACH, 1992; BARTHOMEUF, 1987).

Geralmente, a força ácida é obtida ao trocarmos o cátion que vem originalmente da síntese, por um próton. Esta troca pode ser direta, utilizando-se um ácido forte, ou indireta, através da troca pelo cátion amônio (via solução amoniacal), seguida por uma calcinação para a eliminação de amônia. O inconveniente do método de troca direta, através de ácido forte, está associado ao fato de que algumas zeólitas são instáveis em soluções fortemente ácidas, sendo que outras, ainda, podem sofrer desaluminização.

A distribuição dos sítios ácidos de Brønsted ou Lewis das zeólitas depende do tratamento realizado. A troca iônica com H^+ gera sítios de Brønsted, mas sob aquecimento à altas temperaturas (maior que $500^{\circ}C$), há eliminação de água, através da remoção dos prótons com oxigênios estruturais, expondo íons-alumínio com carga negativa e íons silício com carga oposta. Assim, as superfícies das zeólitas podem apresentar acidez de Brønsted ou de Lewis, ou ambas, dependendo do tratamento a que foram submetidas.

A Figura 5 resume a discussão anterior, exemplificando o caso em que inicialmente o cátion balanceador de carga, é o sódio (WHAN, 1985).

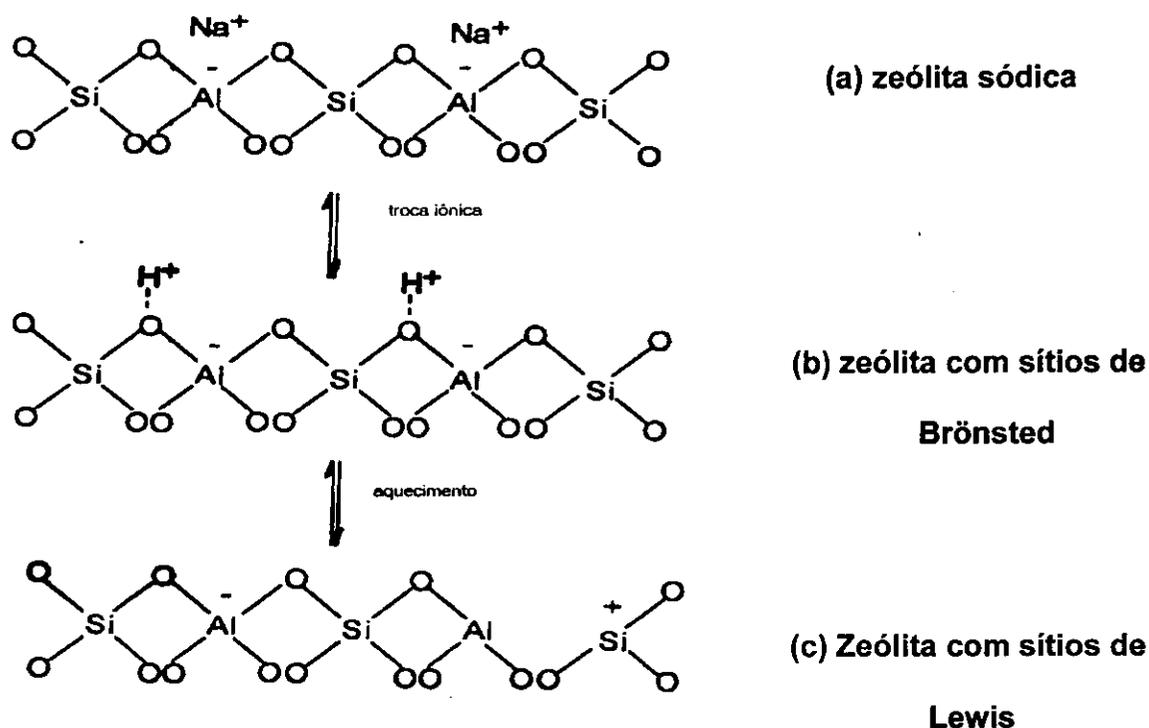


Figura 5 - Obtenção de uma Zeólita na Forma Ácida (WHAN, 1985).

A grande maioria das reações é catalisada por sítios ácidos de Brönsted, é possível acompanhar a evolução da acidez, em função da razão Si/Al da rede com o auxílio das reações modelos.

A natureza dos sítios de Lewis não está claramente estabelecida. Foi proposto que os átomos de alumínio da rede tricoordenados seriam responsáveis pela acidez de Lewis nos catalisadores.

A acidez dos catalisadores é resultante dos sítios de Brönsted e dos sítios de Lewis. Entretanto a acidez nos sólidos não se resume somente à diferenças de natureza dos sítios. Esta é uma noção complexa que necessita

considerar outros parâmetros como: a força, a distribuição dos sítios ácidos, sua concentração e o seu meio.

Estudos de acidez na zeólita Beta indicam que esta apresenta sítios ácidos cuja força é maior do que a da zeólita Y e menor do que a da zeólita ZSM-5 (VEDRINE, 1990).

A acidez da zeólita BETA foi analisada com diferentes teores de Al por DTP-NH₃, constatando-se que o aumento da razão Si/Al no meio reacional leva a uma redução no rendimento da produção da referida zeólita. Foi verificada que a zeólita BETA apresenta sítios com maior força à medida que se diminui sua razão Si/Al (CAMILOTI et al., 1997).

3.6.3. Estabilidade

As zeólitas com alta relação Si/Al são em geral, mais estáveis a tratamentos químicos, térmicos e hidrotérmicos que aquelas com baixa relação de Si/Al. Entretanto, durante a calcinação que se realiza para eliminar cátions TEA⁺, retidos no interior da zeólita Beta, durante sua síntese, processa-se certo grau de extração de Al da rede (desaluminização), que é tanto maior quanto menor é a relação de Si/Al (CARVALHO, 1996).

3.6.4. Síntese

As zeólitas são sintetizadas por cristalização sob condições hidrotérmicas a partir de soluções contendo espécies aluminato, silicato e hidroxila, acompanhadas de um cátion, em geral o sódio. O produto obtido é

determinado pelas condições de síntese: temperatura, composição química, tempo de tratamento hidrotérmico, tratamento no gel de síntese, pH, etc. A utilização de *direcionadores de estrutura* pode dirigir a síntese para uma estrutura particular, ou ainda, fazendo variar a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes (CABRAL, 2003).

A síntese da zeólita BETA foi realizada pela primeira vez em 1967 por WADLINGER et al. (1975), sendo a primeira zeólita a ser sintetizada utilizando direcionadores orgânicos (TEA⁺).

HARI et al. (1996), realizaram a síntese da zeólita Beta com alta relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 900$ por uma técnica de conversão de gel seco. Através dessa técnica todos os reagentes foram misturados e aquecidos até 353K sob agitação. O gel seco foi moído até virar um pó e colocado numa autoclave especial onde água foi despejada no fundo como fonte de vapor. A cristalização do gel seco foi executada na presença de vapor a 453K e pressão autógena por 3 a 6 dias. Nenhuma cristalização aconteceu sem o vapor de água na autoclave. Isso indica, segundo os autores, que a água é essencial para a cristalização da zeólita Beta. Com 72 horas de cristalização foi obtida a zeólita Beta altamente cristalina, com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variando de 30 até 900, entretanto, após 120 horas de cristalização apareceram ZSM-5 e cristobalita também como fases cristalinas.

Atualmente há um grande interesse na síntese de zeólitas com novas estruturas cristalinas e no desenvolvimento de técnicas de síntese para se

ajustar às propriedades catalíticas e de adsorção dos materiais já existentes. Existem duas maneiras de se alterar as propriedades físico-químicas de uma zeólita: a) através de modificações pós-síntese por processos como: troca iônica, tratamento com ácidos ou vapor de água e deposição em fase vapor, que alteram propriedades como: acidez e adsorção seletiva; b) A outra maneira seria através de modificações durante a síntese. Nesse caso, alteram-se parâmetros como composição da mistura reacional, materiais precursores, tipo de direcionador orgânico, temperatura e tempo de cristalização (SILVA et al., 2004).

3.7. Adsorção

Adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se usa a capacidade de muitos sólidos porosos para concentrar na sua superfície determinadas substâncias que fazem parte das soluções líquidas ou gasosas, separando-as dos demais componentes que integram essas soluções (GOMIDE, 1980).

Na adsorção, em condições de pressão e temperatura do sistema na qual o fenômeno tem lugar, uma das quantidades materiais deve ser necessariamente uma fase sólida (o adsorvente) e a outra uma fase fluida (o adsorbato). Não se verifica qualquer miscibilidade entre as fases. Verifica-se, no entanto, que a interface de separação entre elas torna-se a sede de uma fonte de atração entre o adsorvente e algumas das espécies químicas presentes na fase fluida (o adsorbato). A interface apresenta-se, portanto

“como concentrador” destas espécies químicas que se movem do seio da fase fluida em direção à interface onde se alojam espontaneamente (FREIRE & GUBULIN, 1990).

3.7.1. Tipos de Adsorção

Quanto ao grau ou intensidade da interação entre as fases, pode-se distinguir dois tipos de adsorção:

Adsorção física ou fisissorção: ocorre apenas e unicamente em função de um campo de forças de natureza física entre o adsorvente e o adsorbato, estas forças, usualmente denominadas de “força de Van der Waals”, são de intensidade fraca ou moderada de natureza quase conservativa e o fenômeno de característica quase reversível ou mesmo reversível.

Adsorção química o quimissorção: há uma interação química entre o sólido e a substância adsorvida de natureza bem mais forte que a da fisissorção, ocorrendo liberação de calor semelhante aos valores liberados em uma reação química. A quimissorção normalmente necessita de uma certa energia de ativação e altas temperaturas e é freqüentemente um processo irreversível.

3.7.2. Adsorventes

A capacidade de certas classes de sólidos porosos de adsorver seletivamente diferentes espécies químicas vem sendo amplamente explorada para separar componentes de uma mistura fluida. Esta propriedade caracteriza as chamadas separações ou processos adsortivos, que estão se tornando

cada vez mais importantes nestas últimas décadas com aplicações na engenharia química e em áreas relacionada ao meio ambiente, energia e biotecnologia (RUTHVEN, 1989).

O primeiro passo para o desenvolvimento de um processo de adsorção é a procura de um adsorvente adequado à separação desejada, o que inclui estudos de capacidade de adsorção, seletividade e estabilidade química e mecânica do material que se pretende utilizar. Tradicionalmente eram empregados adsorventes porosos, como sílica-gel, alumina ativada e carvão ativo, os quais possuem diâmetros de poro indefinidos e variáveis. No entanto, o uso destes adsorventes para separações mais específicas é prejudicado pela larga distribuição de volume de poros apresentada, diminuindo sua eficiência como agente de separação em nível molecular (FREIRE & GUBULIN, 1990).

Segundo GUO et al., (2000), um adsorvente usado no processo industrial deve possuir alta capacidade de adsorção, com alta seletividade, alta taxa de adsorção e dessorção para o componente adsorvido, vida longa e estabilidade sob condições operacionais. Isto ocorre no caso de sólidos finamente divididos ou com um sistema de poros bem desenvolvido.

3.7.3. Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção relaciona a concentração do soluto na interface com a sua concentração de equilíbrio na fase fluida à temperatura constante. Os principais modelos teóricos de isotermas de adsorção são; Langmuir, Freundlich, Langmuir – Freundlich e BET.

3.7.3.1. Lei de Henry

Para a adsorção física numa superfície homogênea, em concentrações suficientemente baixas, a isoterma de equilíbrio pode ser aproximada por uma relação linear do tipo:

$$q = k.c \quad (2.1)$$

A constante de Henry (k) é simplesmente uma constante de equilíbrio termodinâmico relacionada com a temperatura pela relação de Van't Hoff:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\partial q}{\partial c} \right)_T \equiv \kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\Delta U_0 / RT} \quad (2.2)$$

Fisicamente, a lei de Henry corresponde à situação na qual a fase adsorvida está tão diluída que não há competição na superfície dos sítios nem interações significantes entre as moléculas adsorvidas.

3.7.3.2. Isoterma de Langmuir

O modelo mais simples das isotermas de adsorção é o modelo de Langmuir. A teoria de Langmuir assume que todas as forças que atuam na adsorção são similares em natureza aquelas que envolvem uma reação química. Embora desenvolvida originalmente para quimissorção, o modelo de Langmuir tem sido largamente utilizado para a adsorção física em sólidos microporosos particularmente em fase gasosa. As hipóteses assumidas neste modelo são as seguintes:

- Há um número fixo de sítios nos sólidos disponíveis para adsorção;
- Cada sítio retém somente uma molécula do adsorbato (monocamada);
- Todos os sítios são igualmente energéticos, portanto, possuem a mesma entalpia de adsorção;
- As moléculas adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si;
- No equilíbrio, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção.

Esta isoterma é a mais utilizada e pode ser representada por:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_{eq} \cdot C}{1 + K_{eq} \cdot C} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{q} = \left(\frac{1}{q_m K_{eq}} \right) \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \quad (2.3)$$

(a) (b)

onde,

q é a concentração de sorbato;

q_m é o limite de saturação da monocamada;

K_{eq} é a constante de equilíbrio relacionada com a energia livre de adsorção que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto;

C é a concentração de equilíbrio;

Os parâmetros K_{eq} e q_m são determinados a partir de dados experimentais e devem dar uma linha reta no gráfico $1/(q_m)$ em função de $1/(C)$, de acordo com a equação 2.3 (b), caso o sistema obedeça a isoterma de Langmuir (RUTHVEN, 1991). Constata-se, no entanto que poucos sistemas

ajustam-se perfeitamente ao Modelo de Langmuir, esse modelo fornece uma simples representação qualitativa do comportamento de muitos sistemas(KIRK and OTHMER, 1994).

3.7.3.3. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Os sistemas reais podem ser mais bem representados por este tipo de isoterma que pode ser expressa por:

$$q = KC^{1/n} \quad \text{para } n < 1 \quad \text{ou} \quad \text{Log } q = (1/n) \log C + \log K \quad (2.4)$$

sendo,

q a concentração de sorbato;

C é a concentração de equilíbrio;

K e n são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção de líquidos (CIOLA, 1981).

Mesmo sendo empírica, a expressão de Freundlich é aplicada com certa freqüência na indústria de forma especial na adsorção de líquidos. Sua aplicação é limitada a uma estreita faixa e não se reduz à lei de Henry a baixas concentrações.

3.7.3.4. Isoterma de Langmuir- Freundlich

A limitação do modelo teórico de Langmuir tem levado vários autores a introduzirem na expressão o modelo de potência de Freundlich, buscando dessa forma associar o teórico ao experimental para uma melhor representação dos dados.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{K_{eq} \cdot C^n}{1 + K_{eq} \cdot C^n} \quad (2.5)$$

A concentração do adsorbato, é representada por C e K_{eq} é a constante de equilíbrio de adsorção. A concentração do sorbato é q, e q_s é o limite de saturação da monocamada e n é a constante do modelo.

3.7.3.5. Isoterma de B.E.T (Brunauer, Emmett e Teller)

O modelo apresentado por Brunauer e colaboradores para adsorção em multicamadas tem as seguintes suposições:

- Cada molécula da primeira camada oferece um sítio para as camadas subsequentes;
- As moléculas da segunda camada em diante, que se encontram em contato com outras moléculas, comportam-se essencialmente como líquido saturado;
- A entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção;

- A entalpia das camadas subsequentes é considerada igual a própria entalpia de vaporização de adsorbato.

Dessas considerações e da teoria cinética dos gases, deriva a equação da isoterma de B.E.T:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{1}{1 - \frac{P}{P_s}} - \frac{1}{1 + \frac{(a-1).P}{P_s}} \quad (2.6)$$

onde q_m representa a cobertura da primeira camada e P_s é a pressão de saturação do adsorbato na temperatura do sistema (CAVALCANTI JR., 1998).

Brunauer, Emmett e Teller analisaram dezenas de isotermas de fisissorção e observaram que, de forma geral, elas apresentam um comportamento que não são possíveis de explicar utilizando-se do modelo de Langmuir. Dessa forma classificaram, então as isotermas em cinco tipos característicos (SMITH, 1981) mostrados na Figura 6.

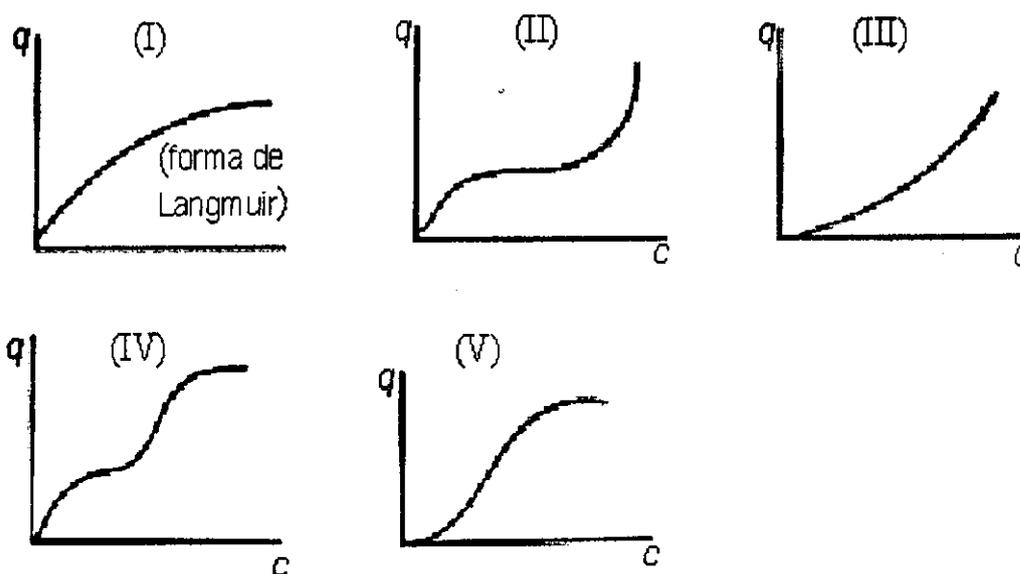


Figura 6. Tipos de Isotermas de Adsorção de B.E.T (SMITH, 1981).

As isotermas do tipo I normalmente são características de adsorventes microporosos, onde se observa um total preenchimento dos poros do adsorvente. Para adsorventes com tamanho grande de poros, observam-se as isotermas II e III. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas nas paredes dos poros com diâmetro muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato. A isoterma tipo V é obtida quando ocorrem efeitos de atração inter molecular sorbato-sorbato (RUTHVEN, 1984).

A Equação 2.6 pode representar as isotermas de adsorção física dos tipos I, II, III, dependendo do valor da constante 'a'. O principal emprego do modelo de B.E.T é na definição da área específica de sólidos, derivada da informação sobre a capacidade da monocamada, utilizando gases inertes como sorbato (He, Ar, N₂).

3.8. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção consiste em acompanhar com o tempo a transferência de massa da fase fluida para o interior do sólido adsorvente. Essa transferência é a resultante de três etapas do processo: resistência do filme líquido externo; resistência difusional no macroporo, caso o material adsorvente seja constituído por pellets; resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas. A representação esquemática de acordo com RUTHVEN (1984) pode ser vista na Figura 7.

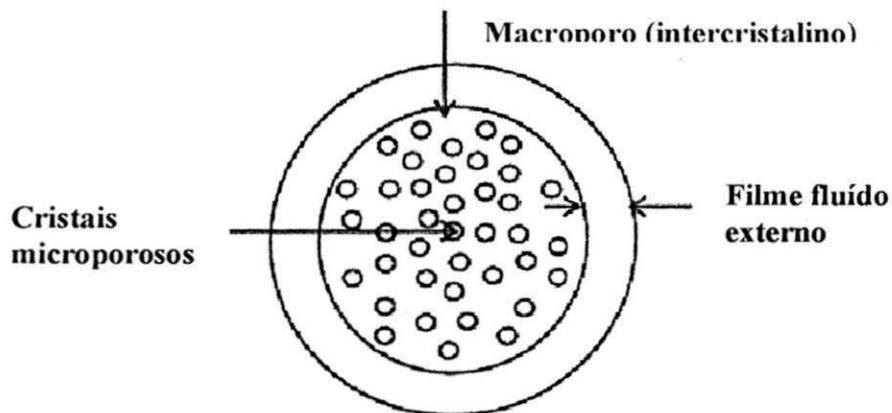


Figura 7. Diagrama Esquemático do Pellet Adsorvente Mostrando as Três Principais Resistências para Transferência de Massa.

Em muitos casos, a velocidade de adsorção é resultado apenas da dominância de uma das etapas ou a combinação entre elas. O conhecimento da etapa dominante do processo é fundamental importância na modelagem do

sistema já que é o fator que influenciará diretamente a eficiência de um processo particular. RUTHVEN (1984) sugere vários modelos, principalmente para sistema com zeólitas como adsorventes.

3.9. Modelo para a Cinético de Adsorção

Existem diversos mecanismos da cinética de adsorção sobre meios porosos. RUTHVEN (1984), apresenta vários modelos, principalmente para sistemas com zeólitas como adsorventes, para etapa controladora difusional no microporo, etapa controladora difusional no microporo, em ambos: macroporo e microporo.

O modelo utilizado neste trabalho para o cálculo do valor do coeficiente de difusão postula como etapa controladora predominante à resistência à difusão nos microporos. As hipóteses são:

- As formas das partículas elementares da peneira molecular se assemelham à das esferas;
- Sistema isotérmico;
- A solução é bem agitada, eliminando a etapa de difusão no filme líquido externo;
- A concentração do adsorbato na solução é sempre uniforme e inicialmente C_{iA} (concentração inicial da solução);
- A peneira molecular é inicialmente livre de adsorbato;
- O fenômeno é regido pela difusão em regime transiente;
- O coeficiente de difusão é independente da concentração.

Através da relação da 2ª Lei de Fick em coordenadas esféricas:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial r^2}{\partial r} \frac{\partial q}{\partial r} \quad (2.8)$$

e tendo como condições iniciais,

$$\begin{array}{lll} t=0 & q=0 & r \leq a \\ t>0 & q = q_e(t) & r=a \\ & q = q_t (< q_e) & r \leq a \quad m=m_t \\ t \rightarrow \infty & q = q_e & r \leq a \quad m=m_\infty \end{array}$$

A relação da quantidade $\frac{m_t}{m_\infty}$ é dada pela Equação (2.9).

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+\lambda_n^2\alpha^2} \exp\left(\frac{-D\lambda_n^2 t}{a^2}\right) \quad (2.9)$$

os valores de λ_n são raízes diferentes de zero

$$\operatorname{tg} \lambda_n = \frac{3\lambda_n}{3+\alpha\lambda_n^2} \quad (3.0)$$

α é a razão entre os volumes da solução e esfera, podendo ser expresso pela Equação (3.1).

$$\frac{m_\infty}{VC_{ia}} = \frac{1}{1+\alpha} \quad (3.1)$$

sendo V o volume da solução.

m_t = Massa de propanotiol no adsorvente após o tempo t

m_{∞} = Massa de propanotiol no adsorvente no equilíbrio

q_e = Concentração mássica propanotiol no adsorvente no equilíbrio(mg propanotiol/g de adsorvente).

D = Coeficiente de difusão (m^2/s)

3.10. Técnicas de Caracterização

3.10.1. Difração de Raios X

O método de difração de raios X é fundamentado na lei de Bragg que se baseia no princípio de que a rede cristalina é composta por átomos arranjados em planos paralelos, separados por uma certa distância e que vão servir como centros de difração dos raios X. Os átomos do cristal recebem a radiação com um determinado comprimento de onda, sob um certo ângulo incidente e reemitem em todas as direções. Em algumas destas direções a difração é construtiva, e desta forma ocorre a detecção do sinal de emissão em determinados ângulos e intensidade, característicos para cada elemento da rede cristalina (BARROS, 2002).

Neste método aplicado em materiais cristalinos, uma radiação monocromática é dirigida a uma amostra deste material, onde são observadas reflexões ou difrações dos raios sob vários ângulos, como apresenta a Figura 8, e a relação entre o comprimento de onda do feixe do raio, λ , o ângulo de difração, 2θ , e a distância entre cada conjunto de planos atômicos do cristal, d , é dada pela lei de Bragg, onde n representa a ordem de difração.

$$n \lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (2.7)$$

A Equação (2.7) permite calcular as distâncias interplanares do material que está sendo estudado, sabendo-se que estes espaçamentos dependem unicamente da dimensão da célula unitária do cristal, embora as intensidades dos raios difratados são uma função da localização dos átomos na célula unitária (VIEIRA, 1996).

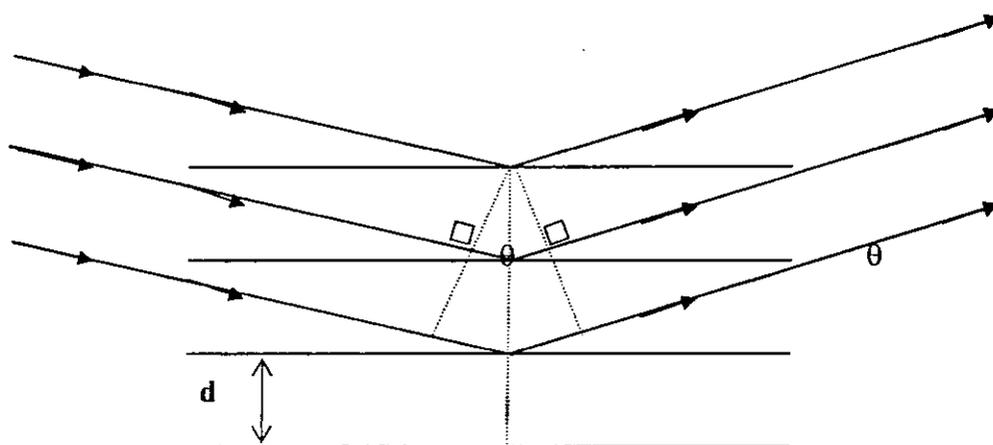


Figura 8 - Difração de Raios X por um cristal (VIEIRA, 1996).

A técnica de difração de Raios X, quando aplicada às zeólitas, fornece informações importantes como a identificação da estrutura e de possíveis fases contaminantes, determinação do grau de cristalinidade e os parâmetros de célula unitária (a_0) (JORDÃO, 2001).

3.10.2. Análise Química por Espectrofotometria de Absorção Atômica

A espectroscopia de absorção atômica é definida como um método para determinação da concentração de elementos metálicos em solução. Essa técnica consiste no fornecimento de energia térmica para se obter a atomização e de energia de uma fonte luminosa para a excitação dos átomos produzidos (estados eletrônico excitado), cuja absorção é quantizada (BEATY & KERBER, 1993).

O princípio da análise por AAS consiste, portanto, na aplicação de energia térmica, suficiente para promover a atomização da amostra, e no uso de uma fonte contínua de luz, emitida no comprimento de onda característico do elemento em análise. Este feixe luminoso passa pela nuvem atômica, permitindo que seja estabelecida a relação entre a quantidade de luz absorvida e o número de átomos presentes na amostra, tomando possível o cálculo da concentração do elemento (BEATY & KERBER, 1993).

3.10.3. Análise Térmica (ATG e ATD)

A análise térmica vem sendo muito utilizada em várias áreas científicas na caracterização de sólidos, pois possibilita uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando materiais de diferentes naturezas são submetidos a variações de temperatura (RIVES, 2000).

Na análise termogravimétrica (ATG), a variação de massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo. Um gráfico de

massa ou da percentagem de massa como função da temperatura é chamado de curva termogravimétrica (curva TG).

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura de referência T_r , e a da amostra T_a , ou seja ($\Delta T = T_r - T_a$), em função da temperatura ou do tempo. A curva ATD é obtida através do gráfico de ΔT em função do tempo ou da temperatura do processo.

Através de ATD pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões da estrutura cristalina) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral, transições de fases, com a fusão, dessorção, desidratação, redução e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos ($\Delta H > 0$), enquanto que cristalizações, adsorção, oxidações, algumas reações de decomposição (degradação oxidativa, óxido-redução, estado sólido) produzem efeitos exotérmicos ($\Delta H < 0$) (ARAÚJO, 2001).

THOMPSON et al. (1989), percebeu que na zeólita Beta, contendo unicamente Si e Al, é possível diferenciar por ATD/ATG quatro regiões de perda de peso, que são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Regiões de Temperatura e Perda de Massa por Análise Térmica com Fluxo de Ar na Zeólita Beta (THOMPSON et al., 1989).

Região	T (°C)	Processo	Efeito
I	25-220	Endotérmico	Desidratação
II	220-350	Exotérmico	Oxidação do TEAOH ocluído
III	350-500	Exotérmico	Oxidação do TEA ⁺ que compensa o Al
IV	500-700	Exotérmico	Oxid. dos produtos da decomposição do TEA ⁺

Estima-se que o processo da região II, esteja relacionado com a oxidação do TEAOH ocluído nos canais e com os cátions TEA⁺, que compensam defeitos da rede em forma de grupos SiO⁻, admitindo-se que as regiões III e IV, são geradas pela decomposição oxidativa de espécies de tetraetilamônio.

3.10.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura é amplamente utilizado devido ao seu alto poder de resolução, da ordem de 3nm e a sua considerável profundidade de foco, que chega a ser 300 vezes maior que o microscópio óptico.

O microscópio eletrônico de varredura explora a superfície da imagem ponto por ponto. Seu funcionamento se baseia em percorrer a amostra com um feixe muito concentrado de elétrons, de forma parecida com a varredura de um feixe de elétrons na tela de um aparelho de televisão. Os microscópios

eletrônicos de varredura podem ampliar os objetos 100 mil vezes ou mais. Esse tipo de microscópio é muito útil porque, ao contrário dos TEM ou dos microscópios ópticos, produz imagens tridimensionais realistas da superfície do objeto.

Com o advento da Microscopia Eletrônica, abriu-se um largo campo na caracterização de sólidos. Esta técnica apresenta a vantagem de se obter uma imagem real da amostra, com grande aplicação e alta resolução (PERRONE, 1965).

Como as zeólitas são formadas por microcristais de dimensões da ordem de micros (μm) ou menores, através da imagem ampliada é possível identificar outras fases presentes, assim como, determinar a morfologia e distribuição dos tamanhos das partículas da zeólita.

3.10.5. Adsorção de Nitrogênio por BET

As isotermas de adsorção podem ser determinadas experimentalmente por métodos estáticos ou dinâmicos. Independentemente do caso, a amostra deve ser previamente desgaseificada preferencialmente por aquecimento com evacuação. Nos métodos estáticos, admite-se quantidades sucessivas da substância a adsorver num volume previamente evacuado onde se coloca a amostra e determina-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão. A quantidade adsorvida pode ser determinada gravimetricamente, usando balanças, ou volumetricamente onde se aplica a lei

dos gases ideais tendo-se o conhecimento prévio do volume do sistema. O gás freqüentemente utilizado nesse método é o nitrogênio (N_2) e o mesmo fornece importantes informações texturais e estruturais do sólido analisado (NEVES, 2003).

Em análises de adsorção podem ser empregados diversos adsorbatos, entretanto, o mais utilizado é o nitrogênio a temperatura de nitrogênio líquido. O uso de temperaturas baixas aumenta as fracas forças de adsorção, o que facilita as medidas experimentais (GIANNETO, 1990).

CAPÍTULO IV

4. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Esse capítulo descreve todos os materiais utilizados, assim como o procedimento experimental compreendendo as seguintes etapas: síntese da zeólita Beta; impregnação e troca iônica da zeólita, técnicas de caracterização; estudo cinético da adsorção de enxofre e modelagem para o cálculo do coeficiente de difusão.

4.1 Materiais e Equipamentos

Reagentes utilizados na Síntese da zeólita Beta

1. Aluminato de sódio, 54% Al_2O_3 , 4% Na_2O em peso, com a seguinte fórmula:

NaAlO_2 0,125 Na_2O 0,025 H_2O (Riedel-de-Haen)

2. Hidróxido tetraetilamônio (TEAOH) 20% aquoso (Sigma)
3. Sílica amorfa aerosil, marca AEROSIL 200 (Degussa)
4. Nitrato de Sódio (NaNO_3) (Vetec)

Reagentes utilizados na impregnação e troca iônica da zeólita Beta

1. Cloreto de zinco para análise, Merck (solução)
2. Nitrato de níquel para análise, Merck (solução)
3. Nitrato de zinco para análise, Merck (solução)

Reagentes utilizados na preparação das soluções (mistura sintética)

1. Ciclohexeno P. A. com pureza de 99%, $M = 82,15\text{g/mol}$, densidade = 0,811, ponto de ebulição = 83°C (Merck)

2. Propanotiol P. A. com pureza de 96% em peso, $M = 76,16\text{g/mol}$, densidade = 0,84, ponto de ebulição = 67 – 68°C (Merck)

Materiais e Equipamentos

1. Estufa
2. Mufla
3. Balança Analítica
4. Autoclaves
5. Agitadores Magnéticos
6. Filtro micropore em teflon
7. Erlenmeyers de vidro com tampa de teflon(50ml)
8. Seringas de vidro (3ml)
9. Balão de fundo chato de 2L
10. Bomba de vácuo
11. Cromatógrafo CG Varian
12. Aparelho de Difração de Raios X
13. Aparelho de ATG (SHIMADZU)
14. Absorção Atômica
15. BET

4.2 Síntese da zeólita Beta

Foram realizadas sínteses com relação molar $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=12,5$, utilizando hidróxido de tetraetilamônio, como direcionador, com 4 dias de

cristalização. Todas as sínteses foram realizadas à temperatura de cristalização constante de 130°C.

A síntese, na forma sódica da zeólita Beta, foi realizada baseada no procedimento utilizado por CARVALHO, 1996. Os seguintes reagentes foram utilizados: Sílica amorfa aerogel marca AEROSIL 200 (Degussa); Aluminato de sódio, 54% Al₂O₃, 41% Na₂O em peso, fórmula: NaAlO₂ 0,125 Na₂O 0,025H₂O (Riedel-de-Haen); Hidróxido tetraetilamônio (TEAOH) 20% aquoso (Sigma). As quantidades de reagentes foram adicionadas de tal forma a se obter, após a síntese, cristais de zeólita com a relação molar TEA₂O/Al₂O₃ e Na⁺/SiO₂ de 12,5 e 3,1 respectivamente.

A composição molar da mistura reacional utilizada na síntese da zeólita Beta está representada na seguinte equação:



O gel reacional foi preparado a partir de quantidades determinadas dos reagentes: 8,4702g de H₂O, 1,5144g de NaCl, 0,4884g de NaAlO₂, 47,7428g de TEOH, 7,7844g de SiO₂, obedecendo-se à seguinte metodologia: inicialmente, dissolveu-se o cloreto de sódio na água empregada na mistura reacional. Em seguida, foi dissolvido o aluminato de sódio na solução anterior. Posteriormente, adicionou-se o direcionador (TEAOH) e, por último, foi adicionada, lentamente, a sílica sob agitação com um bastão de vidro, obtendo-se ao final aproximadamente 66g de gel. Este gel foi dividido em duas autoclaves, Figura 9, e foram colocados em estufa para a cristalização a 130°C.

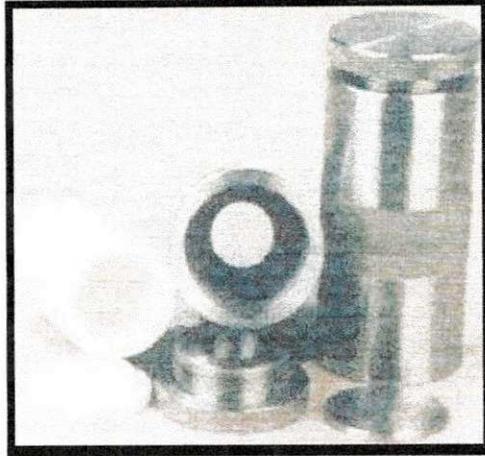


Figura 9. Autoclaves e Cubetas Empregadas na Síntese

Ao término do tempo de cristalização, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas em água corrente. As amostras foram centrifugadas com uma solução saturada de NaNO_3 para auxiliar a precipitação. Em seguida os sólidos foram lavados com álcool e água e centrifugados até obter-se o pH da solução sobrenadante em torno de 8,0. Os sólidos foram secos em estufa a 110°C por um período de, aproximadamente, 3 horas. Após secagem a zeólita, Figura 10, encontrava-se na sua forma sódica com o direcionador ocluído em seus poros. O rendimento de zeólita Beta foi de 6,0g/100g de gel aproximadamente.

A calcinação da Beta foi realizada em uma mufla sob temperatura de 500°C em um tempo de 6h, com a finalidade de remover o direcionador orgânico dos poros da zeólita.



Figura 10. Zeólita Beta Sódica Preparada

4.3 Determinação do Volume Poroso da Beta

Foi determinado o volume poroso aparente de uma amostra (zeólita Beta), através da técnica do ponto úmido, com o objetivo de determinar o volume poroso disponível. Este corresponderá ao volume máximo de solução para ser utilizado na impregnação.

O volume poroso foi calculado da seguinte maneira:

1. Pesou-se 1g da amostra.
2. Gotejou-se através de uma bureta a solução com concentração desejada de zinco até atingir o ponto úmido.
3. Estimou-se o volume poroso relacionando-se com o volume de solução utilizado para atingir o ponto úmido.

4.4 Impregnação da Zeólita Beta

O adsorvente Zn/Beta foi preparado por impregnação ao ponto úmido, na forma de pó. Foi utilizado cloreto de zinco como precursor de Zn. As composições desejadas foram de 0,25%, 0,5%, 5,0%, 7,0%, de Zn.

A impregnação seguiu a seguinte ordem:

- Dopagem da zeólita Beta com a solução de cloreto de zinco
- Secagem em estufa, a 40°C por 3 horas.
- Calcinação em forno de mufla a 500°C, por 6h.

Os cálculos utilizados para determinação do volume de solução para impregnação estão apresentados a seguir:

- Porcentagem de Zn para 10g de Beta:

$$\%(Zn) = \frac{10 \cdot \%X}{100} \quad (3.2)$$

$\%X = 0,5$ e 5% de zinco

- Cálculo da massa do Cloreto de Zinco ($ZnCl_2$):

$$m(ZnCl_2) = \frac{PM(ZnCl_2) \cdot \%(Zn)}{PM(Zn)} \quad (3.3)$$

O valor determinado de $m(ZnCl_2)$ foi realizado para preparar a solução com 0,5% de zinco cujo valor de volume da solução será determinado a seguir.

- Cálculo da massa real da Beta utilizado como suporte:

$$m(Beta) = 10g - \%(Zn) \quad (3.4)$$

- Cálculo do volume de solução(mL):

$$V(mL) = m(Beta) \cdot \text{volume poroso}(mL / g) \quad (3.5)$$

Foi realizada também a impregnação da Beta com 1,5% de níquel, utilizando como fonte o nitrato de níquel, seguindo a mesma metodologia de impregnação da zeólita Beta com zinco

4.5 Troca Iônica da Zeólita Beta

Com o objetivo de avaliar os métodos de preparação dos adsorventes, realizamos uma troca iônica com solução de nitrato de zinco, com uma composição de 5,0% de zinco.

A troca iônica foi realizada da seguinte forma: Em um balão de 2 L de fundo chato, colocou-se a zeólita e deixou sob agitação durante 2 horas em um agitador magnético a uma velocidade de 4 rpm. Adicionou-se lentamente a solução de nitrato de zinco com um auxílio de uma pipeta de 10 mL e durante essa troca o pH foi controlado com o auxílio de uma solução de HCl a 6%. Em seguida a suspensão de zeólita foi filtrada a vácuo lavando com água destilada na mesma temperatura da solução. A torta foi colocada em estufa para secar por 12 horas a 393K.

4.6 Técnicas de Caracterização

As amostras impregnadas foram submetidas às análises de caracterizações físico-químicas. As técnicas utilizadas neste trabalho são descritas a seguir.

4.6.1 Difração de Raios-X

As análises de difração de raios X foram realizadas num equipamento D-5000 da Siemens, no laboratório de raios X do Departamento de Física da UFPE. Foi utilizado o método do pó, compactando a amostra em lâmina de vidro, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$. A velocidade do goniômetro foi de $2^\circ/\text{min}$, com faixa de varredura 2θ de 5 a 50° .

4.6.2 Espectrometria de Absorção Atômica

O método baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros não excitados, em estado gasoso. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental é capaz de absorver as radiações de comprimento de onda iguais aos que ela emite quando excitada aos níveis de energia mais altos.

Na absorção atômica, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar um feixe de radiação com comprimento de onda que possa ser convenientemente absorvido. Para isto, utilizou-se lâmpada de cátodo oco de zinco.

Os adsorvente impregnados com zinco e níquel foram encaminhados para o CCDM-Centro de Desenvolvimento de Caracterização de Materiais de São Carlos-SP, onde foram analisadas quanto ao teor de metal contidas em cada uma das amostras, usando a espectrometria de absorção atômica.

4.6.3 Análise Termogravimétrica

As curvas TG foram obtidas em uma termobalança SHIMADZU modelo TGA-50, em atmosfera de 20 mLmin⁻¹ de ar e 20 mLmin⁻¹ de nitrogênio. Nesta análise foram utilizados cadinhos de alumina, razão de aquecimento de 10°C/min, massa da amostra de 5,0 ± 0,5 mg em intervalo de temperatura de 25 a 900°C. O tratamento dos dados coletados foi realizado em programa TASYs. O equipamento utilizado para que fossem feitas as medidas de ATG foi fornecido pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB, pela pessoa do professor Gouveia.

4.6.4 BET

Os adsorventes foram encaminhados para o CCDM-Centro de Desenvolvimento de Caracterização de Materiais de São Carlos - SP, onde foram analisados por BET com N₂.

4.6.5 MEV

Uma pequena quantidade de zeólita sódica com o direcionador foi depositada sobre o porta-amostras. Em seguida efetuou-se um recobrimento do porta-amostras com uma fina camada de ouro por vaporização, para garantir uma condutividade elétrica uniforme da amostra. Ao término dessas etapas, a amostra foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura – PHILIPS, modelo XL.

Essa análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica de São Paulo (EPUSP).

4.7 Preparação da Solução (gasolina sintética)

A mistura sintética (gasolina) composta por propanotiol (contaminante) e ciclohexeno (hidrocarbonetos) foi preparada de forma a se obter uma concentração de 1000 ppm de enxofre.

4.8 Estudo Cinético de Adsorção

A técnica adotada foi o método de imersão em banho finito de líquido, como mostra a Figura 11, utilizando-se 50mL de uma solução de 1000 ppm de enxofre em ciclohexeno num Erlenmeyer de 50mL com tampa de teflon contendo 5g de adsorvente. O conteúdo do Erlenmeyer foi mantido em agitação constante de 600rpm por 24 horas a temperatura ambiente (28°C). Foram retiradas alíquotas de 0,1mL para análise no cromatógrafo a gás, Figura 12, nos intervalos de tempo de 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 360, 1080 e 1440 minutos, para que fosse obtida a curva da quantidade adsorvida de enxofre em função do tempo a fim de se avaliar o tempo de saturação. Além disso, foi retirada uma amostra da solução de 1000ppm antes do estudo cinético (branco). As amostras foram filtradas com filtro Micropore e analisadas no cromatógrafo a gás CG Varian.



Figura 11. Sistema Utilizado no Estudo Cinético de Remoção de Enxofre.



Figura 12. Cromatógrafo CG Varian.

4.9 Modelagem para o Cálculo do Coeficiente de Difusão

O modelo utilizado na modelagem do cálculo do coeficiente de difusão dos dados cinéticos de adsorção foi proposto como modelo a resistência difusional no microporo, utilizando a Equação (2.9)

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+\lambda_n^2\alpha^2} \exp\left(\frac{-D\lambda_n^2 t}{a^2}\right), \text{ com 10 termos da série.}$$

A Equação (2.9) solução da equação difusional, Equação (2.8), para volume finito, pode ser substituída pela solução para condição constante na superfície quando,

$$\Lambda = (C_o - C_e)/C_o < 0,1 \quad (3.6)$$

onde,

Λ = fração de sorbato adsorvido no equilíbrio

Os valores de $\alpha = (1/\Lambda - 1)$ foram calculados, considerando o volume da solução (V) constante. Os valores de λ foram calculados a partir do método de Muller's com ajuda do programa Fortran. O valor do raio da partícula do adsorvente foi considerado 0,3 μ m, conforme mostra o resultado do ensaio de MEV do adsorvente, Figura 15. A partir dos dados experimentais da capacidade de adsorção e com os parâmetros α , λ_n e raio, foram calculados os coeficientes de difusão para cada adsorvente, através do método iterativo mediante ajuste não linear de mínimos quadrados pelo algoritmo LEVENBERG-MARQUART modificado, utilizando Fortran.

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações

5.1.1 Difração de Raios X

A Figura 13 apresenta o DRX da BEA em sua forma sódica. Este por sua vez foi comparado com o difratograma da amostra padrão, Figura 14, onde é possível verificar que o material sintetizado apresenta uma única fase cristalina correspondente a zeólita Beta.

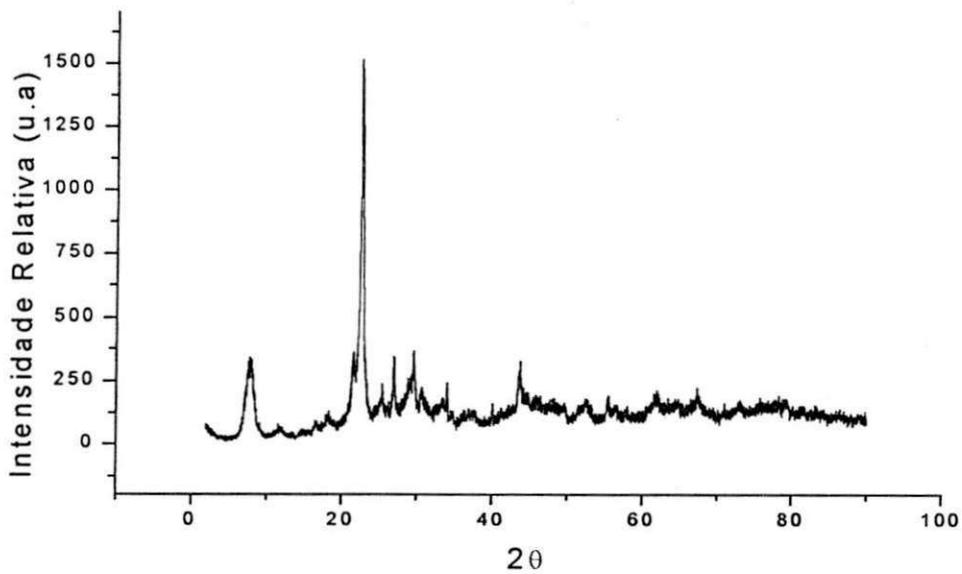


Figura 13 . DRX da Zeólita Beta

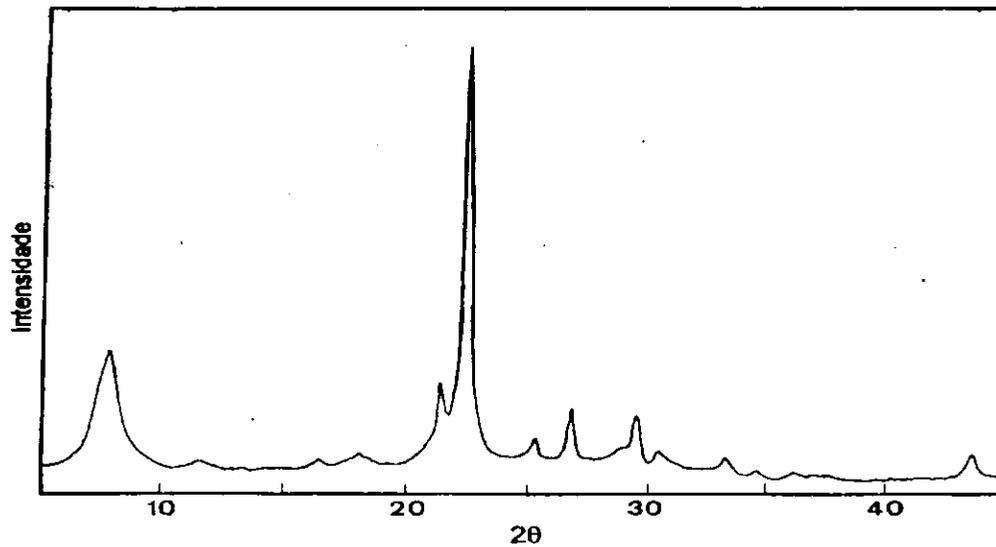


Figura14 - Difratoograma de Raios-X Padrão da Zeólita Beta(CARVALHO, 1996).

A partir das análises de DRX das amostras após a impregnação Figura 13, foi observado que não houve alteração na cristalinidade da amostra após a impregnação com zinco, bem como não houve presença de outra fase cristalina diferente da zeólita Beta.

5.1.2 Espectrometria de Absorção Atômica

Pelos resultados das análises químicas dos adsorventes impregnados com zinco e níquel, Tabela 5, verificou-se que as impregnações realizadas foram satisfatórias, pois os adsorventes apresentaram teores iguais aos teores desejados. Apenas o adsorvente Beta5,0%Zn teve um valor próximo do esperado.

Tabela 5- Análise Química dos Adsorventes
Impregnados com Zinco e Níquel.

Adsorventes	
	Teor de Zinco%
Beta 0,25%Zn	0,25
Beta 0,5%Zn	0,5
Beta 5,0 %Zn	4,0
Beta 7,0%Zn	7,0
	Teor de Níquel %
Beta 1,5%Ni	1,5

5.1.3 Análise Termogravimétrica

Com o objetivo de confirmar se o direcionador foi removido, durante a calcinação, efetuou-se a Análise Termogravimétrica - ATG das amostras calcinadas e de uma não calcinada. O resultado dessa análise pode ser observado no gráfico da Figura 14.

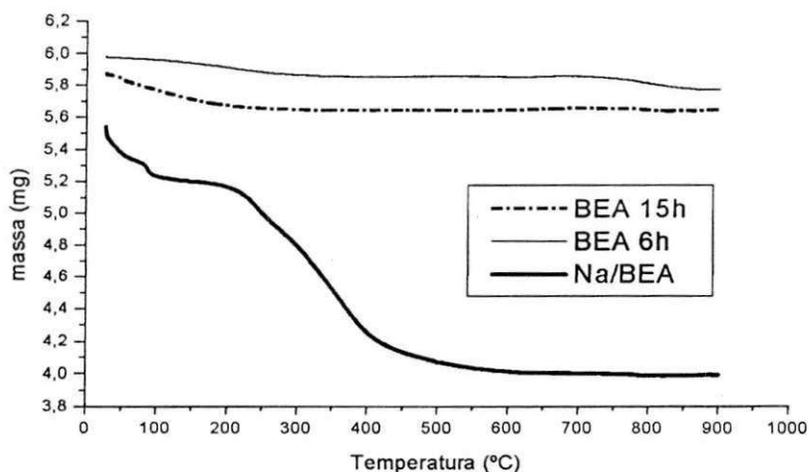


Figura 14. ATG da Zeólita Beta Sódica

Através do resultado de ATG foi possível perceber que apenas a amostra Na/BEA (com direcionador) apresentou significativa perda de massa atribuída à saída de direcionador.

5.1.4 Área Superficial - BET

A maior parte dos resultados de BET dos adsorventes impregnados com zinco e níquel, Tabela 6, mostram que quanto maior a quantidade de metal impregnado no adsorvente menor é a área superficial. Entretanto quando compara-se os adsorventes Beta 0,25%Zn e Beta 0,5%Zn, a área superficial maior foi do adsorvente com maior teor de metal.

Tabela 6 – BET dos Adsorventes Impregnados com Zinco e Níquel

Adsorvente	BET(m ² /g)
Beta 0,25%Zn	13,6064
Beta 0,5%Zn	19,9302
Beta 5,0 %Zn	11,3373
Beta 7,0%Zn	9,1997
Beta 1,5%Ni	12,7901

A Tabela 7 mostra o resultado de área superficial do adsorvente trocado com zinco. Através do valor do BET do adsorvente podemos verificar

que este apresentou uma área superficial maior quando comparado com os adsorvente impregnados com zinco e níquel.

Tabela 7 – BET do Adsorvente Trocado com Zinco

Adsorvente	BET(m ² /g)
Beta 5,0 %Zn	84,9791

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Através da micrografia das zeólita Beta sódica (BEA), Figura 15 , obtida a partir da análise de MEV foi observado que esta zeólita é formada por partículas com tamanhos médios da ordem de 0,6µm aproximadamente.

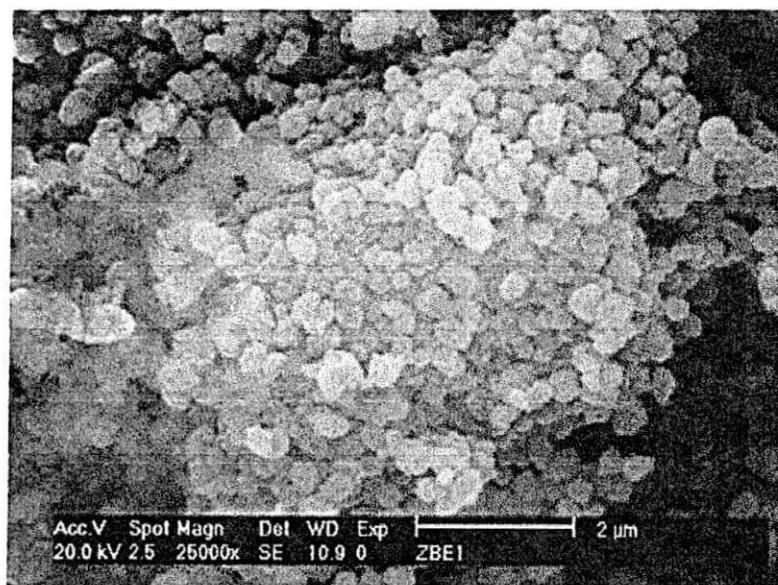


Figura 15. MEV da zeólita Beta

5.2 Volume Poroso

O volume poroso estimado da NaBeta, utilizando a técnica do ponto úmido, foi de 0,8mL/g. Este resultado encontra-se na mesma ordem de grandeza obtido por OLIVEIRA et al. (2004). O volume poroso encontrado por ele corresponde a 0,59 mL/g.

5.3 Estudo Cinético da Beta Impregnada

O contato líquido-sólido entre soluções de propanotiol e os adsorventes, realizado sob agitação do meio, possibilitou a tomada de amostras em diferentes tempos de operação a temperatura constante. A partir destas foram obtidas as curvas cinéticas que estão representadas nas Figuras 16 a 21. Nestas figuras são apresentados os resultados dos experimentos da cinética de adsorção a 28°C em banho finito dos adsorventes ZnBeta-0,25%, 0,5%, 5% e 7,0% e NiBeta-1,5%, utilizando-se para isto uma solução de 1000ppm de enxofre em ciclohexeno e 5g do adsorvente. Através desse estudo foi possível observar que com o passar do tempo os adsorventes adsorveram significativamente o propanotiol da gasolina sintética.

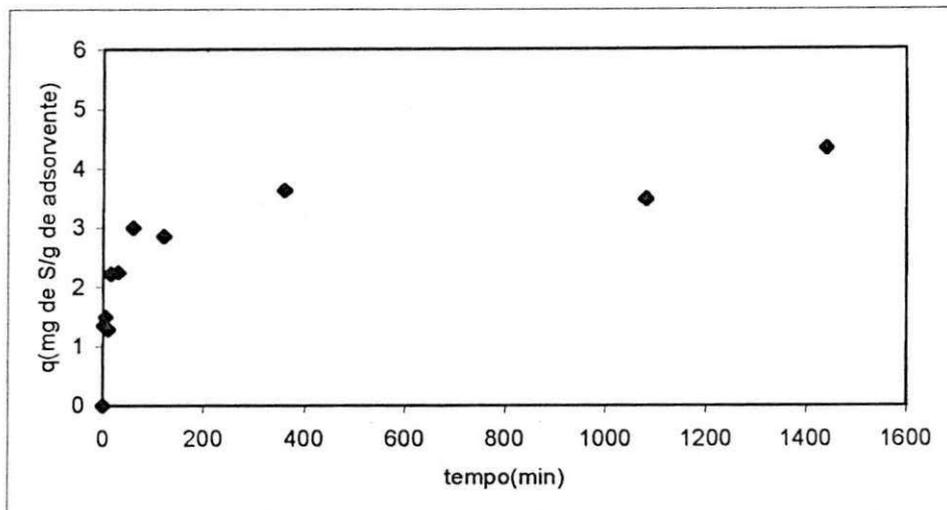


Figura 16. Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando Beta calcinada

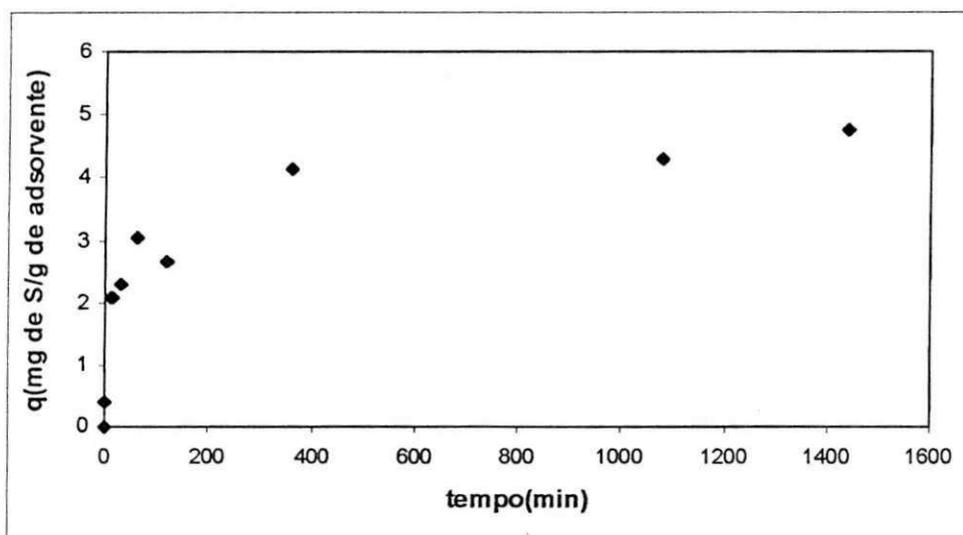


Figura 17. Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando ZnBeta0,25%

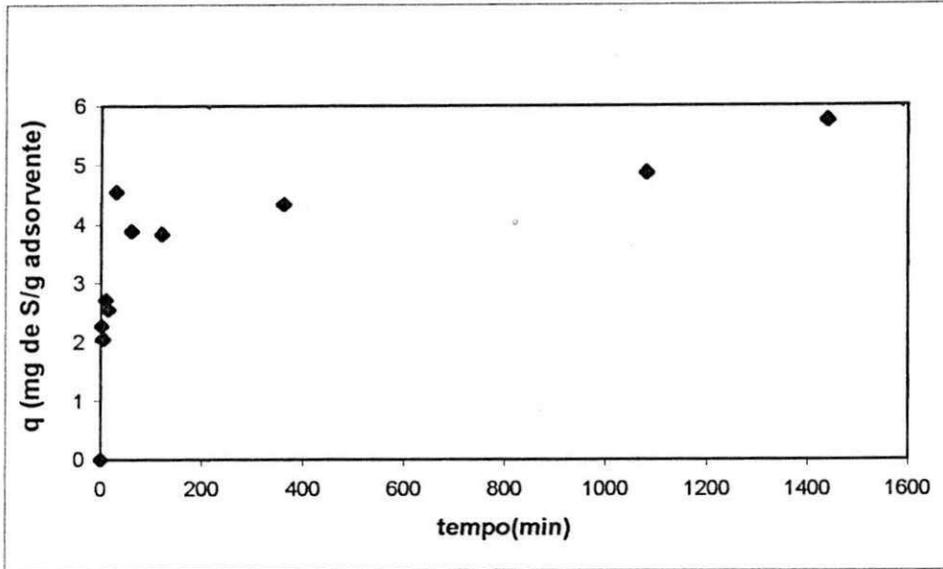


Figura 18. Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando ZnBeta0,5%

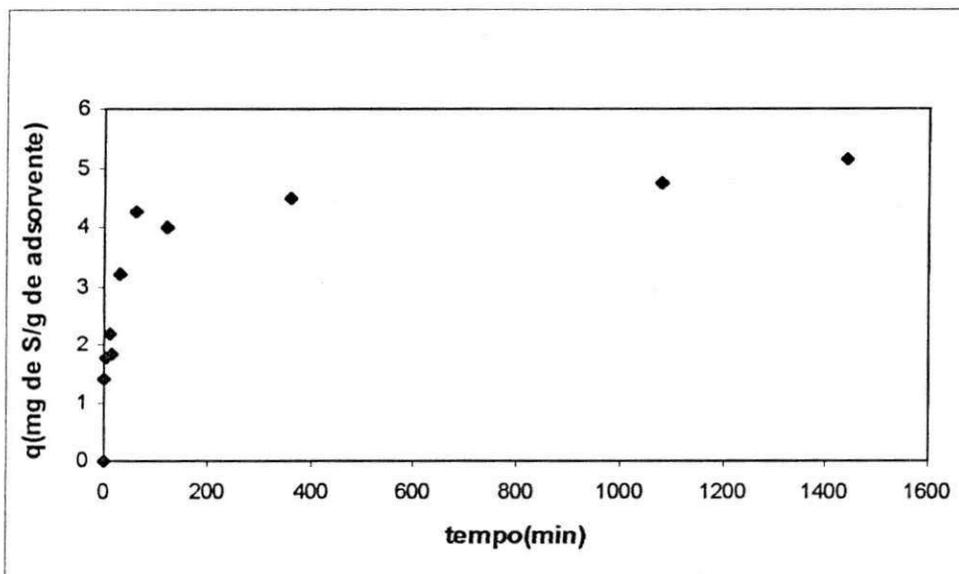


Figura 19. Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando ZnBeta5,0%

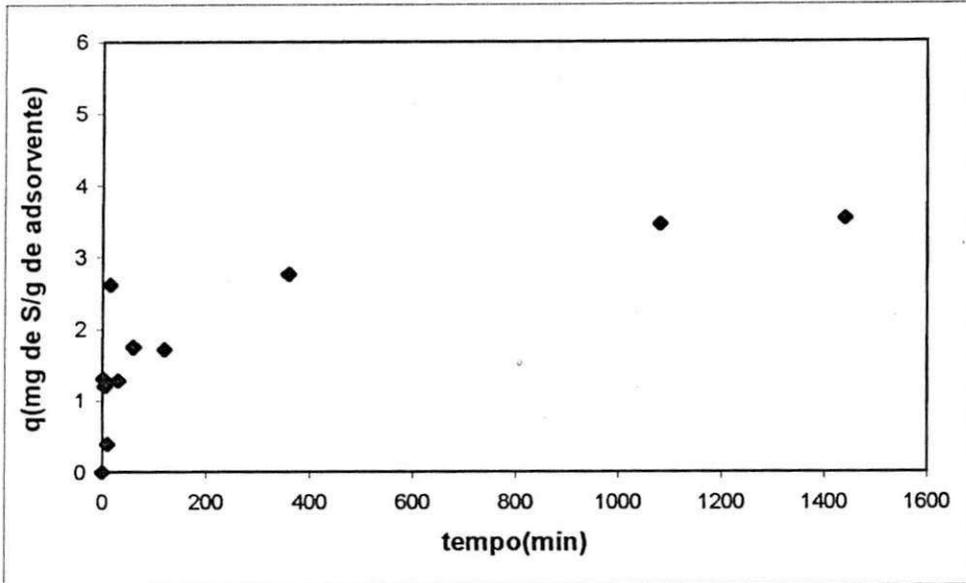


Figura 20. Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando ZnBeta7,0%

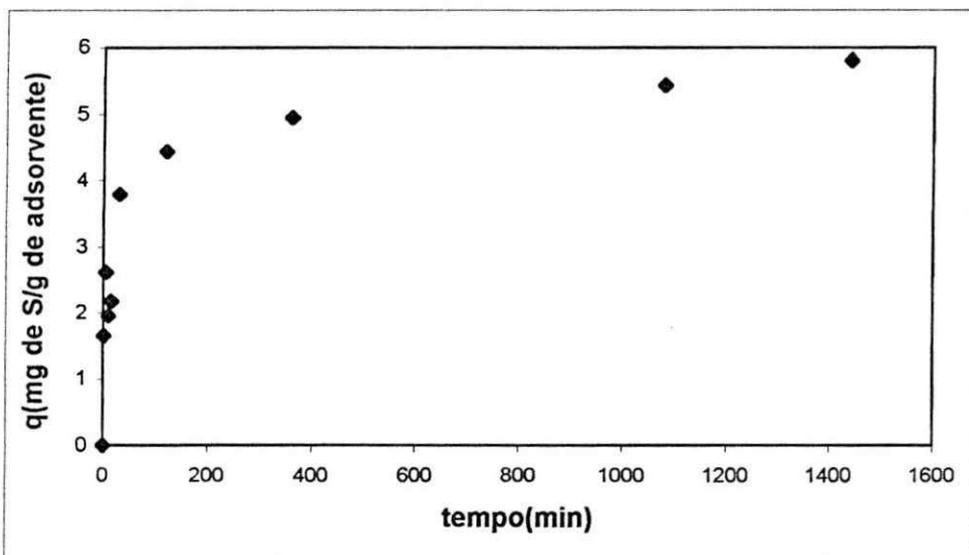


Figura 21. Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando NiBeta1,5%

De acordo com as curvas obtidas nas Figuras 16 a 21, pode-se observar que para as amostras de ZnBeta-0,25%,0,5%,5% foi obtida uma capacidade de adsorção em torno de 5mg de S/g de adsorvente. Este valor está bastante próximo do valor encontrado por Barros (2002), com o adsorvente ZnY-0,5%, onde a capacidade de adsorção foi de 5,9mg de S/g de adsorvente. Para a amostra ZnBeta7,0% foi obtida aproximadamente 4mg de S/g de adsorvente.

Para o adsorvente impregnado com níquel, NiBeta-1,5%, a capacidade foi em torno de 6mg de S/g de adsorvente, um pouco abaixo do valor encontrado por MACEDO (2003), pois este encontrou uma capacidade máxima de 8,3, utilizando o adsorvente Ni(5%)Y. Porém a quantidade de metal utilizada por ele no preparo do adsorvente foi bem maior.

Conforme apresentado na Figura 22, pode-se perceber que embora os adsorventes ZnBeta-0,25%,0,5%,5% tenham apresentados resultados de remoção de enxofre equivalente (5mg de S/g de adsorvente), o adsorvente de NiBeta-5% apresentou uma maior capacidade de adsorção (5,5mg de S/g de adsorvente). Para o adsorvente ZnBeta-7,0% não foi detectado uma boa remoção de enxofre, quando comparado com os demais, fato este que pode estar atribuído a pouca dispersão do metal. Para confirmar tal hipótese faz-se necessário à determinação de MET.

A incorporação do níquel na zeólita Beta a torna mais eficiente no processo de adsorção de enxofre que a incorporação do zinco evidenciando a importância de se incorporar níquel a zeólita, tendo em vista aumentos de capacidade de adsorção de compostos de enxofre contidos na gasolina sintética. Entretanto a incorporação do zinco nos adsorventes, por apresentarem valores de capacidades próxima do adsorvente impregnado com níquel e por serem mais barato, torna-se um adsorvente mais viável.

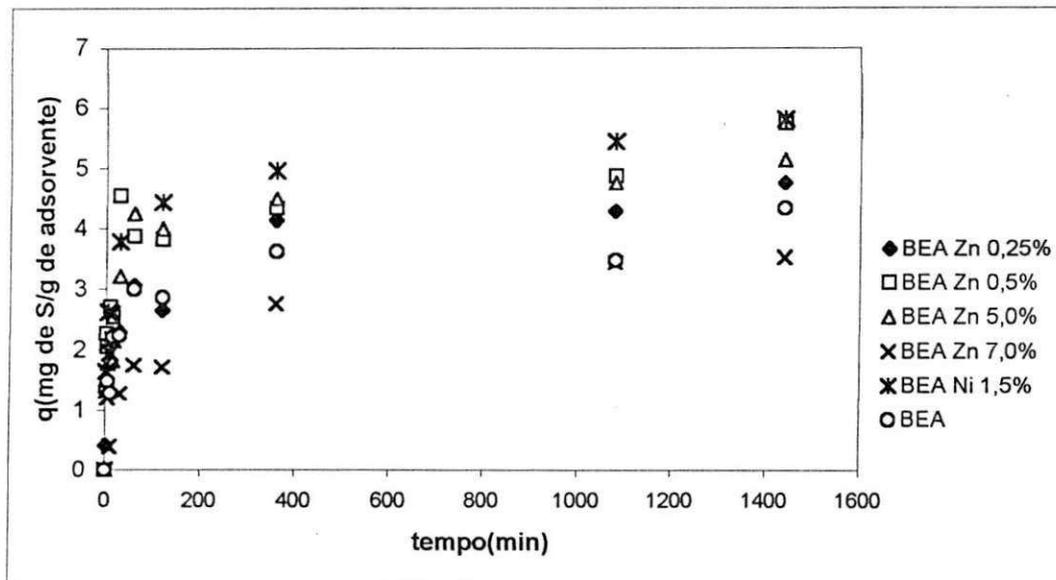


Figura 22. Cinética da Adsorção de Propanotiol de todos adsorventes estudados.

5.4 Estudo Cinético da Beta Trocada

A Figuras 23 mostra a cinética de adsorção de propanotiol utilizando a Beta trocada com 5% de zinco e a Beta impregnada com 5% de zinco.

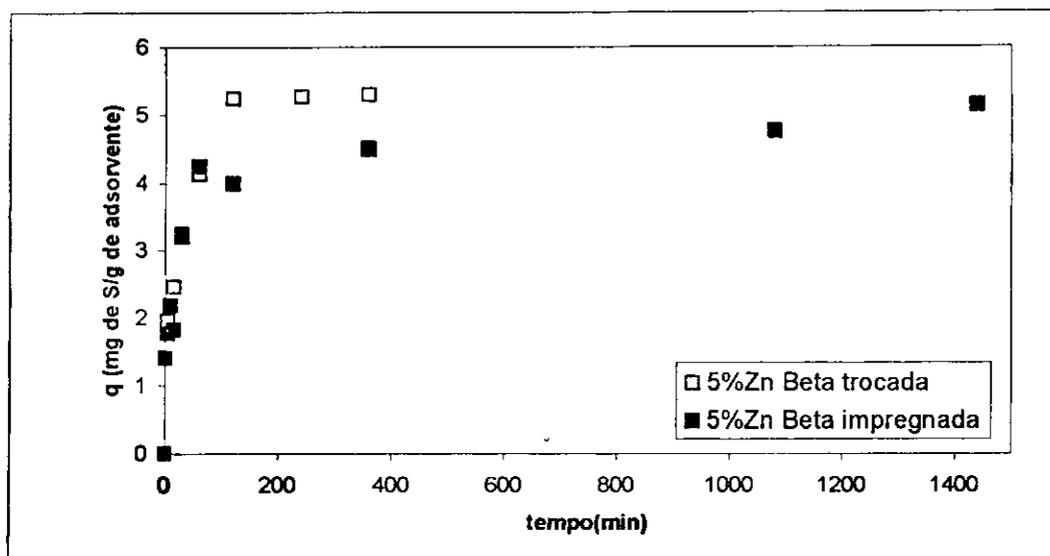


Figura 23. Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando ZnBeta5,0% trocada e ZnBeta5,0% impregnada

Através da Figura 23 pode-se perceber que a partir do tempo 125 minutos o equilíbrio é atingido com uma capacidade de adsorção aproximadamente igual a 5,3 mg de S / g de adsorvente. Esse resultado, da quantidade de propanotiol removido, esta muito próximo do valor encontrado para ZnBeta5% impregnada, que foi em torno de 5,5mg de S/ g de adsorvente. Entretanto a zeólita Beta trocada com 5% de zinco chegou ao equilíbrio mais rápido do que a zeólita Beta impregnada com

5% de zinco. Os dois métodos, de preparação de adsorvente, mostraram-se eficientes quanto à remoção de propanotiol da mistura ciclohexeno/propanotiol, no entanto o método usando troca iônica apresentou um resultado mais satisfatório, pois entrou no equilíbrio mais rápido.

5.5 Modelagem para o Cálculo do Coeficiente de Difusão

No presente caso, considerado o C_e igual a C_{final} da cinética, os valores de Λ encontrados foram:

Adsorventes	Λ
Beta	0,535
Beta 0,25%Zn	0,635
Beta 0,5%Zn	0,710
Beta 5,0 %Zn	0,588
Beta 7,0%Zn	0,436
Beta 1,5%Ni	0,717

Como os valores obtidos de Λ foram maiores que 0,1 foi necessário aplicar o modelo de volume finito, que não pode ser substituída pela solução para condição constante na superfície pois esta é para $\Lambda = (C_o - C_e)/C_o < 0,1$.

A Tabela 8 mostra os valores dos coeficientes de difusão calculados a partir de dados da cinética de adsorção e da Equação (29):

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+\lambda_n^2\alpha^2} \exp\left(\frac{-D\lambda_n^2 t}{a^2}\right) \quad (2.9)$$

Tabela 8- Coeficientes de Difusão dos Adsorventes (Beta, Beta 0,25%Zn , Beta 0,5%Zn , Beta 5,0 %Zn, Beta 7,0%Zn, Beta 1,5%Ni).

Adsorventes	Coeficiente de Difusão (m ² /s) x 10 ¹⁶	Coeficiente de Correlação R
Beta	0,514653	0,925326
Beta 0,25%Zn	0,256845	0,958045
Beta 0,5%Zn	0,353757	0,870150
Beta 5,0 %Zn	0,648926	0,965028
Beta 7,0%Zn	0,351843	0,826658
Beta 1,5%Ni	0,289973	0,953124

Através dos dados apresentados observa-se que o melhor resultado de difusão é o valor do adsorvente Beta impregnado com 5,0% Zn seguido do adsorvente Beta puro. Não se observou uma tendência definida entre os percentuais de Zn e os resultados de difusão, visto que o coeficiente de difusão na Beta impregnada com zinco aumenta com incremento do percentual de Zn até um máximo em torno de 5% de Zn e decresce para concentrações maiores. No caso do metal Níquel só se obteve para uma concentração, mas comparando-se com o Zinco, o valor difusional foi maior somente do que o adsorvente Beta a 0,25% de zinco.

O valor mais importante parece concentrar-se em torno do adsorvente com 5,0% de Zn que mostra um incremento no coeficiente de difusão de 26,9% em relação ao adsorvente Beta puro.

Com relação ao Adsorvente Beta com percentual de 1,5% de níquel, observa-se que o adsorvente Beta tem o coeficiente de difusão 77,48% maior.

As Figuras de 24 a 29 ilustram o ajuste do modelo sobre os pontos experimentais através do modelo com etapa controladora predominantemente a resistência à difusão nos microporos do adsorvente. Pode-se observar que os pontos experimentais apresentaram em geral uma boa concordância com a curva modelada. Entretanto os dados experimentais coletados dos adsorventes Beta 5,0%Zn, Beta 0,25%Zn, Beta 1,5%Ni apresentaram coeficientes de correlação, Tabela 8, maiores que os demais adsorventes, 0,965028; 0,958045; 0,953124 respectivamente.

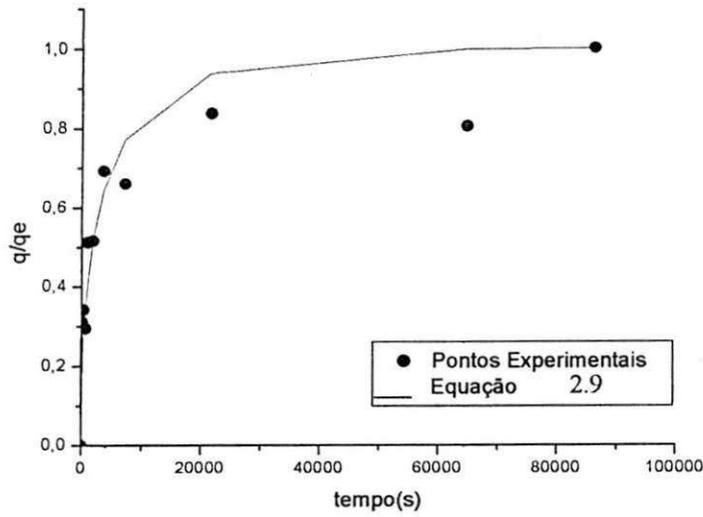


Figura 24 – Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Adsorvente Beta

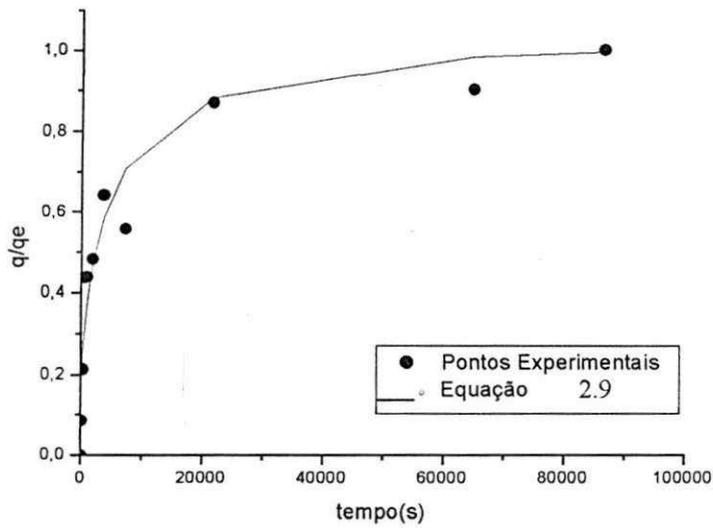


Figura 25 – Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Adsorvente Zn Beta 0,25%

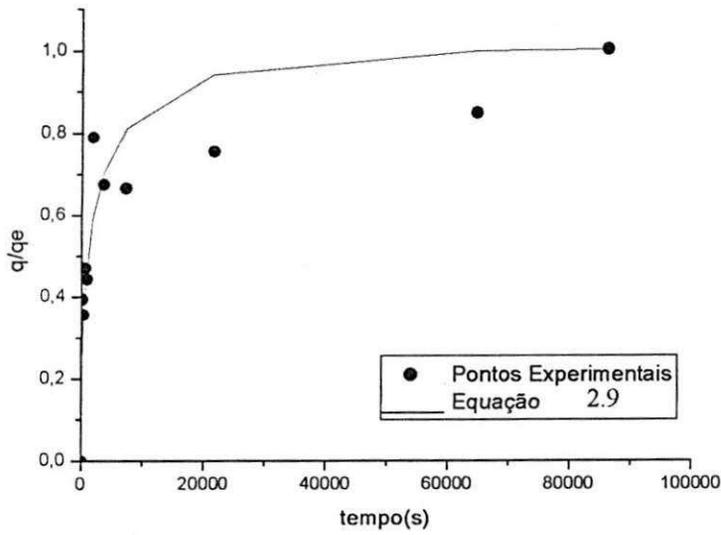


Figura 26 – Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Zeólita Zn Beta 0, 5%

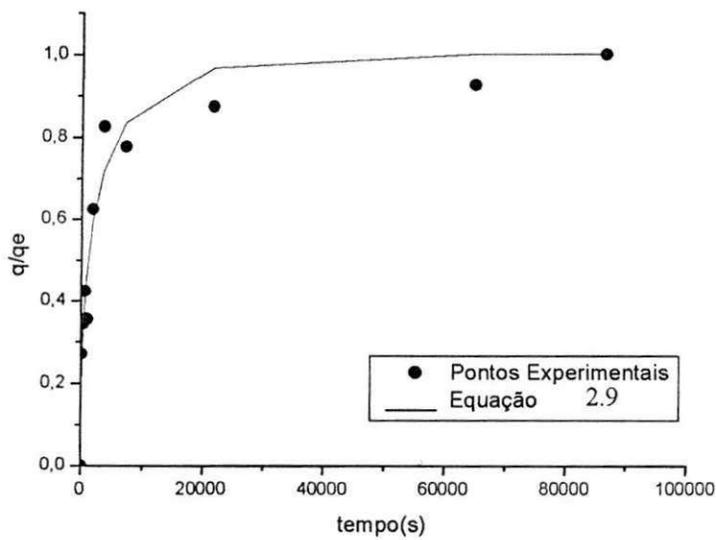


Figura 27 – Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Zeólita Zn Beta 5,0%

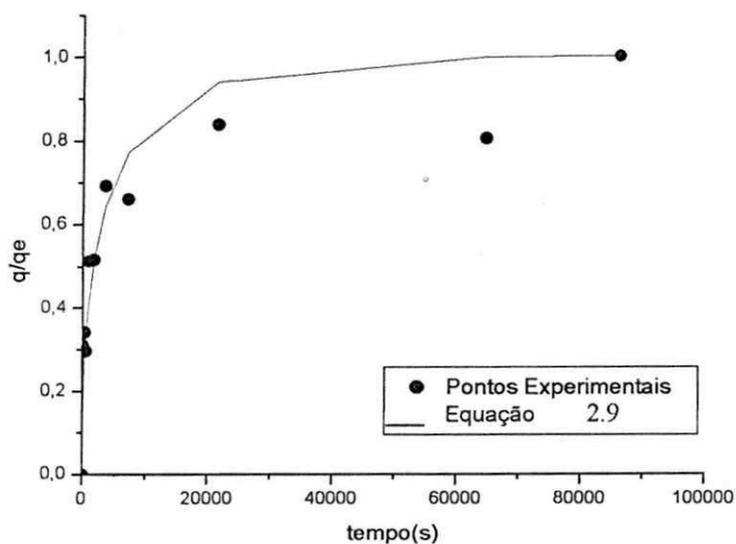


Figura 28 – Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Zeólita Zn Beta 7,5%

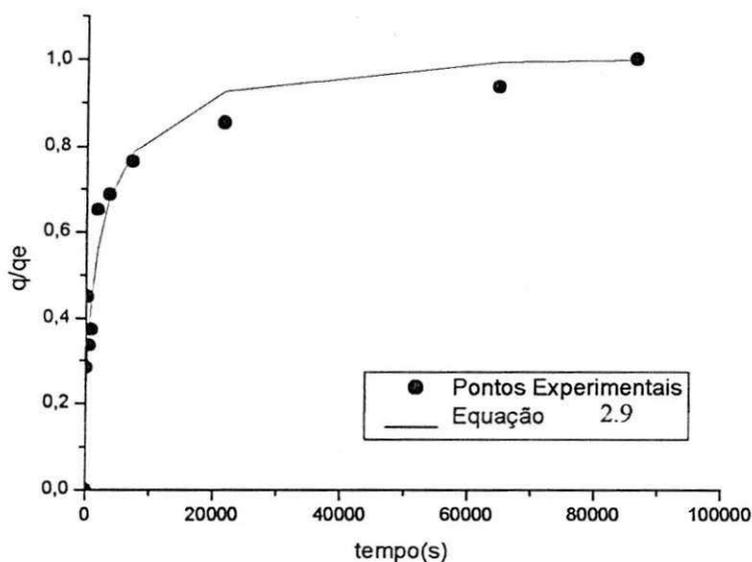


Figura 29 – Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-Zeólita Ni Beta 1,5%

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

Após a análise por difração de raios-X (DRX), observou-se que o material apresentou uma única fase cristalina corresponde a zeólita Beta.

Através da análise de MEV foi observado que esta zeólita é formada por partículas ovaladas, com tamanhos médios da ordem de 0,6 μ m aproximadamente.

As impregnações com zinco e níquel realizadas foram satisfatórias, pois os adsorventes apresentaram teores iguais aos teores desejados.

As áreas superficiais dos adsorventes, calculado pela técnica de BET, mostraram que quanto maior a quantidade de metal impregnado no adsorvente menor é a área superficial.

Observando-se a análise de ATG, percebeu-se que houve perda de massa, correspondendo à saída do direcionador dos poros da zeólita.

Os métodos de preparação, impregnação e troca iônica, mostraram-se eficientes quanto à capacidade de remoção de enxofre.

Todos os adsorventes, utilizados na remoção de enxofre, adsorveu seletivamente o propanotiol da gasolina sintética.

O adsorvente ZnBeta-5,0% mostrou-se o mais promissor e viável, no processo de adsorção de enxofre da gasolina, quando comparado com os outros adsorventes.

Os pontos experimentais apresentaram em geral um bom ajuste com a curva modelada. Os melhores ajustes com os dados experimentais coletados foram dos adsorventes Beta 5,0%Zn, Beta 0,25%Zn , Beta 1,5%Ni.

6.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

1. Estudar adsorventes com tipos diferentes de metais
2. Trabalhar com adsorventes pelletizados
3. Realizar estudos cinéticos com variação da temperatura
4. Utilizar outros modelos
5. Aplicar os dados do presente trabalho em estudos de simulação em coluna de adsorção.
6. Avaliar a regenerabilidade dos adsorventes

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, A. S., Catalisadores e Análise Térmica: TG/DTG e DTA, **2º Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e adsorventes**, São Carlos, Brasil, 265-268, 2001.

ARROYO, P. A.; MONTEIRO, J. L. F.; AGUIAR, E. F. S., Influência de Tratamentos Pós-síntese sobre a Acidez de Zeólitas Beta, **9º Congresso Brasileiro de Catálise**, Águas de Lindóia - São Paulo, 1997.

BABICH, I. V. AND MOULIJN, J. A.; Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: **review**. Fuel 82 607-631, 2003.

BAIRD, C., Química Ambiental: Porto Alegre: **Bookmam**, Cap. 3, p.108, 120, 122, 125, 2002.

BARROS, D.W. Uso de Zeólitas Zn-Y como Adsorventes para a Remoção de Enxofre da Gasolina. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco. Pernambuco, 2002.

BARTHOMEUF, D., Zeolite Acidity Dependence on Structure and Chemical Environment. Correlations with Catálisis, **Materials Chem. And Phys** 17; 49, 1987.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D.- Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, 1993. In: MACEDO, M. I. N. Uso de Zeólitas Ni-Y com Adsorventes para a Remoção de Enxofre da Gasolina, **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2003.

BONETTO, L., CAMBLOR, M. A., CORMA, A. ; PÉREZ-PARIENTE, J. Zeolita Beta como Catalizador y como Aditivo para la Producción de Olefinas en Craqueo de Gasoil. **Anais do Ibero Americano** 759 - 762, 1992.

CABRAL, R. P. B., Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro Suportados na Zeólita Beta, **Dissertação de Mestrado**, UFCG, Campina Grande-PB, p.36-38, 2003.

CAMILOTI, A. M.; JANH, S. L.; MOURA, L. F.; CARDOSO, D., Avaliação da Acidez de Zeólitas Beta com Diferentes Teores de Al por DTP de Amônia, **9º Congresso Brasileiro de Catálise**, Águas de Lindóia- São Paulo, 1997.

CARVALHO, M. W. N. C., Efeito do teor de Direcionador TEA+ nas Propriedades da Zeólita Beta, **Tese de Doutorado**, São Carlos, UFSCar, 1996.

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, 1998.

CIOLA, R., Fundamentos da Catálise, Ed. Moderna, São Paulo, 1981.

CLERICUZI, G. Z., "Remoção de Enxofre da Gasolina em Coluna de Leito Fixo, com uso de Adsorventes Zeolíticos", **Dissertação de Mestrado**, Recife, UFPE, 2003.

COORDINATING RESEARCH COUNCIL.- Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program Phase I Final Report, May 1993.

CORMA, A., FORNÉS, V., MONTÓN, J. B., e ORCHILLÉS, A. V., Catalytic Activity of Large-Pore High Si/Al Zeolites: Cracking of Heptane on H-Beta and Dealuminated H-Y Zeolites, **Journal of Catalysis**, 107, 288 – 295, 1987.

COSTA, R. A. S., Remoção de Pb^{2+} de Efluente Sintético Utilizando a Zeólita Estilbita e Argila Bentonítica Natural, **Dissertação de Mestrado**, Campina Grande, UFCG, 2002.

DAUZACKER, E. R.; PALOMBO, F. Impacto das Futuras Especificações na Formulação da Gasolina Brasileira. **Bol. téc. Petrobrás**, Rio de Janeiro, 46(3/4): 256:269, jul./dez., 2003.

DENOME, S. A.; OLSON, E. S.; YOUNG, K. D., *Appl. Environ. Microbiol.* **59**; p. 2837-2843, 1993.

DUPIN, E. E. V.; WENTZ, J. P.T. G.; LIMA, M. M. O.; BAINO, R. A.; MIRANDA, V. A. R. Gasolina. In: SWARNAKAR, R. Gasolina: atualidades. **V SEEQ-Semana dos estudantes de Engenharia Química**, Campina Grande, 2003.

FERNÁNDEZ, M. A. C., PARIENTE, J. P., Síntesis de Zeolita Beta – Estúdio de la Substitución Isomórfica de Al y Si por Ga, Ge y Ti, **Tese de doutorado**. Instituto de Tecnologia Química (C.S.I.C. – U.P.V.) Universidad Autonoma de Madrid, 17; 30, 1992.

FREIRE, J. T.; GUBULIN, J.C. Tópicos Especiais em Sistemas Particulados. Vol 3. São Carlos: Editora São Carlos, UFSCar, 1990.

GARRALON, G., FORNÉS, V., and CORMA, A., Faujasites Dealuminated with Ammonium Hexafluorosilicate: Variables Affecting the Method of Preparation. **Zeolites**, 8; 268, 1998

GIANNETTO, G. P., Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones industriales. **Editorial Innovación Tecnológica**, Caracas, 1, 65, 1990.

GOMIDE, R., Operações Unitárias. Edição do autor, 4,48p São Paulo,1980.

HERNANDEZ-MALDONADO, A. J.; STAMATIS, S. D.; YANG, R. T.; HE, A. Z.;
CANNELLA, W. New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuels Via Pi
Complexation: Layered Beds and Regeneration. **Industrial & Engineering
Chemistry Research** 43 (3): 769-776 feb 4, 2004.

HSIEH, H. P.; Inorganic Membranes for Separation and Reaction, Editora
Elsevier, USA, 1996.

IRVINE, R. L. Process for Desulfurizing Gasoline and Hydrocarcon Feedstocks,
US Patent 5,730,860,1998

IRVINE, R.L. Consider Latest Low Cost Breakthrough For Low Sulfur Gasoline,
LA, publication of the **Hart Energy Group**, p. 18-19, Summer 1999.

KIRK, R. E. & OTHMER, D. F., Adsorption, **Encyclopedia of Chemical
Technology**, 4ª edição, New York, John Wiley & Sons, v1, p.494-504, 1994.

LIMA, E. C.; BARBOSA, C. M. B. M.; AGUIAR, E. F. S.; BARROS, A. L. M,
Preparação de Adsorventes Zeolíticos Contendo Zinco para Remoção de
Enxofre da Gasolina, **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**,
Rio de Janeiro, 2003.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U., Modificação em Zeólitas para o Uso em Catálise, **Química Nova**, Vol. 24, N°.6, 885 – 892, 2001.

LUZ, A. B., Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

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, 107-116, 2002.

MACEDO, M. I. N., Remoção de Enxofre na Gasolina Através de Processos de Adsorção, **Monografia**, Universidade Federal do Pernambuco, 2003.

MEIER, V. P. ; OLSON, D. H., Atlas of Zeolite Structure Types, **Zeolites**, 12; 512, 1992.

MELO, C. A., Estudo do Desempenho dos Catalisadores Microporosos e Mesoporosos Suportados na Hidrodessulfurização (HDS) de Fração de Petróleo, **Monografia de Conclusão da ANP**, UFCG, Paraíba, 2002.

MELO, E. D., Desempenho dos Materiais Micro e Mesoporoso na Atividade e Seletividade das Reações de Hidrorefino. **Monografia de Conclusão da ANP**, Universidade Federal da Paraíba, 2002.

MONTEIRO, J. L. F., Introdução sobre peneiras moleculares, **2º Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares**, 5–6, Maio, 1995.

NEVES, J. E.; Redução do Teor de Enxofre de Gasolinas Sintéticas Através do Processo de Adsorção Utilizando Peneiras Mesoporosas MCM-4. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2003.

NG, F.T.T; RAHMAN, A.; OHASI, T; JIAANG, M.A STUDY OF THE Adsorption of Thiophenic Sulfur Compounds Using Flow Calorimetry **56**, 127-136, 2005.

OLIVEIRA, E. C.; CAMPOS, M. C. VAZ; LOPES, A. S.; RODRIGUES, CAMARÃO, M. G.; E. B.; Ion-exchange Resins in the of Nitrogen Compounds from Petroleum Residues, **Journal of Chromatography A**, 1027: 171-177, 2004.

PERRONE, R.C., Introdução à Refinação de Petróleo. Rio de Janeiro, 1965.

PROCONVE **Website**. Comentários sobre o Teor de Enxofre no Diesel, outubro de 2000. http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/procon05.htm

RAMOS, A.L.D.; BOAVENTURA, J. S.; JESUS, N. S.; EGUES, S. M. S. ; FIGUEIREDO, R. T. , "Caracterização de Catalisadores para Remoção de Compostos Orgânicos Voláteis", **Anais do 5° Encontro Norte-Nordeste de Catálise- ENCAT**, 14 -15, Recife, 2004.

RIBEIRO, F.R., RIBEIRO, J. L., *Catálise Heterogenia*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1999.

RIVES, V.; REICHE, R. ; MACIEJEWSKA, M. ; BAIKER, A.; *Eurocat Oxide V₂ O₅-WO₃/TiO₂*, **Catalysis Today**, 56, 357, 2000.

RUTHVEN, D.M.; *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, **Wiley Interscience**, John Wiley & Sons, New York, p108, 1984.

SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; MOURA, J. A.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; AQUINO, J. M. F. B.; ARAUJO, A. S., *Cristalização da Zeólita ZSM-12 com Diferentes Concentrações de Alumínio*, **Anais do 5° Encontro Brasileiro sobre Adsorção- EBA**, Natal, RN, 18-21 de junho de 2004.

SHOREY, S. W. et al. – *Improve Refinery Margins and Produce Low-Sulfur Fuels*, IL, publication of the **Hart Energy Group**, p. 41-42, Summer 1999.

SILVA, D., F., Influência do Tamanho do Cristalito sobre as Propriedades Físico – Químicas de Zeólitas Y, **Dissertação de Mestrado**, 4, Rio de Janeiro, RJ, 1993.

SNYDER, C. H., The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things, 2nd edition, John Wiley e Sons, New York, 1995, disponível no **site**: <http://www.proquimica.iqm.unicamp.br/catalisador.html>

SOHN, J. R. et al.; Acid Catalysis by Dealuminated Zeolites Y: Role of the Aluminum, **J. Phys. Chem.** 90; 4847, 1986.

SONG, C., An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel, **Catalysis Today** 86, 211-263, 2003.

SONG, C., A New Approaches 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, 107-116, 2002.

SOUZA, M.J.B.; ARAUJO, A. S.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; FERNANDES, V. J. J. ; e SIVA, A. O. S. , "Hydrodesulfurization of Thiofene Over Cobalt and Molybdenum Supported on AIMCM-41 Nanostructured Catalysts", **Anais do 5º Encontro Norte-Nordeste de Catálise- ENCAT**, 122 -123, Recife, 2004.

STACH et al.; Relationship Between Acid Strength and Framework Aluminum Content in Dealluminated Faujasite, **Cat. Letters**, 13, 339, 1992.

THOMPSON, R. W., WARZYWODA, J., EDELMAN, R. D., KUDALKAR, D. V e ONG, T., Crystallization phenomena in Seeded Zeolite Synthesis, **Zeolites**, 9, 496–502, November, 1989.

VAN BEKKUN, H., FLANIGEM, E. M., JANSEN, J. C., *Introducion to Zeolita Science and Praticce – Studes in Surface and Catalisys*, **Advisory Editors**: B. Delmon and J.T. Yates, 1991.

VEDRINE, J. C., et al.; Infrared, Micro calorimetric, and Electron Spin Resonance Investigations of the Acidic Properties of the H-ZSM-5, **J. Phys Chem.**, 90, 322-325, 1990.

VELU, S.; MA, X. L.; SONG, C. S. Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Fuel over Zeolite-based Adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 42 (21): 5293-5304, Oct 15, 2003.

VIEIRA, A. G. F., *Estudo de Catalisadores, à Base de Óxidos de Zinco e Cálcio, para a Reação de Obtenção de Acetona a partir de Misturas Etanol-Água*, **Dissertação de Mestrado**, UFPB, 1996.

WADLINGER, R. L., KERR G. T. AND ROSINSKI Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite, **US Pat.** 3308069, 1967; and reissued **US Pat.** Re 28 341' 1975.

WHAN, D. A. Structure and Catalytic Activity of Zeólitas, **Chem. Britain**, 17(11): 532-535, November, 1985.

WISMANN, W.; GANGWAL, S.K., Process for Desulfurization of Petroleum Distillates, United States **Patent** 6, 565, 741, May 20, 2003.

YANG, R. T.; TAKAHASHI, A.; YANG, F. H., New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by Pi-Complexation, **Intustrial & Enginering Chemistry Research** 40 (26): 6236-6239 DEC 26 2001.

ZANNIKOS, F.; LOIS, E.; STOURNAS, S., Fuel Processing Technology, 42, 35-45, 1995.

ZHANG, J. C., SONG, L. F., HU, J.Y., ONG, S. L., NG, W. J., LEE, L. Y., WANG, Y. H., ZHAO, J.G., MA, R. Y., **Energy Conversion and Management**, 46, 1-9, 2005.