

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

**REMOÇÃO DE ENXOFRE NA MISTURA CICLOHEXENO-  
PROPANOTIOL ATRAVÉS DE PROCESSOS DE ADSORÇÃO  
SOBRE AIPO e MeAPOs**

**FRANCISCO KLEBSON GOMES DOS SANTOS**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**2005**

---

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

Francisco Klebson Gomes dos Santos

**REMOÇÃO DE ENXOFRE NA MISTURA CICLOHEXENO-  
PROPANOTIOL ATRAVÉS DE PROCESSOS DE ADSORÇÃO  
SOBRE AIPO e MeAPOs**

Dissertação de Mestrado

CAMPINA GRANDE – PB

2005

**REMOÇÃO DE ENXOFRE NA MISTURA CICLOHEXENO-  
PROPANOTIOL ATRAVÉS DE PROCESSOS DE ADSORÇÃO  
SOBRE AIPO e MeAPOs**

**FRANCISCO KLEBSON GOMES DOS SANTOS**

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.

**Área de Concentração: Operações e Processos**

**Orientadoras: Prof<sup>a</sup> Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, Dr<sup>a</sup> (DEQ/UFCG)**

**Prof<sup>a</sup> Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho, Dr<sup>a</sup> (DEQ/UFCG)**

**CAMPINA GRANDE – PB**

**2005**



S237r Santos, Francisco Klebson Gomes dos.  
Remoção de enxofre na mistura ciclohexeno-propanotiol através de processos de adsorção sobre AIPO e MeAPOs / Francisco Klebson Gomes dos Santos. - Campina Grande, 2005. 88 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2005.

"Orientação : Profa. Dra. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, Profa. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho".  
Referências.

1. Adsorção - Processo. 2. Enxofre. 3. AIPO. 4. MeAPOs. 5. Dissertação - Engenharia Química. I. Alsina, Odelsia Leonor Sánchez de. II. Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). IV. Título

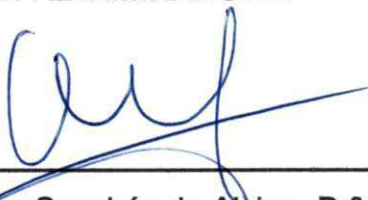
CDU 66.081.3(043)

**REMOÇÃO DE ENXOFRE NA MISTURA CICLOHEXENO-  
PROPANOTIOL ATRAVÉS DE PROCESSOS DE ADSORÇÃO  
SOBRE AIPO e MeAPOs**

FRANCISCO KLEBSON GOMES DOS SANTOS

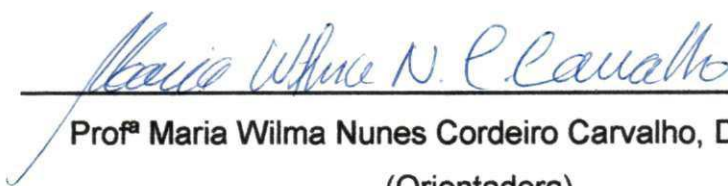
DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27 / 30 / 2005

**BANCA EXAMINADORA**



---

Profª Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, Drª - UFCG  
(Orientadora)



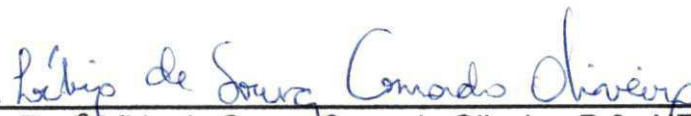
---

Profª Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho, Drª - UFCG  
(Orientadora)



---

Profª Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, Drª - UFPE  
(Examinadora externa)



---

Profª Líbia de Sousa Conrado Oliveira, Drª - UFCG  
(Examinadora externa)

## **DEDICATÓRIA**

**Aos meus pais Nidério e Aurimar, por tudo.**

## AGRADECIMENTOS

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

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e demais órgãos financiadores pelo apoio financeiro.

À minha família, especialmente meus pais Nidério e Aurimar, minhas irmãs Aurideria, Andarair e Aline e ao meu sobrinho Luís Felipe, pela compreensão, apoio e incentivo que sempre me deram, sem vocês com certeza eu não seria o que sou.

Às professoras Odelsia Leonor Sánchez de Alsina e Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho pela orientação, compreensão e acima de tudo por acreditar que nas circunstâncias em que me encontrei tudo daria certo.

À professora Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa pela orientação junto à UFPE e as magníficas contribuições que tem dado a este trabalho.

À professora Líbia de Sousa Conrado Oliveira pela atenção e leitura precisa desse trabalho.

À Cleide e Lysandreyra, amigas e companheiras desde o início da graduação.

A Jailson, aluno de graduação da UFCG, pela contribuição na parte experimental.

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

Ao Professor Nagel, pela valiosa disponibilidade e contribuição na modelagem matemática.

Ao Professor Swarnakar, pelas indispensáveis contribuições nas discussões sobre a pesquisa.

À professora Dulce da UFRN pela realização das análises de BET.

À Maria Rita, pesquisadora da UFPB, pela realização das micrografias.

Aos professores do DEQ/UFCG que contribuíram para minha formação, em especial ao professor Laércio pela valiosa contribuição no *Seminário em Engenharia Química* e ao professor Vimário, grande amigo.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFCG.

À Maricé, secretária do curso Pós-Graduação em Engenharia Química da UFCG, pela dedicação ao seu trabalho e boa vontade com que trata as pessoas.

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: Rucilana, Cláudia, Aroldo, Camila, Jaqueline, Jackeline, Mônica, Lívia, Adriana, Alfredina, Marina, Bianca.

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

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química da UFCG.

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



## RESUMO

A exigência de um maior controle na emissão de poluentes de automóveis, com uma redução na emissão de enxofre, tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção de sulfurados nos combustíveis. Neste sentido, busca-se desenvolver metodologias para preparar e caracterizar novos adsorventes com elevada capacidade de remoção de enxofre em combustíveis. Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Tais processos são bem menos complexos e partem do princípio de que adsorventes específicos são capazes de seletivamente capturar compostos sulfurados, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização. Os materiais de óxidos de alumínio e fósforo, com estrutura semelhante a das zeólitas, denomina-se AIPO. No presente trabalho foi sintetizado o AIPO VFI; foram realizadas também impregnações com metais (zinco e níquel), formando os chamados MeAPOs. As análises químicas dos MeAPOs comprovaram que as impregnações foram satisfatórias. A análise termogravimétrica mostrou que o direcionador é removido na própria cristalização e/ou lavagem. O desempenho como adsorventes dos AIPO e MeAPOs sintetizados foi verificado através de estudos cinéticos utilizando uma mistura ciclohexeno-propanotiol. O estudo cinético mostrou que ambos materiais conseguiram reduzir o teor de enxofre e que o MeAPO Zn 7,5 % obteve melhor desempenho. A modelagem dos dados cinéticos mostrou-se satisfatória, permitindo a estimativa dos coeficientes de difusão do propanotiol nos diversos adsorventes.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Enxofre, AIPO, MeAPOs.

## ABSTRACT

Researches in removal sulfur in fuels were developed in the last years due to the demand for a larger control in emission of automobiles pollutant. With this purpose, it is looked for develop methodologies to prepare and to characterize new adsorbents with high capacity on sulfur removal in fuels. Recent works were proposed to additional sulfur removal in gasoline through adsorption processes. Such processes are less complex and are based in the principle that specific adsorbents are capable of selectively capture sulfur compound present in the effluents of desulphurization systems. Aluminum oxides and phosphor, with similar structure of the zeolites, called AlPO, were proposed for the sulfur compounds adsorption. In the present work AlPO VFI was synthesized and Impregnations of AlPO with metals (zinc and nickel) form the resulting MeAPOs. By chemical analyses it was proved that the MeAPOs had the expected metal content. The thermo gravimetric analysis showed that the template was removed during crystallization and washing. The performance of AlPO and MeAPOs as sulfur compounds adsorbents was verified by means of kinetic studies, using the mixture (cyclohexene/propanetriol). The kinetic study showed that both materials got to reduce sulfur concentration and MeAPO Zn 7.5% obtained the best result. The effective diffusion coefficients of propanetriol in ALPO and MeAPOs were estimated by adjusting the experimental data to the finite volume Fick's 2<sup>nd</sup> law solution. The modeling of kinetic data of propanetriol adsorption was shown satisfactory with standard deviation less than 0.36. The diffusion coefficients ranged from 0.9 to 3.8 x 10<sup>-14</sup> m/s.

**KEYWORDS:** Adsorption, Sulfur, AlPO, MeAPOs.

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I - Introdução</b>	01
<b>CAPÍTULO II - Revisão Bibliográfica</b>	03
2.1 - O Petróleo	03
2.2 - A Gasolina	05
2.3 - O Enxofre	08
2.4 - Os Combustíveis e o Meio Ambiente	09
2.5 - Corrosão	12
2.6 - A Chuva Ácida	13
2.7 - O Processo de Dessulfurização	15
2.7.1 - Hidrotratamento	16
2.7.2 - Extração Cáustica	17
2.7.3 - Adsorção em Leito Fixo	19
2.7.4 - Dessulfurização por Adsorção (ADS)	19
2.8 - O Fenômeno de Adsorção	26
2.8.1 - Isotermas de Adsorção	28
2.8.1.1 - Modelo de Langmuir	29
2.8.1.2 - Modelo de Freundlich	31
2.8.1.3 - Modelo de Langmuir-Freundlich	31
2.8.1.4 - Modelo BET	33
2.9 - Seletividade dos Adsorventes Microporosos	34
2.10 - Peneiras Moleculares	35
2.11 - Aluminofosfatos (AIPs)	35

2.12 - A Peneira Molecular AIPO-VFI	37
2.13 - MeAPO	40
2.14 - Modelagem Matemática para a Cinética de Adsorção	41
<b>CAPÍTULO III - Etapa Experimental</b>	<b>43</b>
3.1 - Reagentes e Equipamentos	43
3.1.1 - Reagentes	43
3.1.2 - Equipamentos	43
3.2 - Síntese do AIPO-VFI	43
3.3 - Impregnação	44
3.4 - Preparo da Mistura Ciclohexeno/propanotiol	45
3.5 - Análise da Concentração da Fase Líquida	45
3.6 - Estudo Cinético	45
3.7 - Técnicas de Caracterizações	46
3.7.1 - Difração de Raios X	46
3.7.2 - Caracterização Textural (Adsorção de Nitrogênio por BET)	48
3.7.3 - Análise Química (Espectrometria de Absorção Atômica)	50
3.7.4 - Análise Termogravimétrica (ATG)	51
3.7.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
3.8 - Modelagem para o Cálculo do Coeficiente de Difusão	53
<b>CAPÍTULO IV - Resultados e Discussão</b>	<b>55</b>
4.1 - Difração de Raios X do AIPO-VFI	55
4.2 - Difração de Raios X dos MeAPOs	56
4.3 - Espectrometria de Absorção Atômica	57
4.4 - Caracterização Textural (Adsorção de Nitrogênio por BET)	58

4.5 - Análise Termogravimétrica (ATG)	58
4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
4.7 - Estudo Cinético	62
4.8 - Modelagem para o Cálculo do Coeficiente de Difusão	67
<b>CAPÍTULO V - Considerações Finais</b>	<b>72</b>
5.1 - Conclusões	72
5.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros	72
<b>CAPÍTULO VI - Referências Bibliográficas</b>	<b>75</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>84</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do tipo de processo para remoção de enxofre (BABICH e MOULIJN, 2003)	16
<b>FIGURA 2</b> - 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
<b>FIGURA 3</b> - Estrutura do $AlPO_4$ (URBINA, 1997)	36
<b>FIGURA 4</b> - Estrutura da peneira molecular VFI e seu diâmetro de poro (LIU, 1991)	38
<b>FIGURA 5</b> - Imersão em banho finito	46
<b>Figura 6</b> - DRX característico da estrutura VFI (McCUSKER, 1991)	46
<b>FIGURA 7</b> - Classificação das Isotermas segundo Brunauer (ARROYO, 1992)	48
<b>Figura 8</b> - DRX do $AlPO_4$ -VFI	55
<b>Figura 9</b> - DRX dos MeAPOs	57
<b>FIGURA 10</b> - Análise termogravimétrica das amostras	60
<b>FIGURA 11</b> - Fotomicrografia do $AlPO_4$ -VFI sintetizado, com ampliação de 250x	61
<b>FIGURA 12</b> - Fotomicrografia do $AlPO_4$ -VFI sintetizado, com ampliação de 2000x - Esferulitos do $AlPO_4$ -VFI	62
<b>FIGURA 13</b> - Cinética de adsorção de propanotiol utilizando $AlPO_4$	63

<b>FIGURA 14</b> - Cinética de adsorção de propanotiol utilizando MeAPO Zn 0,5%	63
<b>FIGURA 15</b> - Cinética de adsorção de propanotiol utilizando MeAPO Zn 5,0%	64
<b>FIGURA 16</b> - Cinética de adsorção de propanotiol utilizando MeAPO Zn 7,5%	64
<b>FIGURA 17</b> - Cinética de adsorção de propanotiol utilizando MeAPO Ni 1,5%	65
<b>FIGURA 18</b> - Cinética de adsorção de propanotiol - comparação dos adsorventes	65
<b>FIGURA 19</b> - Modelagem dos dados cinéticos de adsorção do propanotiol no sistema ciclohexeno-propanotiol-AIPO	68
<b>FIGURA 20</b> - Modelagem dos dados cinéticos de adsorção do propanotiol no sistema ciclohexeno-propanotiol-MeAPO Zn 0,5%	68
<b>FIGURA 21</b> - Modelagem dos dados cinéticos de adsorção do propanotiol no sistema ciclohexeno-propanotiol-MeAPO Zn 5,0%	69
<b>FIGURA 22</b> - Modelagem dos dados cinéticos de adsorção do propanotiol no sistema ciclohexeno-propanotiol-MeAPO Zn 7,5%	69
<b>FIGURA 23</b> - Modelagem dos dados cinéticos de adsorção do propanotiol no sistema ciclohexeno-propanotiol-MeAPO Ni 1,5%	70

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> - Frações típicas do petróleo (THOMAS, 2001)	04
<b>TABELA 2</b> - Análise Elementar do Óleo Cru Típico (%em peso) (THOMAS, 2001)	05
<b>TABELA 3</b> - Tendência mundial quanto ao teor de enxofre (DAUZACKER e PALOMBO, 2003)	10
<b>TABELA 4</b> - Características de poros de algumas peneiras moleculares (LUNA, 2001)	37
<b>TABELA 5</b> - Análise química dos MeAPOS	58
<b>TABELA 6</b> - Área superficial dos adsorventes	58
<b>TABELA 7</b> - Coeficiente de difusão dos adsorventes	67



## LISTA DE SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ADS	Dessulfurização por Adsorção
AEI	Topologia da estrutura da peneira molecular AIPO-8
AIPO	Aluminofosfato
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AQIRP	The Auto/Oil Air Quality Improvement Program
ATG	Análise Termogravimétrica
B.E.T	Braunauer, Emmett e Teller
CCE	Comunidade Comum Européia
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DBT	Dibenzotiofeno
DMDBT	Dimetildibenzotiofeno
DRX	Difratograma de Raios X
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado
GLP	Gás liquefeito de petróleo
HDS	Hidrodessulfurização
HDSCS	Hidrodessulfurização da Fração Concentrada
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
IZA	International Zeolite Association
LPIE	Troca iônica em fase líquida
MeAPO	Metalaluminofosfato
SARS	Selective Adsorption for Removing Sulfur
TEA	Tetraetilamônio

VFI Topologia da estrutura da peneira molecular VPI-5

VPI-5 Virginia Polytechnic Institute number 5

VPIE Troca iônica em fase vapor

## LISTA DE SÍMBOLOS

$q$	Quantidade de enxofre adsorvida (mg de enxofre/g de adsorvente)
$q_e$	Capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mg de enxofre/g de adsorvente)
$C_{ia}$	Concentração inicial da solução (ppm)
$\lambda_n$	Raízes características diferentes de zero
$\Lambda$	Fração de sorbato adsorvido no equilíbrio
$\alpha$	Razão entre os volumes da solução e esfera
$V$	Volume da solução (mL)
$D$	Coefficiente de difusão ( $m^2/s$ )
$a$	Raio da partícula (m)
$m_t$	Massa do propanotiol no adsorvente após o tempo $t$ (mg)
$m_\infty$	Massa do propanotiol no adsorvente no equilíbrio (mg)

## Introdução

## 1 - Introdução

A exigência de um maior controle na emissão de poluentes de automóveis, com uma redução na emissão de enxofre, tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção dos compostos responsáveis pela presença de enxofre nos combustíveis.

Com a crescente demanda mundial por produtos do petróleo, grande atenção tem sido dada à transformação de frações pesadas e residuais de óleo para destilados médios. O processamento dos resíduos é de alta complexidade devido ao tamanho das moléculas, alto ponto de ebulição e alto conteúdo de enxofre, nitrogênio e metais. Ao mesmo tempo, torna-se claro que o petróleo existente em muitas reservas é pesado e com alto conteúdo de enxofre.

Um dos problemas do Petróleo Brasileiro é que o mesmo contém quantidades associadas de enxofre na carga, o que causa problemas diversos, tanto decorrente da formação de ácido sulfúrico, causando corrosão nos mais diversos equipamentos, como também provocando aumento da produção de  $H_2S$ , contribuindo para a poluição global vindo a provocar chuva ácida ou reduzir a vida útil do catalisador principalmente quando o mesmo é à base de platina. Em certos casos torna-se interessante a remoção do enxofre, antes de a nafta entrar no reator de reforma.

Os materiais adsorventes tipo zeolíticos têm se mostrado eficientes em vários processos de separação de produtos líquidos na indústria bioquímica bem como na indústria de petróleo. Observa-se que a introdução de  $Zn^{2+}$  na composição das zeólitas aumenta o grau de seletividade na separação de compostos contendo enxofre (BULLOW e MICKE, 1996). Outro aspecto

bastante discutido na literatura é o efeito da modificação das zeólitas no processo de adsorção de compostos de enxofre (LUTZ et al, 1987).

Até o presente momento, não se conhece aplicação de materiais do tipo AIPO e MeAPOs na remoção de compostos sulfurados. Daí a importância de se estudar a cinética de adsorção utilizando AIPO e MeAPOs como adsorventes.

O presente trabalho, teve como objetivo a síntese dos adsorventes do tipo AIPO e MeAPOs (onde Me =  $Zn^{2+}$  ou  $Ni^{2+}$ ), visando ao estudo da remoção de compostos sulfurados presentes em combustíveis através do processo de adsorção.

Após a síntese, os materiais adsorventes foram caracterizados quanto às suas propriedades morfológicas e estruturais, através de técnicas como: DRX, BET, ATG, MEV e análise química.

Posteriormente foi analisada a sua eficiência no processo de adsorção usando a mistura (ciclohexeno/propanotiol), buscando-se obter uma eficiente remoção de enxofre nos combustíveis. Para tanto, foi realizado estudo cinético da adsorção do propanotiol na mistura (ciclohexeno/propanotiol), mediante experimentos em banho finito e modelagem das curvas cinéticas obtidas.

# Revisão Bibliográfica

## 2 - Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica, aqui apresentada, contempla assuntos referentes ao estudo em questão, como o petróleo, a gasolina, o enxofre, os combustíveis e o meio ambiente, corrosão, a chuva ácida, o processo de dessulfurização, o fenômeno de adsorção, seletividade dos adsorventes microporosos, peneiras moleculares, aluminofosfatos, a peneira molecular AIPO-VFI, MeAPOs e a modelagem matemática para a cinética de adsorção.

### 2.1 - O Petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre negro e o castanho-claro (THOMAS, 2001).

O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). Quando a mistura contém uma maior porcentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão.

O petróleo contém centenas de compostos químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. O petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela 1 mostra as frações típicas que são obtidas do petróleo.



Tabela 1 - Frações Típicas do Petróleo (THOMAS, 2001)

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	Gás combustível
Gás liquefeito de petróleo - GLP	até 40	C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 - 175	C <sub>5</sub> - C <sub>10</sub>	Combustível de automóveis, solvente
Querosene	175 - 235	C <sub>11</sub> - C <sub>12</sub>	Iluminação, combustível de avião e jato
Gasóleo leve	235 - 305	C <sub>13</sub> - C <sub>17</sub>	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 - 400	C <sub>18</sub> - C <sub>25</sub>	Combustível, matéria-prima p/ lubrificantes
Lubrificantes	400 - 510	C <sub>26</sub> - C <sub>38</sub>	Óleos lubrificantes
Resíduo	acima de 510	C <sub>38</sub>	Asfalto, piche, impermeabilizantes

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás. Entretanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes às dadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise Elementar do Óleo Cru Típico (%em peso)(THOMAS, 2001)

Elemento	% em peso
Hidrogênio	11 – 14
Carbono	83 – 87
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2
Metais	até 0,3%

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (THOMAS, 2001).

## 2.2 - A Gasolina

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos líquidos inflamáveis e voláteis, derivados do petróleo. Além de ser utilizada como combustível em motores de combustão interna, é também usada como solvente, na indústria, para óleos e gorduras (MINATTI, 2004).

Originalmente, a gasolina era um produto colateral e indesejado da indústria de refinamento de petróleo - que estava interessada principalmente no querosene. As refinarias desprezavam toda a gasolina obtida. Com o advento dos motores de combustão, a gasolina foi logo eleita como a melhor opção

para combustível, devido a algumas de suas características: alta energia de combustão, alta volatilidade e sua compressibilidade.

A energia liberada na combustão da gasolina é a responsável pelo movimento do motor. Por ser volátil, a gasolina mistura-se facilmente com o ar no carburador, gerando um gás muito inflamável que explode no cilindro. A compressibilidade, também conhecida como fator *antiknock* (antidetonante) permite que o pistão percorra um trajeto maior, no cilindro, a cada ciclo.

Inicialmente, a gasolina era obtida pela destilação do petróleo - era simplesmente a fração mais volátil do petróleo. Após algum tempo, outras técnicas surgiram, numa tentativa de aumentar o rendimento desta extração. Uma delas é o craqueamento, que consiste numa quebra de moléculas maiores, também presentes no petróleo, em outras menores, que pertencem à fração da gasolina.

O craqueamento térmico foi utilizado até 1937, quando químicos de catálise inventaram o craqueamento catalítico, método muito mais econômico e eficaz. Outros métodos incluem: a polimerização, que é a conversão de olefinas gasosas, tal como propileno e butileno, em moléculas maiores, dentro da faixa da gasolina; a alquilação, um processo que combina uma olefina e uma molécula como isobutano e a isomerização, que é a conversão de hidrocarbonetos de cadeia normal para hidrocarbonetos de cadeia ramificada.

A gasolina é uma mistura bastante complexa, com mais de uma centena de diferentes hidrocarbonetos. A maioria é saturada (somente com ligações simples) e contém de 4 a 12 átomos de carbono por molécula. A faixa de ebulição da gasolina utilizada em automóveis varia de 30°C a 200°C; nos aviões, a gasolina contém componentes menos voláteis, pois a pressão

atmosférica nas alturas é menor e, portanto, a temperatura de ebulição também diminui. A densidade da gasolina é de 0,72 g/mL. Como este valor é menor do que o da água, é sempre a fase superior numa mistura heterogênea com esta. Por isso de nada adianta tentar apagar a gasolina em chamas jogando água.

A característica *antiknock* (antidetonante) de uma gasolina, isto é, sua compressibilidade, que indica se a mistura combustível (gasolina + ar) não está explodindo muito rapidamente (antes do pistão chegar ao fundo do cilindro) é expressa em termos de "número de octanagem". Este número refere-se, na verdade, à quantidade relativa do composto iso-octano, que é, dentre os compostos presentes na gasolina, o que apresenta a maior compressibilidade e, também, um dos menores *Flash-points* (temperatura na qual o líquido já liberou vapor suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar): apenas 2,2°C. Uma gasolina com octanagem 92, por exemplo, indica que em cada 100 mL de gasolina, 92 são de iso-octano.

É possível, entretanto, se aumentar o número de octanagem pela adição de aditivos. Um dos primeiros utilizados foi o tetraetilchumbo. Este aditivo é capaz de retardar a combustão da mistura, mas foi proibido, na maioria dos países, na década de 1980, devido a sua extrema toxicidade. Outros aditivos foram produzidos com o mesmo objetivo e, ainda, a gasolina pode receber compostos adicionais para prevenir a formação de depósitos de sujeira no motor (moléculas detergentes), para evitar o congelamento no carburador, em dias frios (anticongelantes) e para reduzir a oxidação da gasolina e do motor (antioxidantes).

Nas últimas décadas, vários países, incluindo o Brasil, passaram a utilizar o gasonol - uma mistura de gasolina e etanol, no lugar da gasolina. A

intenção é diminuir o impacto ambiental causado pela queima da gasolina, pois o etanol, além de ser renovável, vem de plantas (cana-de-açúcar, batatas, grãos), que podem reabsorver o CO<sub>2</sub> liberado na queima do combustível (MINATTI, 2004).

### **2.3 - O Enxofre**

O enxofre é o terceiro elemento mais abundante encontrado no petróleo, e sua concentração média é de 0,65% em peso, com uma faixa apresentando valores entre 0,02 e 4,00%. O enxofre ocorre no petróleo nas formas de sulfetos, polisulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar (muito raro) (THOMAS, 2001).

O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos com SO<sub>2</sub> (dióxido de enxofre) e SO<sub>3</sub> (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto. Na presença de água, o trióxido de enxofre leva à formação de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que é altamente corrosivo para as partes metálicas dos equipamentos, além de ser poluente (PINHEIRO PROJETOS E EQUIPAMENTOS, 2005).

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<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub>) 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).

#### 2.4 - Os Combustíveis e o Meio Ambiente

Os automóveis emitem finas partículas, diretamente de suas exaustões e indiretamente através da transformação da emissão de dióxido de enxofre em emissões de sulfetos (SAGAR, 1995 e BATES, 1995). Vários processos de refino reduzem o nível de enxofre enquanto o petróleo é processado, mas concentrações significantes podem restar no final da mistura combustível.

Na década de 70, o enxofre contido na gasolina não foi considerado um problema para os conversores catalíticos, introduzidos nos automóveis para controlar as emissões de acordo com os padrões impostos pelos governos dos Estados Unidos e Canadá. O projeto proposto para a primeira geração de conversores catalíticos era o de oxidar os hidrocarbonetos e monóxido de carbono. Durante o desenvolvimento do primeiro catalisador automotivo, foi percebido que o enxofre reduzia a eficiência ou "envenenava" o catalisador. Não houve uma percepção imediata de que o principal culpado pelo "envenenamento" era o  $\text{SO}_2$ . Os catalisadores passaram então a oxidar o  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , que tem um potencial de envenenamento mais baixo. Consideráveis pesquisas estavam comprometidas a quantificar e compreender o mecanismo de envenenamento causado pelo enxofre e os fabricantes dos catalisadores automotivos pesquisaram como reduzir a sensibilidade do catalisador. Descobriu-se então, que o envenenamento ocorria porque o enxofre era adsorvido pelo catalisador reduzindo a sua eficiência (KOSTOVA et al, 1997).

Em 1989, nos Estados Unidos, o AQIRP (*The Auto/Oil Air Quality Improvement Program*), realizou levantamento de dados para ajudar a criar

legislações e regulamentos para que os Estados Unidos pudessem estabelecer metas através de programas. Observou-se que a diminuição do enxofre contido na gasolina, aumenta a eficiência do catalisador. A conclusão do trabalho estabeleceu que a redução do enxofre é importante, reduzindo todas as emissões simultaneamente (SONG e REDDY, 1993).

As especificações brasileiras acompanham a tendência mundial, principalmente com relação à redução do teor de enxofre. No caso da gasolina, as concentrações de olefinas, aromáticos e benzeno também estão sendo reduzidas, para diminuir a quantidade de poluentes emitidos e propiciar condições para a combustão mais completa e eficiente, o que otimiza o aproveitamento energético do combustível e reduz o seu consumo por quilômetro rodado. A Tabela 3 mostra a tendência mundial quanto ao teor de enxofre na gasolina.

**Tabela 3 - Tendência Mundial quanto ao Teor de Enxofre (DAUZACKER e PALOMBO, 2003)**

Local	Enxofre (ppm)	Ano
U.S.A	30	2006
Canadá	15	2007
Japão	10	2008
Austrália	30	2008
União Européia	10	2009

Em 2003, a ANP lançou para consulta pública uma proposta de especificações para atender aos futuros limites de emissões estabelecidos pelo

CONAMA. Para a gasolina há indicativos de mudança de especificações em 01/01/2007 e em 01/2009. Em novembro de 2003, a proposta da ANP para a especificação de 2007, já continha valores propostos para as propriedades mais discutidas da especificação e se encontra ainda em fase de negociação com os agentes de mercado. Para 2009, foi sugerida a concentração de enxofre de 50 ppm (DAUZACKER e PALOMBO, 2003).

O nível de exigência nacional e internacional na concentração de enxofre nos combustíveis representa uma redução muito grande e um patamar dificilmente atingido com a tecnologia convencional, pois requer uma dessulfurização muito acentuada, isto é, com mais de 95% de conversão.

A necessidade de emissões cada vez mais limpas tem resultado numa constante busca de redução do teor de enxofre nos combustíveis. Esta redução apresenta-se como uma opção de se obter um ar mais limpo. Os processos tradicionais da indústria do petróleo, visando à remoção de compostos sulfurados, utilizam hidrotratamentos, o que implica 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 (MOCHIDA, 1996 e KORANYI, 1999).

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



## 2.5 - Corrosão

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar ou não associado a esforços mecânicos (PIMENTA, 2004).

Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas suficientes e características de fabricação.

A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços ou as ligas de cobre, por exemplo, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicas ou concreto.

Nos processos de corrosão, os metais podem reagir com os elementos não metálicos presentes no meio,  $O_2$ , S,  $H_2S$ ,  $CO_2$  entre outros, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos.

Os processos de corrosão química são, por vezes, denominados corrosão ou oxidação em altas temperaturas. Estes processos são menos freqüentes na natureza, envolvendo operações onde as temperaturas são elevadas. Tais processos corrosivos se caracterizam basicamente por: ausência da água líquida; temperaturas, em geral, elevadas, sempre acima do ponto de orvalho da água; interação direta entre o metal e o meio corrosivo. Como na corrosão química não se necessita de água líquida, ela também é denominada em meio não aquoso ou corrosão seca. Existem processos de deterioração de materiais que ocorrem durante a sua vida em serviço, que não se enquadram na definição de corrosão (PIMENTA, 2004).

## 2.6 - A Chuva Ácida

A queima de carvão e de combustíveis fósseis e os poluentes industriais lançam dióxido de enxofre e de nitrogênio na atmosfera. Esses gases combinam-se com o hidrogênio presente na atmosfera sob a forma de vapor de água, formando as chuvas ácidas. As águas da chuva, assim como a geada, neve e neblina, ficam carregadas de ácido sulfúrico e ácido nítrico. Ao caírem na superfície, alteram a composição química do solo e das águas, atingem as cadeias alimentares, destroem florestas e lavouras, atacam estruturas metálicas, monumentos e edificações (POLI, 2004).

O termo chuva ácida foi usado pela primeira vez por Robert Angus Smith, químico e climatologista inglês. Ele usou a expressão para descrever a precipitação ácida que ocorreu sobre a cidade de Manchester no início da Revolução Industrial.

Com o desenvolvimento e avanço industrial, os problemas inerentes às chuvas ácidas têm se tornado cada vez mais sérios. Destacando-se o fato de poderem ser transportadas através de grandes distâncias, podendo vir a cair em locais onde não há queima de combustíveis.

Quando não é natural, a chuva ácida é provocada principalmente por fábricas e carros que queimam combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo. Parte desta poluição precipita, depositando-se sobre o solo, árvores, monumentos, etc. Outra parte circula na atmosfera e se mistura com o vapor de água, passando então a existir novo risco da chuva ácida.

Segundo o Fundo Mundial para a Natureza, cerca de 35% dos ecossistemas europeus já estão seriamente alterados e cerca de 50% das florestas da Alemanha e da Holanda estão destruídas pela acidez da chuva. Na

costa do Atlântico Norte, a água do mar está entre 10% e 30% mais ácida que nos últimos vinte anos. Nos EUA, onde as usinas termoelétricas são responsáveis por quase 65% do dióxido de enxofre lançado na atmosfera, o solo dos Montes Apalaches também está alterado: tem uma acidez dez vezes maior que a das áreas vizinhas, de menor altitude, e cem vezes maior que a das regiões onde não há esse tipo de poluição.

Monumentos históricos também estão sendo corroídos: a Acrópole, em Atenas; o Coliseu, em Roma; o Taj Mahal, na Índia; as catedrais de Notre Dame, em Paris e de Colônia, na Alemanha. Em Cubatão, São Paulo, as chuvas ácidas contribuem para a destruição da Mata Atlântica e desabamentos de encostas. A usina termoelétrica de Candiota, em Bagé, no Rio Grande do Sul, provoca a formação de chuvas ácidas no Uruguai.

Se houver a presença de metais tóxicos no solo, a chuva ácida age de maneira a lixiviar esses metais, podendo alcançar rios e serem utilizados pelo homem causando sérios problemas de saúde. A chuva ácida também ajuda a corroer os materiais usados nas construções, como casas e edifícios, destruindo represas, turbinas hidrelétricas, etc. Os lagos podem ser os mais prejudicados com o efeito da chuva ácida, pois podem ficar totalmente acidificados, perdendo toda a sua vida. A chuva ácida afeta as plantações quase do mesmo jeito que nas florestas, só que é destruída mais rápido, uma vez que as plantas são do mesmo tamanho, tendo assim mais áreas atingidas.

Para reduzir a poluição automotiva e conseqüentemente reduzir os problemas causados pela chuva ácida, pode-se purificar os escapamentos dos veículos utilizando gasolina sem chumbo e adaptando um conversor catalítico, assim como utilizar combustíveis com baixo teor de enxofre (POLI, 2004).

## 2.7 - O Processo de Dessulfurização

Esse processo baseia-se na capacidade de um material sólido (adsorvente), inicialmente livre de composto sulfurado, adsorver seletivamente compostos sulfurados presentes na corrente de refino. Nesse processo, o adsorvente torna-se saturado do composto sulfurado num determinado tempo caracterizando o *breakthroug* (tempo de saturação) do composto saturado. Atingindo esse estágio, o adsorvente deve ser regenerado para evitar a contaminação da corrente tratada (IRVINE, 1998).

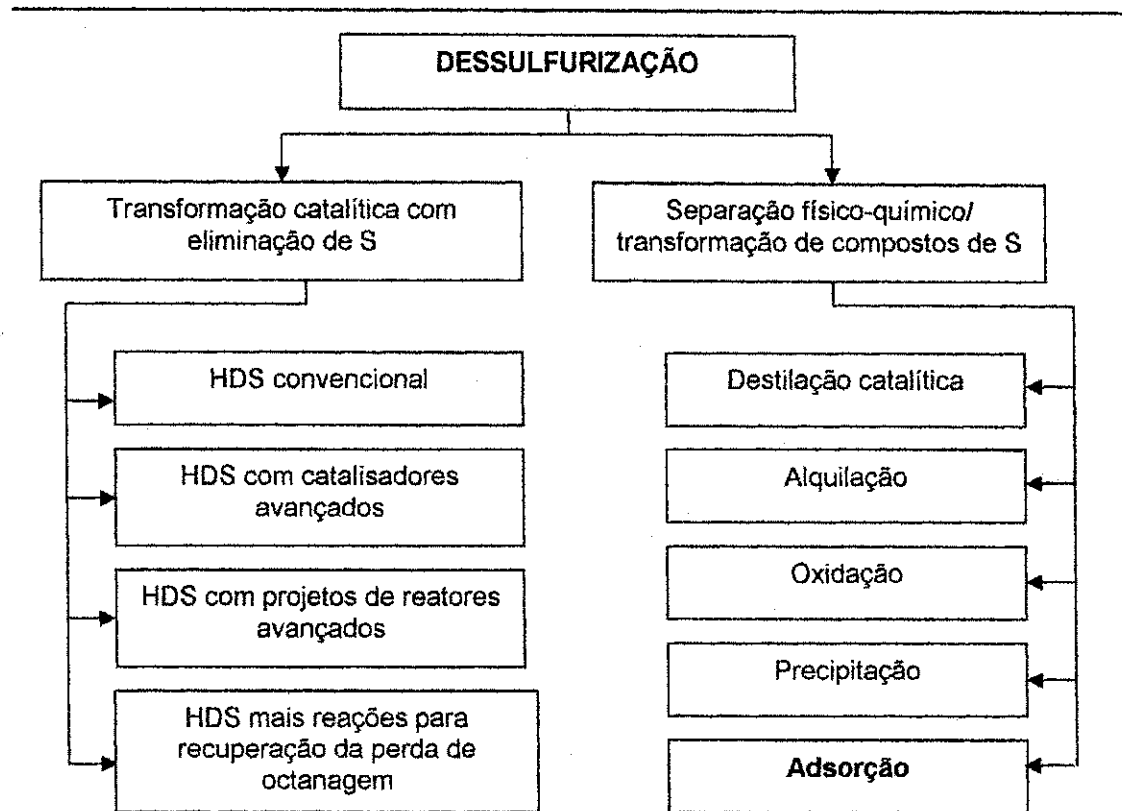
Não existe uma regra universal capaz de classificar os processos de dessulfurização. No entanto pode-se categorizá-los em grupos de acordo com as especificações: a) Quanto à transformação dos compostos organossulfurados durante a dessulfurização; b) Quanto ao papel do hidrogênio; c) Quanto à natureza do processo usado (químico ou físico).

No primeiro caso, os processos são ainda divididos em três grupos: 1º) se os compostos são decompostos, 2º) separados sem decomposição, 3º) ou separado e depois decompostos.

Com relação ao uso do hidrogênio tem-se: grupos baseados em HDS e grupos não baseados em HDS; naqueles se usam o hidrogênio para decompor os compostos sulfurados, e nestes não se utiliza o hidrogênio.

Por fim, têm-se os processos classificados quanto à natureza físico-química do processo.

A Figura 1 resume as classificações descritas anteriormente.



**Figura 1 - Tecnologias de Dessulfurização Classificadas pela Natureza do Tipo de Processo para Remoção de Enxofre (BABICH e MOULIJN, 2003)**

Segundo IRVINE (1998) os processos mais comuns para remoção de enxofre dos combustíveis de transporte são: hidrotratamento, extração cáustica e adsorção em leito fixo.

### 2.7.1 - Hidrotratamento

Em processos típicos de hidrotratamento, uma porção dos componentes de enxofre é removida de uma corrente de hidrocarbonetos por meio da reação entre compostos de enxofre e gás hidrogênio em presença de catalisadores adequados, formando sulfeto de hidrogênio. Esse por sua vez é removido da corrente gasosa através de um solvente de lavagem (como a amina) seguido

pela conversão do mesmo para enxofre elementar numa planta de Claus (IRVINE, 1998).

O hidrotratamento normalmente envolve mistura de uma corrente de hidrocarbonetos com gás hidrogênio (normalmente fornecido a partir do processo de reforma catalítica), depois a mistura hidrocarboneto/gás é aquecida, passando através de um leito catalítico. O produto é resfriado e separado em fase gasosa e líquida, com o gás de saída contendo sulfeto de hidrogênio descarregado para a planta de Claus para mais tratamento.

Processos de hidrotratamento responsáveis pelo tratamento da gasolina de FCC são caracterizados por dois fatores indesejáveis: alto consumo de hidrogênio e degradação significativa da octanagem (IRVINE, 1998).

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 incentivo 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 e GANGWAL, 2003).

### **2.7.2 - Extração Cáustica**

Os processos de extração cáustica são capazes de extrair apenas compostos de enxofre na forma de mercaptanas, o que corresponde a menos de 10% do enxofre presente na gasolina de FCC, que é a maior fonte de enxofre da gasolina final. Os problemas da extração cáustica incluem: geração de correntes líquidas perigosas; corrente gasosa de cheiro insuportável, a qual

surge do ar efluente resultante do estágio de oxidação; e, descarte da corrente de dissulfetos (IRVINE, 1998).

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 as mercaptanas, e menos freqüentemente para eliminar fenóis e ácidos orgânicos ou inorgânicos (PERRONE, 1965).

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

- a) Tratamento não-regenerativo, para eliminação de gás sulfídrico e, em alguns casos, remoção de fenóis, ácidos orgânicos e inorgânicos, dióxido de carbono e frações de mercaptanas.
- b) 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, ocorrendo que as mercaptanas mais pesadas, não sendo bastante solúveis na fase da solução cáustica, permanecem 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 deixam em solução nos hidrocarbonetos as mercaptanas de alto ponto de ebulição (PERRONE, 1965).

### **2.7.3 - Adsorção em Leito Fixo**

Adsorvedores em leito fixo foram, no passado, usados como meio de remover poluentes quando a adsorção em série o permite. O processo requer uma corrente de hidrocarbonetos contendo um poluente, a ser transportada através de um leito com adsorvente livre de poluentes. O adsorvente, começando pela camada de topo, vai progressivamente se tornando saturado. Em seguida é feito um tratamento de regeneração desse leito por meio do aumento da temperatura ocasionado pela passagem de um gás a temperatura elevada. Esse gás também serve como portador do poluente do leito. Depois de regenerado e resfriado, a coluna com o adsorvente é colocada novamente no ciclo (IRVINE, 1998).

No entanto, para esse processo, existem problemas com relação ao descarte da corrente com poluente. Além disso, esse processo cíclico sujeita o equipamento e adsorvente a aquecimento e resfriamento também cíclico o que aumenta a quantidade de reativante exigido pelo processo (IRVINE, 1998).

### **2.7.4 - Dessulfurização por Adsorção (ADS)**

Esse processo pertence à classe dos métodos não baseados em HDS, além disso, tem havido grande interesse nesse processo devido suas 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 removidas em operações a temperatura e pressão ambiente, como é o caso dos métodos baseados em ADS (BABICH e MOULIJN, 2003).

Dessulfurização por adsorção (ADS) baseia-se na habilidade de um adsorvente sólido de seletivamente adsorver compostos organossulfurados das



correntes produzidas nas refinarias. Tendo-se como princípio o mecanismo de interação entre os compostos de enxofre e o adsorvente, 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 adsorvente sólido. A regeneração do adsorvente é normalmente realizada 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 adsorvente. O enxofre é capturado pelo adsorvente, normalmente como sulfeto, e os hidrocarbonetos livres de enxofre são liberados na corrente de combustível purificado. A regeneração do adsorvente 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 adsorvente: sua capacidade de adsorção, seletividade para os compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade (BABICH e MOULIJN, 2003).

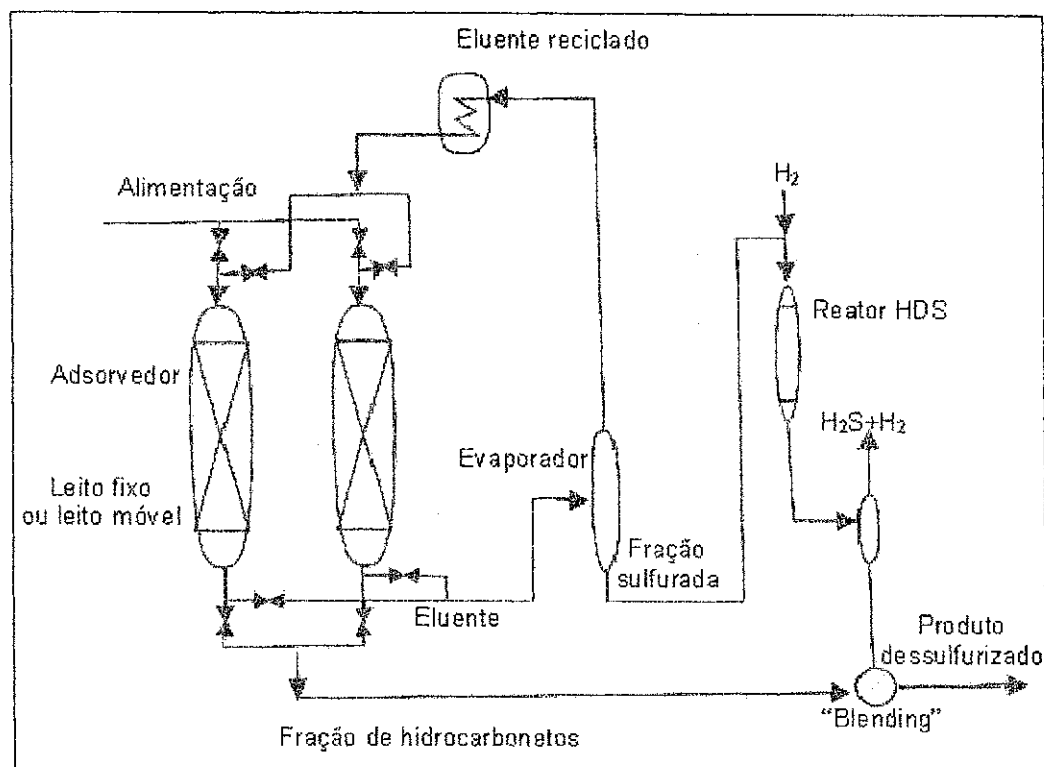
Os processos adsortivos podem ser realizados com diferentes objetivos: purificação de efluentes, recuperação de solutos ou separação de componentes de uma mistura. A aplicação da adsorção como meio de separação de misturas em duas ou mais correntes enriquecidas com espécies no qual deseja-se recuperar é o mais recente desenvolvimento desta operação unitária (RUTHVEN, 1999).

Estes processos têm sido a alternativa mais utilizada na separação dos componentes químicos de uma mistura fluida, quando métodos e técnicas mais usuais mostram-se inadequados ou antieconômicos (FREIRE e GUBULIN, 1990).

Geralmente, os processos de separação por adsorção operam através de um sistema cíclico no qual o adsorvente é alternadamente posto em contato com a corrente de carga (etapa de adsorção), durante a qual os componentes desejados são seletivamente adsorvidos, seguido de uma etapa de regeneração do adsorvente, durante a qual os componentes anteriormente retidos são dessorvidos (etapa de dessorção) (FREIRE e GUBULIN, 1990).

Para a etapa de dessorção, necessita-se modificar o equilíbrio termodinâmico do sistema, através de um dos seguintes métodos: Alteração da temperatura; Alteração da pressão; Deslocamento e Purga.

MA et al (2002) desenvolveram um adsorvente 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 à base de metal de transição era capaz de remover os compostos sulfurados, até mesmo os de difícil remoção. Esse processo foi chamado de SARS - *Selective Adsorption for Removing Sulfur*, operado à 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). Essa unidade pode ser visualizada na Figura 2.



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

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, através de estudos cinéticos pelo método de banho finito. Nesse estudo foram obtidas as seguintes capacidades de adsorção: ZnY-5% = 10,90 mg de enxofre / grama de adsorvente; ZnY-1,0% = 8,95 mg de enxofre / grama de adsorvente; ZnY-0,5% = 5,92 mg de enxofre / grama de adsorvente; NaY = 6,95 de enxofre / grama de adsorvente e o Selexsorb = 6,51 mg de enxofre / grama 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.

HERNÁNDEZ-MALDONADO e YANG (2003) reportaram um estudo feito sobre a dessulfurização 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 e à temperatura e pressão ambiente. 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.

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 adsortiva com 10 mg de enxofre / grama de adsorvente a 80°C para o MJF (510 ppmw). Já para o JP-8 (750 ppmw) o mesmo adsorvente exibiu uma capacidade de 4,5 mg de enxofre / grama de adsorvente. Quanto à seletividade, os resultados mostraram que Ce-Y apresentava uma alta seletividade para com os compostos de enxofre quando comparado com a seletividade aos aromáticos.

MACEDO (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 a mistura ciclohexeno/propanotiol. Trabalhando em sistema de banho finito mostrou que o adsorvente NiY-5% apresentou capacidade máxima de adsorção, de 8,3 mg de enxofre / grama 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 NiY-5% 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 de enxofre da gasolina 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. Foi utilizada uma mistura ciclohexeno/propanotiol. Os resultados mostraram que os adsorventes Zn(0,5%)Y e Zn(5%)Y foram mais eficientes do que o Selexsorb e o de maior teor de zinco superou os demais.

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

HERNÁNDEZ-MALDONADO et al (2004) realizaram uma pesquisa sobre a dessulfurização do diesel comercial. Para tanto, foram realizadas

operações em leito fixo à temperatura e pressão ambiente. Este leito era formado por camadas de diferentes adsorventes: 12 wt% de carvão ativado, 22 wt% 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 41 cm<sup>3</sup> de diesel dessulfurizado por grama de adsorvente.

ZHANG et al, (2005) investigaram a dessulfurização da gasolina utilizando o adsorvente Zn-Fe-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnado com quatro teores diferentes de cério. Os resultados mostraram que o melhor teor de cério impregnado foi de 2,5 wt% CeO<sub>2</sub>, além disso, confirmou-se que a adição desse elemento ao adsorvente favorece o processo adsorativo.

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. Nesse estudo foram utilizados combustíveis comerciais como a gasolina, diesel e gasolina de aviação. O melhor adsorvente foi Cu(I)-Y (VPIE) o qual teve uma capacidade adsorativa de 0,395 e 0,278 mmol de enxofre por grama de adsorvente para o combustível comercial de aviação (364,1 ppmwS) e diesel (297,2 ppmwS) respectivamente.

NG et al (2005) realizaram estudo sobre a adsorção de compostos tiofênicos sulfurados utilizando zeólitas comerciais NaY, USY, HY e 13X. Para os compostos de enxofre foram escolhidos: Tiofeno (T), Benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Os estudos de adsorção foram realizados em fase líquida, à temperatura 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 adsorvente para com os compostos de enxofre foi o NaY (1,89 mmol de enxofre / grama de NaY).

MELO (2005) utilizou 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 propanotiol da mistura ciclohexeno/propanotiol. Os resultados mostraram que o adsorvente NiBeta-1,5% adsorve cerca de 6 mg de enxofre / grama de adsorvente, constatando que esse adsorvente é bastante promissor no processo de adsorção de enxofre da gasolina.

## 2.8 - O Fenômeno de Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa de um soluto presente em uma fase fluida para a superfície porosa de uma fase sólida (adsorvente), através de interação física ou química das moléculas do soluto com a superfície do adsorvente (CAVALCANTE Jr, 1998).

Para um melhor entendimento do fenômeno de adsorção faz-se necessário adotarmos a seguinte nomenclatura: adsorvente, o sólido onde ocorre a adsorção; adsorbato, o(s) componente(s) adsorvido(s) pelo sólido; e adsorvivo, que representa(m) a(s) espécie(s) que compõe(m) a fase do fluido que podem ser adsorvidas (SING, 1984).

Vários fatores internos e externos ao adsorvente interferem diretamente no processo de adsorção. Dentre eles, citam-se (RUTHVEN, 1984):

- Área superficial do adsorvente: Uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina

- a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho do poro é outra propriedade importante para a caracterização de adsorvidade de adsorventes;
- **Temperatura:** Normalmente, as etapas de adsorção são exotérmicas. Assim sendo, o aumento da temperatura diminui o grau de adsorção. As alterações na entalpia de adsorção são, em geral, da ordem dos calores de condensação, e assim, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção;
  - **pH:** O pH da solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é grandemente influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção;
  - **Múltiplos solutos:** Diferentes solutos presentes na solução podem aumentar mutuamente a adsorção, agir relativamente independentes ou interferir um com o outro;
  - **Natureza do adsorvente e do soluto:** As características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato influenciam grandemente na taxa e na capacidade de adsorção, pois sua solubilidade será de grande relevância, assim como o número de compostos a serem adsorvidos;
  - **Polaridade:** A polaridade superficial corresponde a afinidade com substâncias polares tais como a água. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos, enquanto os não-polares são hidrofóbicos. Adsorventes como o carvão, são tipicamente não polares.



### 2.8.1 - Isotermas de Adsorção

Enquanto o processo de adsorção acontece, ocorre uma distribuição de soluto, entre as duas fases, que pode ser medida em função da concentração e natureza do soluto, natureza da solução, entre outros. A isoterma de adsorção é a maneira pela qual se expressa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de peso do adsorvente ( $q$ ), como função da concentração de soluto remanescente na solução no equilíbrio ( $C$ ). Normalmente, a quantidade de material adsorvido por unidade de peso de adsorvente aumenta com o aumento da concentração, embora não diretamente (RUTHVEN, 1984).

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e a concentração das partículas do adsorvente a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é usualmente dada em porcentagem molar ou como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração é freqüentemente expressa em unidades de massa, tal como partes por milhão. A concentração do adsorbato no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original. A isoterma linear passa através da origem e a quantidade adsorvida é proporcional a concentração no fluido. As isotermas que são convexas para cima são chamadas favoráveis porque uma carga de sólido relativamente alta pode ser obtida em baixa concentração no fluido. Por exemplo, na isoterma de Langmuir,  $q = bKC / (1 + KC)$ , onde  $C$  é a concentração no fluido e  $b$  e  $K$  são constantes, é do tipo favorável, quando  $KC \gg 1$  a isoterma é fortemente favorável, e quando  $KC \ll 1$  a isoterma é quase linear. Assim, a isoterma de Langmuir, que tem uma simples base teórica não mostra um bom ajuste para muitos sistemas de adsorção física. A equação de

Freundlich,  $q=KC^{1/m}$ , onde  $m < 1$ , é um melhor ajuste principalmente para adsorção de líquidos (McCABE et al, 1985).

Uma das técnicas mais utilizadas para determinação do equilíbrio de adsorção em fase líquida é o método do banho finito, que calcula a quantidade adsorvida por meio de um balanço de massa na fase líquida que deve estar numa quantidade suficiente para ser amostrada. Em processos industriais que utilizam fase líquida, o sistema opera com o adsorvente saturado ou muito próximo da capacidade de saturação do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

As funções mais utilizadas para descrever os dados experimentais de uma isoterma são: Langmuir; Freundlich (aplicável à adsorção química e física); Brunauer-Emmet-Teller, BET (aplicável à adsorção física multicamada).

#### 2.8.1.1 - Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir aplica-se à adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas (soluto diluído). Ela é caracterizada por uma aproximação monotônica a uma quantidade limite de adsorção, e que se presume corresponder à formação de uma monocamada. Este é o comportamento esperado para a quimissorção (KIRK e OTHMER, 1994).

Para a determinação da isoterma de Langmuir, assume-se que a energia de adsorção se mantém uniforme na superfície e que a adsorção ocorre em uma camada simples. O modelo das isotermas de Langmuir está baseado nas seguintes hipóteses (KIRK e OTHMER, 1994):

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são chamados de "sítios de adsorção";
- Cada ponto pode ter apenas uma molécula de adsorbato;

- Não há interação entre moléculas adsorvidas em pontos vizinhos, sendo a adsorção localizada e ocorrendo através de colisão de moléculas com sítios vazios;
- A adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas do soluto na superfície do adsorvente;
- A energia de adsorção é constante (energia do adsorvido é a mesma em qualquer ponto da superfície e independente da presença de moléculas adsorvidas na vizinhança), sendo todos os pontos equivalentes energeticamente;
- Não há transmigração de adsorbato no plano da superfície.

A isoterma de Langmuir pode ser expressa da seguinte forma:

$$q = \frac{q_m}{(b + C)} C \quad (2.1)$$

Sendo,  $q$ : a concentração do sorbato;  $C$ : concentração de soluto (equilíbrio);  $q_m$ =constante de saturação da monocamada, em moles por grama;  $b=k_{ad}/k_d$  a constante de equilíbrio de adsorção,  $k_{ads}$ =constante de adsorção,  $k_d$ =constante de dessorção.

Linearizando a Eq. (2.1):

$$\frac{1}{q} = \left( \frac{1}{bq_m} \right) \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \quad (2.2)$$

A eficiente utilização de um adsorvente requer que as condições de operação sejam tais que pelo menos faça o uso completo da capacidade de equilíbrio, caso não seja possível utilizar o total da capacidade limite.

### 2.8.1.2 - Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção, os sistemas reais podem ser representados por este tipo de isoterma que pode ser expressa por:

$$q = KC^{1/n} \quad (2.3)$$

ou

$$\text{Log } q = (1/n) \log C + \log K \quad (2.4)$$

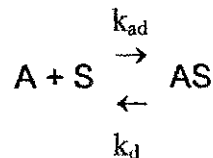
Sendo que  $q$  e  $C$  têm os mesmos significados já definidos para a isoterma de Langmuir e  $K$  e  $n$  são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam respectivamente com a distribuição da capacidade de adsorção dos sítios ativos e a do adsorvente (CAVALCANTE Jr, 1998).

Este modelo é bastante geral e assume que o calor de adsorção varia exponencialmente com a fração de cobertura superficial (BUARQUE, 1999).

### 2.8.1.3 - Modelo de Langmuir- Freundlich

Esse modelo une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, para tentar representar melhor a forma os dados experimentais.

A interação contaminante / adsorvente pode ser descrita da seguinte maneira:



Tem-se que:

Taxa de adsorção:

$$k_{ad} C (1-\theta)^n \quad (2.5)$$

Taxa de dessorção:

$$k_d \theta^n \quad (2.6)$$

No equilíbrio,

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} C^{1/n} = bC^{1/n} \quad (2.7)$$

Então:

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bC^{1/n}}{1+bC^{1/n}} \quad (2.8)$$

Sendo C: concentração do adsorbato (mg/L),  $b=k_{ad}/k_d$ : a constante de equilíbrio de adsorção,  $\theta$ : a fração de cobertura, n e b: constantes do modelo,  $k_{ads}$ : constante de adsorção,  $k_d$ : constante de dessorção, q : concentração do sorbato (mg/g) e  $q_m$ : o limite de saturação da monocamada (mg/g). A equação (2.8) pode ser re-arranjada de modo a fornecer a seguinte equação:

$$q = \frac{q_m C^{1/n}}{1/b + C^{1/n}} \quad (2.9)$$

ou ainda,

$$\frac{1}{q} = \frac{1/b + C^{1/n}}{q_m C^{1/n}} = \frac{1/b}{q_m C^{1/n}} + \frac{C^{1/n}}{q_m C^{1/n}} \quad (2.10)$$

Linearizando a equação de equilíbrio, obtém-se:

$$\frac{1}{q} = \left( \frac{1}{bq_m} \right) \frac{1}{C^{1/n}} + \frac{1}{q_m} \quad (2.11)$$

Então plotando-se o gráfico de  $1/q$  versus  $1/C^{1/n}$ , obtém-se o valor de  $1/q_m$  e o valor de  $b/q_m$  será dado pela inclinação da curva (SOUZA, 2002).

#### 2.8.1.4 - Modelo BET

Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um modelo com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores sobre sólidos, em multicamadas (observado em adsorventes macroporosos) com as seguintes suposições (CAVALCANTE Jr, 1998):

- Cada molécula da primeira camada oferece um sítio para as camadas subseqüentes;
- 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 subseqüentes é considerada igual à própria entalpia de vaporização de adsorbato.

O modelo BET é representado pela equação (2.12):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b(p/p_s)}{\left(1 - p/p_s\right)\left(1 - p/p_s + \frac{bp}{p_s}\right)} \quad (2.12)$$

Onde  $q_m$  representa a cobertura da primeira camada e  $p_s$  é a pressão de saturação do adsorbato na temperatura do sistema (CAVALCANTE Jr, 1998).

#### 2.9 - Seletividade dos Adsorventes Microporosos

As pesquisas por um adsorvente satisfatório é geralmente o primeiro passo no desenvolvimento de um processo de separação por adsorção. Desde que o fator separação varia geralmente com a temperatura e freqüentemente também com a composição, as freqüentes condições satisfatórias para

maximizar o fator separação é uma consideração importante em projetos de processos (RUTHVEN, 1984).

Para um sistema ideal de Langmuir o fator separação independe da composição e é igual a razão da constante da lei de Henry e dois componentes relevantes. A seleção preliminar do adsorvente satisfatório pode, portanto, as vezes ser feito diretamente da avaliação da constante de Henry. Mas comumente é necessário encobrir uma faixa de adsorventes possíveis, que pode ser convenientemente consumado por medidas de cromatografia de tempos de retenção. Também para um rápido e seguro método de estimativa do fator de separação o método de cromatografia tem a vantagem de proporcionar informações sobre a cinética de adsorção.

Separações cinéticas são em geral possíveis somente com adsorventes tipo peneiras moleculares. A seletividade cinética depende da razão de microporos ou da difusividade intracristalina. Diferenças de taxa de difusão entre moléculas de peso molecular semelhantes são suficientes para provocar uma usual separação apenas quando a difusão é mascarada por efeitos históricos. Isto requer que o diâmetro do microporo seja comparável com as dimensões da molécula difundida (RUTHVEN, 1984).

## **2.10 - Peneiras Moleculares**

Este termo foi empregado pela primeira vez por McBain em 1932 para definir materiais sólidos microporos com a propriedade de adsorver moléculas seletivamente. A estrutura porosa de uma peneira molecular baseia-se em uma extensa rede de íons oxigênio contendo átomos coordenados tetraedricamente (URBINA, 1997).

A capacidade de selecionar componentes está diretamente relacionada com a estrutura cristalina ordenada, que confere uniformidade às dimensões de seus microporos. Por essa razão, são capazes de selecionar (peneirar) as moléculas que podem ter acesso ao espaço intracristalino (SILVA, 2000).

Em 1756 foi descrita pelo sueco Cronsted a primeira peneira molecular, a estilbita, dando origem a uma nova classe de materiais, denominada de zeólitas. Os materiais zeolíticos se caracterizam por serem sólidos microporosos cristalinos, de estrutura tridimensional ordenada de canais e/ou cavidades, formados por tetraedros com um átomo central (silício ou alumínio) e unidos entre si por átomos de oxigênio.

### 2.11 - Aluminofosfatos (AIPOs)

No início da década de 1980, pesquisadores da *Union Carbide* descobriram uma nova família de materiais microporosos baseados em aluminofosfatos, conhecidos genericamente por AIPO. Estes materiais possuem propriedades estruturais semelhantes as zeólitas e por este motivo têm sido denominados de zeolitóides. Diferentemente das zeólitas, os aluminofosfatos são formados por uma rede cristalina de tetraedros alternados  $[AlO_4]^-$  e  $[PO_4]^+$ , resultando numa rede tridimensional eletricamente neutra, não necessitando de cátions de compensação. Sua estrutura pode ser representada como na Figura 3 (URBINA, 1997).

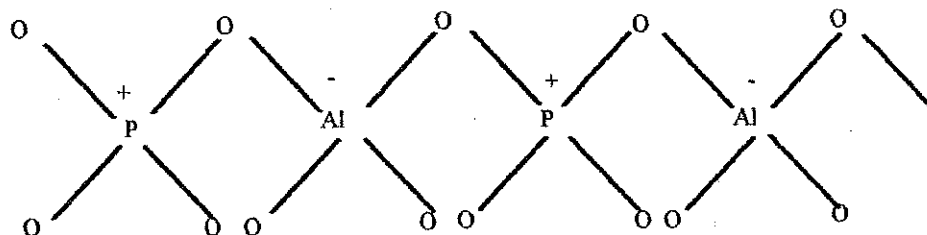


Figura 3 - Estrutura do  $AlPO_4$  (URBINA, 1997)



Existem mais de vinte estruturas de aluminofosfatos microporosos com tamanhos de poros pequenos, médios, grandes e supergrandes. Entre estas, nove estruturas são análogas àquelas zeólitas conhecidas, enquanto as demais são estruturas completamente novas, sem similares nem na natureza, nem entre as zeólitas previamente sintetizadas (URBINA, 1997).

A União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química, como exemplificado na Tabela 4. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ( $< 4 \text{ \AA}$ ), médios ( $4 - 6 \text{ \AA}$ ), grandes ( $6 - 8 \text{ \AA}$ ), ou supergrandes ( $> 8 \text{ \AA}$ ). Peneiras moleculares com poros maiores que  $20 \text{ \AA}$ , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (LUNA, 2001).

**Tabela 4 - Características de Poros de Algumas Peneiras Moleculares (LUNA, 2001)**

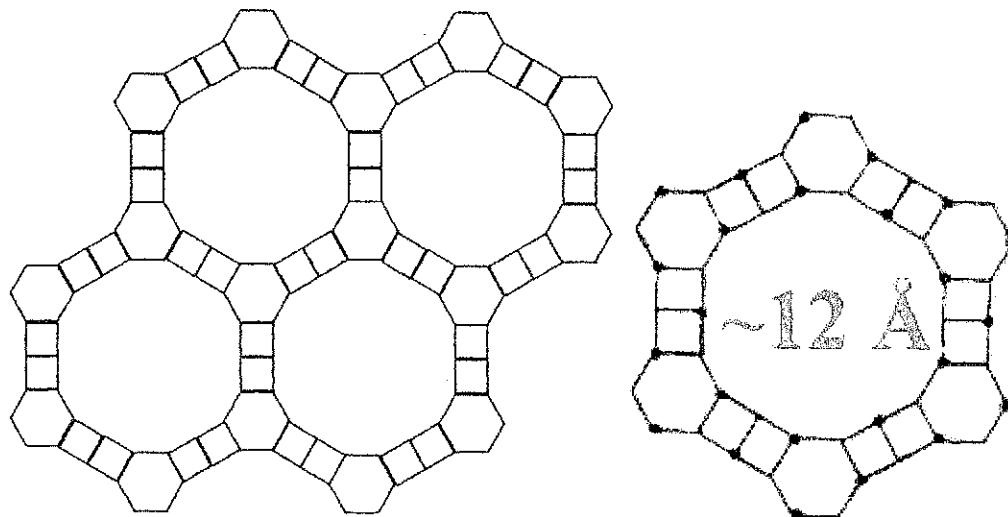
Tamanho do microporo	Diâmetro do poro/Å	Nome comum	Símbolo estrutural	*	Maior molécula adsorvível
Pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	3	n-hexeno
Médio	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3	ciclohexano
	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	1	ciclohexano
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	1	neopentano
	7,4	Zeólita X, Y	FAU	3	tributilamina
	~6 x ~7	zeólita β	BEA	3	-
Supergrande	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	triisopropilbenzeno
	13,2 x 4,0	cloverita	CLO	3	-
Mesoporoso	15 -100	MCM-41		1	-

\*Dimensionalidade: 1 = canais unidirecionais, 2 = canais cruzados, 3 = canais nas três direções x, y e z

### 2.12 - A Peneira Molecular AIPO-VFI

A VFI ou VPI-5 sintetizada por Davis et al (1988), foi a primeira peneira molecular com 18 átomos tetraédricos  $[AlO_4]^-$  e  $[PO_4]^+$  alternados rigorosamente na abertura do microporo principal. O aumento do número de tetraedros na abertura dos anéis, que até então era de 12 átomos em zeólitas, despertou o interesse da indústria petroquímica e de pesquisadores, pois a grande abertura dos canais a tornava potencialmente útil em processos catalíticos e de separação (LIU, 1991).

Como se vê na Figura 4, a estrutura possui diâmetro livre de microporo de aproximadamente 12,1 Å e canais unidirecionais.



**Figura 4** - Estrutura da Peneira Molecular VPI-5 (LIU, 1991)

Além de ser uma das peneiras moleculares de maior tamanho de poro, algumas características especiais tornam o VPI-5 um material único entre os aluminofosfáticos: (i) o direcionador de estrutura usado na síntese não permanece nos canais do produto final; ao invés disso, uma hélice de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio estabiliza o material recém-sintetizado; (ii) o VPI-5 pode ser preparado por síntese hidrotérmica sem a utilização de um direcionador de estrutura orgânico; (iii) o VPI-5 é termicamente metaestável; a remoção de água acima de 100°C sob pressão ambiente causa a transformação de VPI-5 para AIPO-8 (OLIVEIRA, 1998).

A denominação "VPI-5" é a abreviação de *Virginia Polytechnic Institute number 5*, onde o material foi criado. A comissão de estrutura da *International Zeolite Association* (IZA) escolheu o código VFI (VPI-Five) para a topologia do VPI-5 (OLIVEIRA, 1998).

OLIVEIRA (1998) sintetizou o AIPO-VFI utilizando o método de Davis et al (1989) ligeiramente modificado. Nesta síntese, foram utilizados pseudoboehmita, água destilada, ácido ortofósfórico e n-propilamina. A mistura permaneceu sob agitação por 4 horas e foi levada a estufa por 4 horas a uma temperatura de 140-150°C. Difrátogramas obtidos mostraram que o método de síntese utilizado produziu materiais cristalinos levemente contaminados com a fase AEI (AIPO-8), cuja presença é danosa para remoção de enxofre.

GARCIA-CARMONA et al (2002) estudaram a estabilidade e adsorvidade da peneira molecular VPI-5 (VFI). Nesse estudo foi utilizado o dióxido de carbono supercrítico como solvente e alguns solutos orgânicos para analisar a adsorção, tais como ácido benzóico, ácido salicílico e ácido acetilsalicílico. Inicialmente, realizou-se a síntese da peneira seguindo o procedimento como indicado.

Com respeito ao tratamento térmico, observou-se que ao se trabalhar com temperaturas acima de 100°C, ocorre a transformação de parte do VPI-5 para AIPO<sub>4</sub>-8 diminuindo assim a capacidade adsorvida. No entanto, ao se tratar previamente as amostras de VPI-5 com metanol em agitação por 6h, conseguiu-se evitar a sua conversão para a outra estrutura, o mesmo não ocorreu quando se fez com o etanol e 2-propanol. Uma explicação para isso deve-se ao fato de que as moléculas de metanol são menores e assim penetram com facilidade nos canais do VPI-5, mantendo a coordenação octaédrica do alumínio e estabilizando a rede estrutural mesmo quando aquecido a altas temperaturas.

Já para o comportamento adsorptivo, o VPI-5 foi atacado por compostos orgânicos de pequeno peso molecular, utilizando alta pressão e empregando SCCO<sub>2</sub> (dióxido de carbono supercrítico) como solvente. Além disso, soluto puro ou uma mistura de dois deles nos canais do VPI-5 foi estudado em função do tempo, pressão e temperatura de adsorção. Seus experimentos mostraram que soluções supercríticas podem ser usadas para adsorver compostos orgânicos nos poros de adsorventes inorgânicos microporosos. A entrada de soluto nos poros pode ser controlada com limitações através da modificação dos parâmetros do processo tais como pressão e temperatura de adsorção. O uso de soluções supercríticas possibilita a adsorção de mais de um componente. Além disso, em condições supercríticas, a competição entre solvente e moléculas de soluto aos sítios adsorptivos é reduzida.

### 2.13 - MeAPO

A síntese de óxidos de alumínio e fósforo com estrutura semelhante à das zeólitas, denominados AlPO, se deu no início dos anos 80. Esses sólidos são neutros, já que há um perfeito balanceamento de cargas ( $P/Al=1$ ), e, conseqüentemente, não possuem capacidade de troca iônica. A incorporação de átomos de Si na estrutura dos AlPOs, em substituição ao P ou a um par Al-P, gera os silicoaluminofosfatos denominados SAPOs. Por outro lado, a incorporação isomórfica de cátions como  $Mg^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  e outros, em substituição ao Al, leva aos chamados MeAPOs (CARDOSO et al, 1995).

Embora a síntese, caracterização e aplicações catalíticas prósperas do MeAPO-n tenham sido estudadas, muito pouca atenção tem sido dada ao estudo detalhado de sua estrutura e ao ambiente dos átomos de metal, que são freqüentemente escassos. A pergunta sobre se o metal está realmente

incorporado ou não à estrutura não é definitivamente respondida. Realmente, átomos de metal também podem residir dentro das cavidades do material ou na forma não-microporosa de fase cristalina ou amorfa (TUEL et al, 1996).

## 2.14 - Modelagem Matemática para a Cinética 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 macroporo, em ambos: macroporo e microporo.

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

As hipóteses são:

- As formas das partículas elementares da peneira molecular se assemelham às da esfera;
- O sistema é 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:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial r^2}{\partial r} \frac{\partial q}{\partial r} \quad (2.13)$$

E tendo como condições de contorno,

$t = 0$	$q = 0$	$r \leq a$
$t > 0$	$q = q_e(t)$	$r = a$
	$q = q_t (< q_e)$	$r \leq a \quad m = m_t$
$t \rightarrow \infty$	$q = q_e$	$r \leq a \quad m = m_\infty$

A relação da quantidade  $\frac{m_t}{m_\infty}$  é dada pela Equação:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+\lambda_n^2\alpha^2} \exp\left(\frac{-D\lambda_n^2 t}{a^2}\right) \quad (2.14)$$

os valores de  $\lambda_n$  são raízes diferentes de zero

$$\operatorname{tg} \lambda_n = \frac{3\lambda_n}{3+\alpha\lambda_n^2} \quad (2.15)$$

$\alpha$  é a razão entre os volumes da solução e esfera, podendo ser expresso pela equação

$$\frac{m_\infty}{VC_{ia}} = \frac{1}{1+\alpha} \quad (2.16)$$

Sendo:

V = volume da solução

$m_t$  = Massa de propanotiol no adsorvente após o tempo t

$m_\infty$  = Massa de propanotiol no adsorvente no equilíbrio

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

D = Coeficiente de difusão ( $m^2/s$ )

*Metodologia Experimental*



### **3 - Etapa Experimental**

Neste capítulo serão apresentadas as etapas experimentais da síntese do AIPO-VFI e impregnações com metais (zinco e níquel) assim como suas respectivas caracterizações. Serão apresentados também, os estudos cinéticos das amostras do AIPO-VFI e dos MeAPOs em suas percentagens como também o modelo utilizado nos cálculos do coeficiente de difusão a partir dos dados cinéticos.

#### **3.1 - Reagentes e Equipamentos**

##### **3.1.1 - Reagentes**

- Pseudoboehmita (Alumina G-250 HDT-02/001)
- Ácido ortofosfórico, 85 % (MERCK)
- Dipentilamina, 99 % (ALDRICH)
- Ciclohexeno, 99% (MERCK)
- Propanotiol, 96% (MERCK)

##### **3.1.2 - Equipamentos**

- Balança analítica
- Agitador mecânico
- Mesa agitadora
- Estufa

#### **3.2 - Síntese do AIPO-VFI**

O gel de síntese foi baseado no procedimento de OLIVEIRA (1998). Inicialmente pesou-se 13,91 g de pseudoboehmita, dispersando-a em 51,52 mL de água deionizada sob agitação. Em seguida adicionou-se 12,12 mL de ácido

ortofosfórico, gota a gota, permanecendo a mistura sob agitação por duas horas. Após esse tempo, acrescentou-se 19 mL do direcionador (dipentilamina) vagarosamente. Após isso, deixou-se a mistura por mais duas horas sob agitação. A mistura final foi colocada em copos de teflon e estes em autoclaves de aço inoxidável. Esse material foi posto em estufa a temperatura de 130°C, onde permaneceu por cinco horas.

Foram realizadas várias sínteses, com intuito de adquirir material suficiente para caracterizações e estudos adsorptivos.

### **3.3 - Impregnação**

Após se constatar a fase pretendida, AIPO-VFI, foram realizadas impregnações com zinco, partindo-se de uma solução de sal de zinco; e com níquel, partindo de uma solução de sal de níquel.

O volume poroso do AIPO-VFI foi determinado utilizando a técnica do ponto úmido. Esta técnica consiste em determinar o volume de poro para se efetuar os cálculos de volume de solução a ser utilizado na impregnação.

A técnica do ponto úmido é a seguinte:

- Pesa-se 1g da amostra;
- Goteja-se água sobre a amostra, homogeneizando-a constantemente, até atingir o ponto úmido (ponto em que a amostra encontra-se aparentemente saturada com água ou solução);
- Observa-se qual o volume de água ou solução gasto para saturar a amostra (amostra de 1 g). Este volume é o volume poroso do material.

Ao realizar-se a técnica descrita acima, chegou-se a conclusão de um volume poroso de 0,5 mL para 1 grama de adsorvente. A partir de então foram realizadas impregnações para diversos teores de zinco e níquel.

### **3.4 - Preparo da Mistura Ciclohexeno/propanotiol**

Com o intuito de estudar a adsorção do enxofre em combustíveis, foi preparada uma mistura a partir de ciclohexeno (componente da gasolina) e propanotiol (fonte de enxofre); de 1000 ppm de enxofre (ciclohexeno/propanotiol).

### **3.5 - Análise da Concentração da Fase Líquida**

A fim de obter-se a curva de enxofre adsorvido versus tempo, foram retiradas alíquotas da solução mistura (ciclohexeno/propanotiol) em diversos tempos. Foram feitas análises das amostras recolhidas num espectrômetro de fluorescência de Raios X por energia dispersiva, EDX-700, modelo RayNy, marca Shimadzu.

Antes de realizados os experimentos, o cromatógrafo foi calibrado através da leitura de padrões. O Anexo 1 mostra o resultado da análise cromatográfica.

### **3.6 - Estudo Cinético**

O método utilizado foi o de imersão em banho finito, conforme Figura 5, a partir de 50 mL de solução (concentração de cerca de 800 ppm de enxofre) e 5 g do adsorvente, disposto num Erlenmeyer de 250 mL com tampa de teflon. A mistura foi mantida sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente (28°C). As análises foram feitas num cromatógrafo a gás com alíquotas de 0,1mL retiradas nos intervalos de tempo de 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, para obter o tempo de saturação. Foi retirada

uma amostra da solução antes do estudo cinético (branco), tempo zero. A mistura foi filtrada com filtro Micropore e analisada no cromatógrafo a gás.

Este estudo foi realizado com o AIPO e com os MeAPOs (0,5% de zinco, 5% de zinco, 7,5% de zinco e 1,5% de níquel).

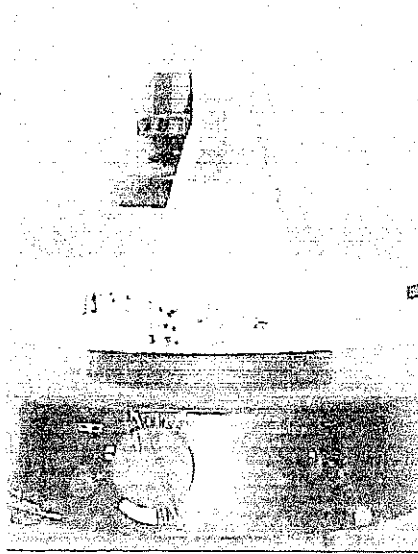


Figura 5 - Imersão em banho finito

### 3.7 - Técnicas de Caracterização

Após a síntese e impregnação, as amostras foram submetidas às análises de caracterizações físico-químicas. É feito um breve relato das técnicas utilizadas neste trabalho.

#### 3.7.1 - 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 de Raios X. Os átomos do cristal recebem a radiação com um determinado comprimento de onda, sob um certo ângulo incidente e re-emitem 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).

O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados (ATINKS, 2001).

O DRX apresentado nesse trabalho foi comparado com o DRX obtido no trabalho de McCUSKER (1991), Figura 6.

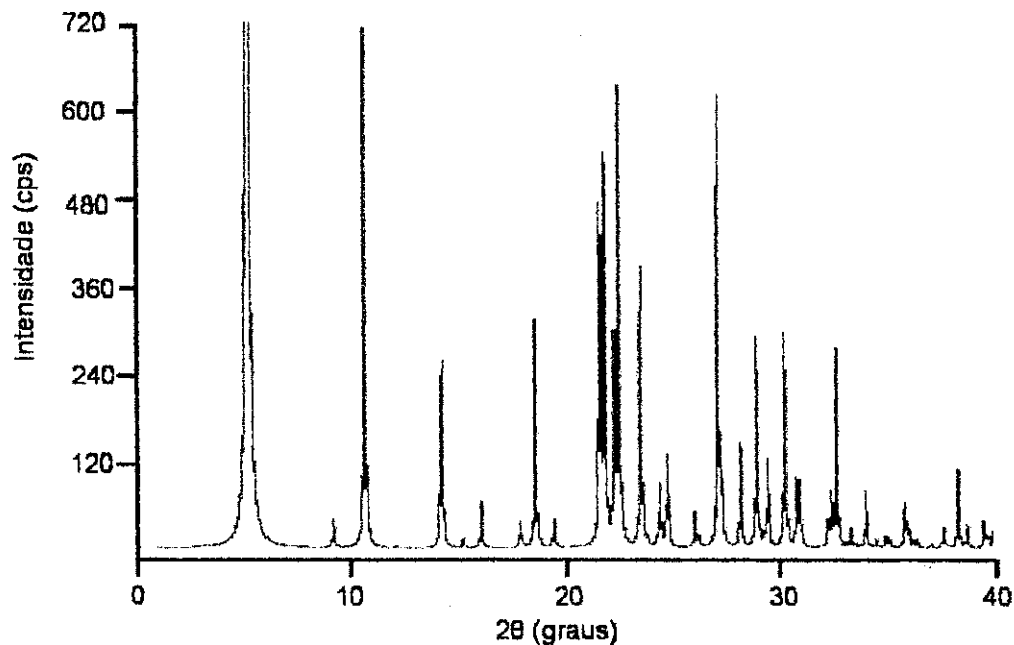


Figura 6 - DRX característico da estrutura VFI (McCUSKER, 1991)

As análises de Difração de Raios X foram realizadas num equipamento D-5000, marca Siemens, no laboratório de Difração 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  $2\theta$  de 5 a  $40^\circ$ .

### 3.7.2 - Caracterização Textural (Adsorção de Nitrogênio por BET)

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

A adsorção nos espaços intracristalinos regulares das zeólitas conduz a uma isoterma do tipo I, na classificação de Brunauer (Figura 7), a qual indica um quase completo preenchimento dos poros a pressões relativamente baixas. Nestas isotermas, a adsorção aumenta rapidamente e logo alcança um valor constante para pressões relativamente baixas ( $p/p_s < 0,15$ ). Este tipo de isoterma é atribuído a uma adsorção em monocamada e o valor limite da adsorção reflete um completo preenchimento dos microporos. É, pois, característica de sólidos essencialmente microporos, como é o caso das zeólitas (ARROYO, 1992).

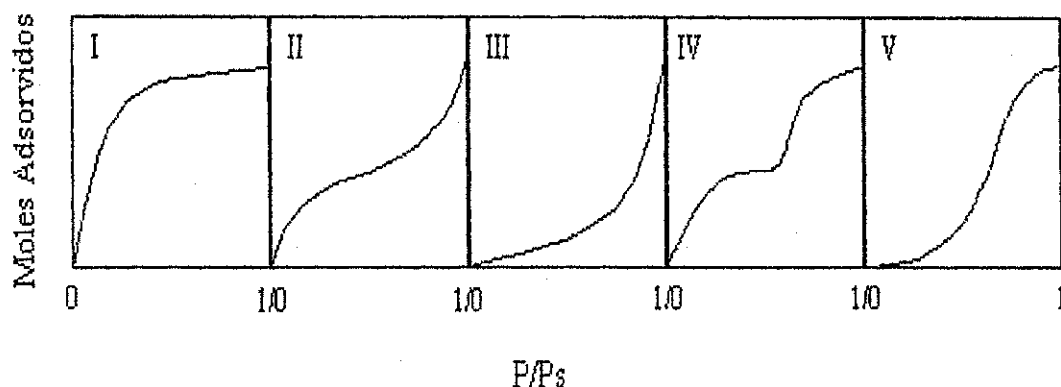


Figura 7 - Classificação das Isotermas segundo Brunauer (ARROYO, 1992)

A isoterma do tipo II é obtida com adsorventes não-porosos ou macroporosos e é característica de adsorção em mono-multicamadas. A isoterma do tipo III é convexa ao eixo  $p/p_s$  em toda a sua extensão. As isotermas deste tipo não são comuns, a curvatura gradual apresentada por tais

materiais é atribuída às interações adsorbato-adsorvente. O fator característico das isotermas do tipo IV é a sua histerese, que é associada à condensação capilar acontecendo nos mesoporos e limitada a faixa de  $p/p_s$  alta. A parte inicial desta isoterma é atribuída a adsorção em mono-multicamada da mesma forma que acontece com as isotermas do tipo II. A isoterma do tipo V é incomum e relacionada ao tipo isoterma III na qual a interação adsorvente-adsorbato é fraca. Na isoterma do tipo IV a definição dos patamares depende do sistema e da temperatura, representa uma adsorção em duas camadas numa série de passos consecutivos sobre uma superfície uniforme não porosa (ARROYO, 1992).

ZHANG et al (2005) estudaram o efeito do cério no adsorvente Zn-Fe-O/ $Al_2O_3$  com o intuito de remover compostos orgânicos na gasolina. A análise de BET mostrou que a área específica do adsorvente foi ligeiramente diminuída com o aumento da concentração de cério.

SUN et al (2003) trabalharam com sulfeto de rutênio disperso na zeólita Y ácida e rutênio metálico suportado na zeólita Y, preparados com várias razões Si/Al. Os resultados da análise de BET mostraram que o aumento da área superficial deve-se a uma diminuição da superfície microporosa do suporte, enquanto a superfície ativa da zeólita mantém-se constante ou aumenta pouquíssimo. Segundo os autores, isso ocorre devido um colapso da estrutura ou a um bloqueio parcial da porosidade com o amorfo  $SiO_2$ .

A caracterização textural foi realizada no CCDM - Centro de Desenvolvimento de Caracterização de Materiais, São Carlos - SP. As áreas superficiais dos materiais sólidos foram obtidas a partir da adsorção física de gás inerte (nitrogênio) no equipamento Gemini 2370 da Micromeritics.

### **3.7.3 - Análise Química (Espectrometria de Absorção Atômica)**

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica analítica usada em larga escala que utiliza essas transições eletrônicas para a determinação de traços metálicos em diferentes matrizes. Essa técnica consiste no fornecimento de energia térmica para se obter a energia de atomização de uma fonte luminosa para a excitação dos átomos produzidos (estados eletrônico excitado), cuja absorção é quantificada (BEATY e 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, tornando possível o cálculo da concentração do elemento (BEATY e KERBER, 1993).

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.



As análises químicas, usando a espectrometria de absorção atômica, foram realizadas no CCDM - Centro de Desenvolvimento de Caracterização de Materiais, São Carlos - SP.

#### **3.7.4 - Análise Termogravimétrica (ATG)**

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).

As curvas TG foram obtidas em uma termobalança SHIMADZU modelo TGA-50, em atmosfera de 20 mL/min de ar e 20 mL/min de nitrogênio. Nesta análise foram utilizados cadinhos de alumina, razão de aquecimento de 10°C/min, massa da amostra de  $5,0 \pm 0,5$  mg em intervalo de temperatura de 25 a 900°C. O tratamento dos dados coletados foi realizado em programa TASY. As análises termogravimétricas foram realizadas na Universidade Estadual de Pernambuco – UPE.

#### **3.7.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

No ano de 1926, Bush provou que era possível focalizar um feixe de elétrons utilizando uma lente eletromagnética circular. Com base nestes dados, em 1931 foi iniciada a construção do primeiro Microscópio Eletrônico de

Transmissão (MET). Em 1939, a Siemens construía o primeiro modelo comercial de MET (CEMM, 2005).

Os primeiros trabalhos publicados sobre o microscópio eletrônico de varredura (MEV), datam de 1938, descrevendo a utilização de bobinas de varredura em um microscópio eletrônico de transmissão (MET). O primeiro MEV utilizado para observações de amostras espessas foi descrito em 1942, com resolução da ordem de 1  $\mu\text{m}$ , resolução pior que a utilizada por microscopia ótica.

O microscópio ótico consta de duas lentes convergentes, onde a primeira está próxima ao objeto, denominada lente objetiva (grande distância focal), e a segunda lente é uma lupa denominada ocular (pequena distância focal).

Os microscópios óticos ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2.000x, pois acima deste valor os detalhes menores que o comprimento de onda da luz empregada (4.000 - 7.000  $\text{Å}$ ) são imperceptíveis. Deste modo, para aumentar a resolução, a fim de se obter a imagem desejada, seria necessário trabalhar-se com comprimento de onda menor, o que acontece com o microscópio eletrônico.

O MEV consiste basicamente em uma coluna ótica, câmara de amostra, sistema a vácuo (bomba difusora e mecânica), controle eletrônico e sistema de imagem (CEMM, 2005).

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, constitui uma ferramenta básica para o desenvolvimento de novos materiais e controle dos já existentes (BOWEN e HALL, 1975).

Com um intervalo de ampliação de 10 a 200.000x, é muito adequada para retratar diferentes fases em uma microestrutura. É uma técnica na qual um feixe de elétrons colimado e monocromático interage com a superfície da amostra e, desta interação é possível obter informação sobre a forma das partículas, tamanho dos grãos e estado de aglomeração das fases.

A caracterização morfológica foi realizada na UFPB, Campus I, utilizando-se um equipamento ZEISS, modelo DSM 940 A, modelo *Prism Digital Spectrometer*.

### 3.8- Modelagem para o Cálculo do Coeficiente de Difusão

O modelo utilizado nos cálculos do coeficiente de difusão a partir dos dados cinéticos foi o modelo da resistência difusional no microporo, utilizando a

Equação (2.14): 
$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+\lambda_n^2\alpha^2} \exp\left(\frac{-D\lambda_n^2 t}{a^2}\right)$$
, com 8 termos da série.

Na remoção de enxofre a partir de um volume finito de solução há uma grande variação no valor da concentração na fase líquida, o que implica que os valores da fração de sorbato adsorvido no equilíbrio,  $\Lambda = (C_o - C_e)/C_o$ , são significativos, maiores que 0,1. Por esta razão, é necessário aplicar o modelo de volume finito, que é utilizado quando a concentração varia com o tempo.

A capacidade máxima de adsorção no equilíbrio foi obtida mediante extrapolação dos dados cinéticos. O método utilizado foi de estimativa da assíntota para tempo infinito através da derivação numérica, por diferenças finitas, da curva experimental.

Os valores de  $\alpha = ((1/\Lambda) - 1)$  foram calculados, considerando o volume da solução (V) constante. Os valores das raízes características,  $\lambda_n$ , foram

calculados a partir da equação 2.15 pelo método de Müller utilizando a linguagem de programação Fortran. O valor do raio da partícula do adsorvente, determinado a partir da microscopia eletrônica de varredura, Figura 10, é de 38,5  $\mu\text{m}$ .

A partir dos dados experimentais da cinética de adsorção em banho finito e com os parâmetros  $\alpha$ ,  $\lambda_n$  e  $a$ , 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 a linguagem de programação FORTRAN. O Anexo 2 mostra o programa FORTRAN para amostra MeAPO Zn 7,5%.

## Resultados e Discussão

#### 4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos com as caracterizações realizadas: Difração de Raios X, Espectroscopia de Absorção Atômica, Caracterização Textural (Adsorção de Nitrogênio por BET), Análise Termogravimétrica (ATG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), dos materiais adsorventes em questão.

Serão discutidos também resultados do estudo cinético e modelagem matemática das curvas cinéticas experimentais.

##### 4.1 - Difração de Raios X do AIPO-VFI

Na Figura 8 se mostra o DRX da amostra obtida. Mediante comparação com o difratograma apresentado por McCUSKER (1991), e reproduzido na Figura 6, pode-se concluir que o obtido neste trabalho é AIPO-VFI com alta cristalinidade e livre de fase amorfa.

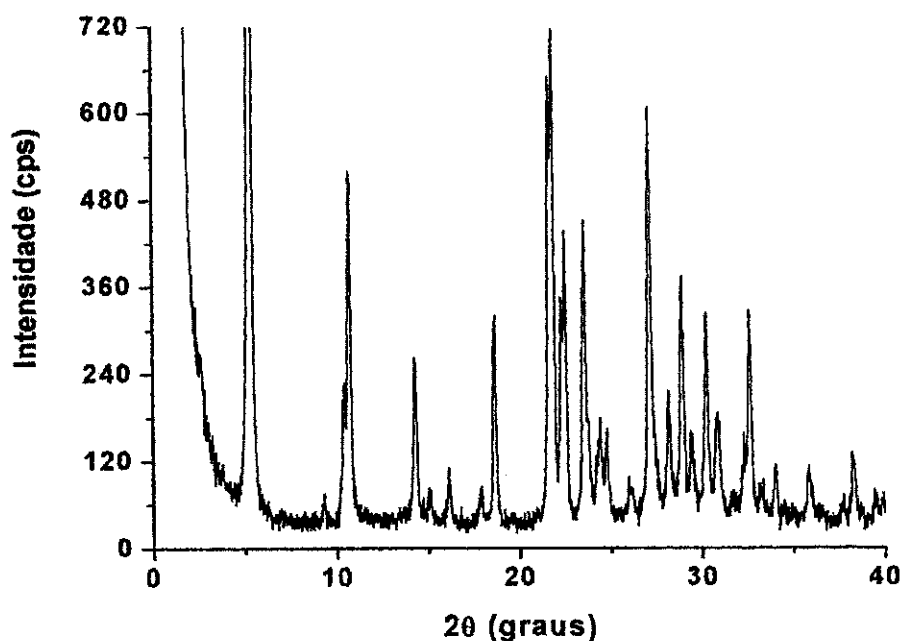


Figura 8 - DRX do AIPO-VFI

GARCIA-CARMONA et al (2002) sugeriram, ao se trabalhar com temperaturas acima de 100°C, fazer um tratamento prévio das amostras de VPI-5 com metanol sob agitação por 6h, com intuito de evitar a sua conversão para a outra estrutura; porém como observado na Figura 8, obteve-se uma única fase, AIPO VPI-5, sem realizar tal procedimento.

#### **4.2 - Difração de Raios X dos MeAPOs**

A Figura 9 mostra os difratogramas de raios X dos diferentes MeAPOs em comparação com seu precursor, AIPO-VPI-5. Percebe-se uma queda de cristalinidade e aparição de material amorfo na estrutura dos MeAPOs.

Observa-se também que ao aumentar-se o teor de metal na estrutura do MeAPO, a cristalinidade diminui e há um significativo aumento de material amorfo, uma vez que o material sólido sofre uma modificação em sua estrutura, dando lugar aos óxidos metálicos, reduzindo assim a razão Al/P.

ZHANG et al (2004), em seu trabalho, mostraram que a área superficial do adsorvente usado naquele trabalho foi ligeiramente diminuída com o aumento da concentração de metal. Esse fato foi confirmado na análise textural, mostrada mais à frente.

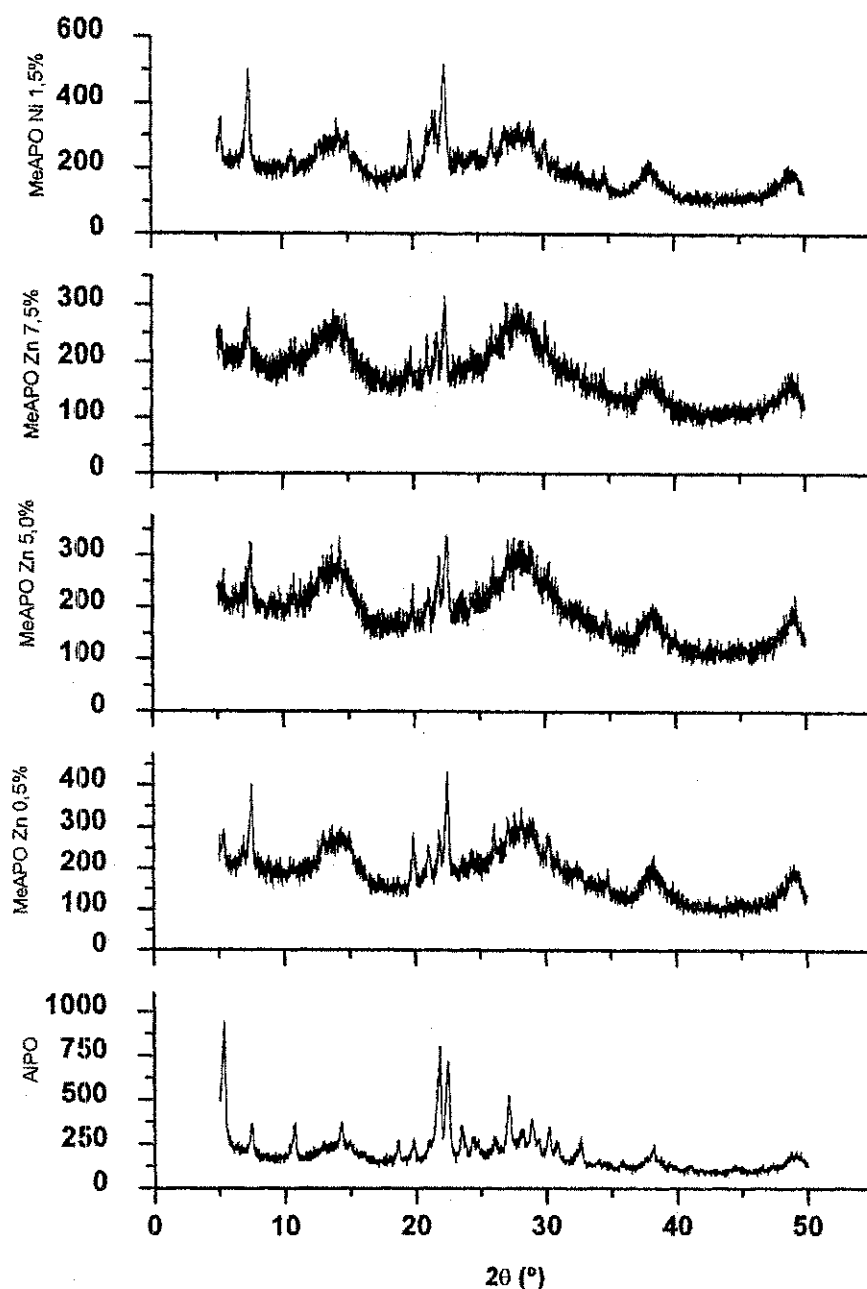


Figura 9 - DRX dos MeAPOs

#### 4.3 - Espectroscopia de Absorção Atômica

A partir 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 ou semelhantes aos teores desejados.



Tabela 5 - Análise Química dos MeAPOs

Adsorvente	Teor de Metal (%)
MeAPO Zn 0,5%	0,5
MeAPO Zn 5,0%	4,2
MeAPO Zn 7,5%	7,3
MeAPO Ni 1,5%	1,6

#### 4.4 - Caracterização Textural (Adsorção de Nitrogênio por BET)

A Tabela 6 mostra a área superficial de parte dos adsorventes, o AIPO, o MeAPO com maior teor de zinco e o MeAPO com níquel, obtidos através da análise textural (adsorção de nitrogênio por BET), com a finalidade de discutir quanto ao efeito do teor de metal impregnado. Percebe-se que, ao aumentar-se a concentração de metal há uma redução da área superficial.

Tabela 6 - Área Superficial dos Adsorventes

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
AIPO	58,7046
MeAPO Ni 1,5%	39,8155
MeAPO Zn 7,5%	34,1405

#### 4.5 - Análise Termogravimétrica (ATG)

De acordo com o termograma mostrado na Figura 10, para o AIPO, percebe-se que a água foi totalmente removida a uma temperatura abaixo de 150°C. É observado também que para o AIPO após eliminação de toda a água

removível não há perda de massa, o que prova que todo direcionador de estrutura foi removido na própria cristalização e/ou lavagem.

A perda de massa mais importante em torno de 100°C deve-se a dessorção de água que ocupa os canais das peneiras moleculares. A variação no conteúdo de água nos diferentes MeAPOs pode ser devida ao bloqueio de poros por depósito do óxido do metal de transição introduzido. A perda de massa acima de 200°C foi atribuída a condensações de grupos P-OH de sítios defeituosos (KENNY, 1991).

Os resultados mostraram que, para os MeAPOs, existem três estágios na perda de água. O primeiro (até 150°C) e o segundo (150°C - 470°C) estágios correspondem à água zeolítica fraca e fortemente adsorvida, respectivamente. A perda referente ao último estágio (acima de 470°C) é oriunda da água adsorvida em sítios defeituosos específicos formados por grupos P-OH na superfície. Resultados equivalentes foram obtidos por OLIVEIRA (1998).

RUDOLF e CROWDER (1990), afirmam que toda a água presente no AIPO-VFI se encontra dentro dos poros formados pelos anéis de 18 átomos, formando camadas fracamente associadas de uma forma análoga a água líquida.

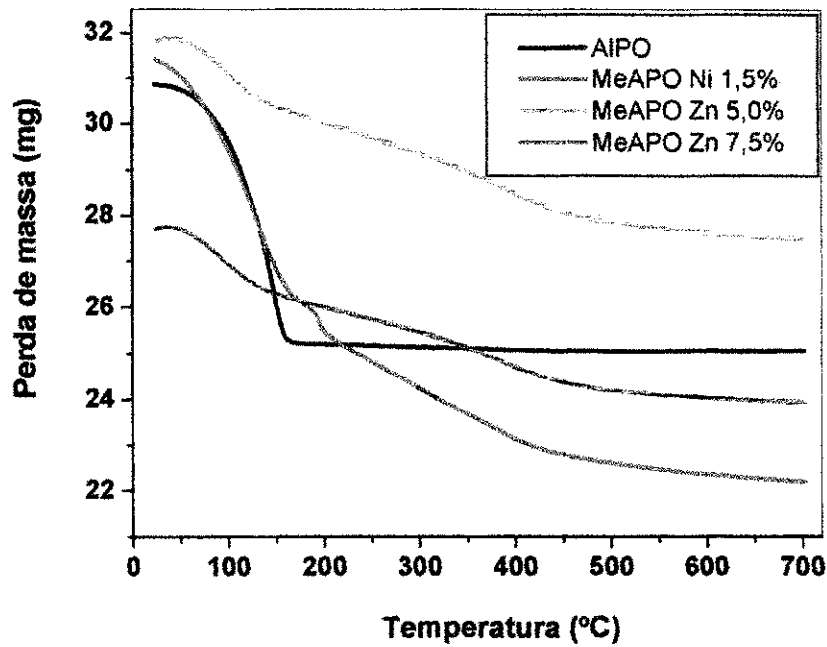
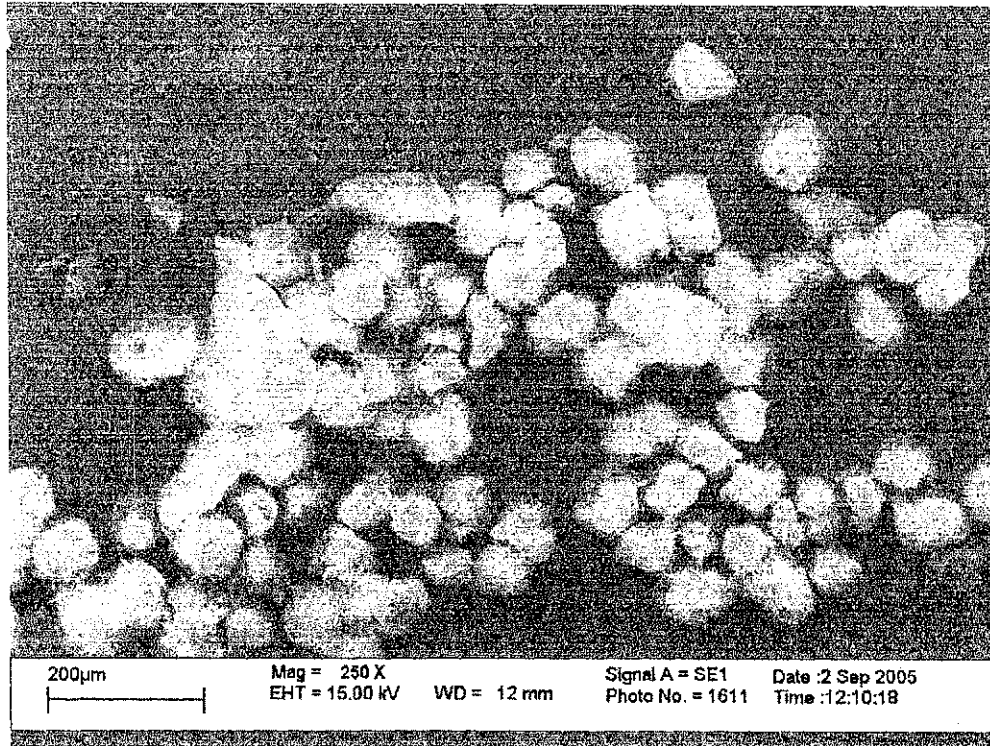


Figura 10 - Análise termogravimétrica das amostras

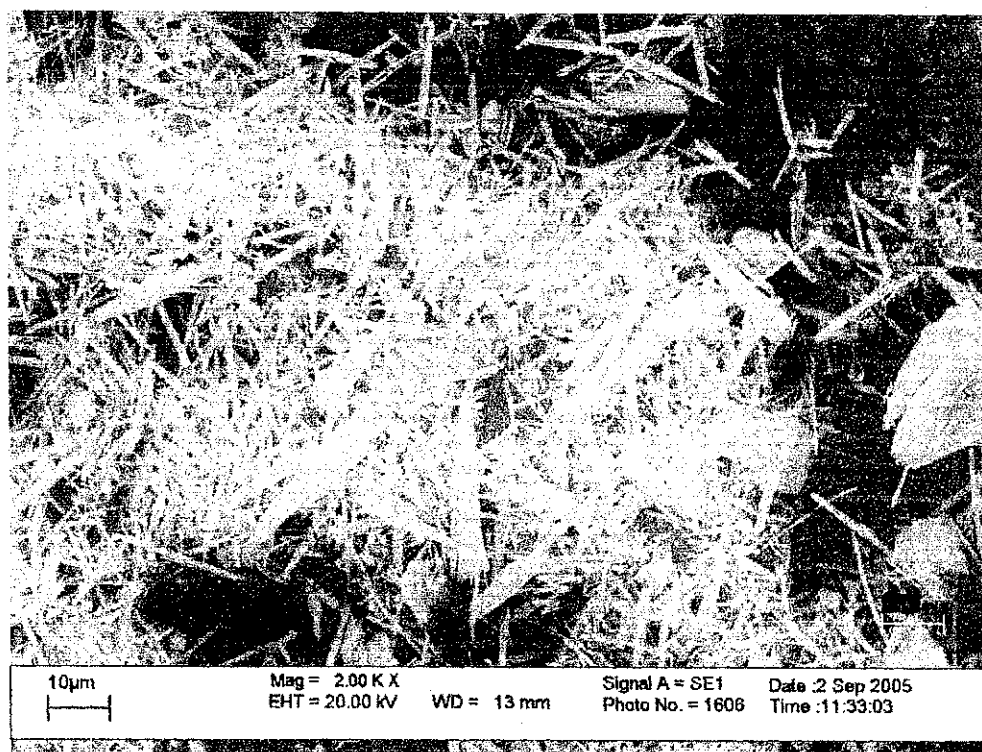
#### 4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia e dimensão dos cristais foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura. Os cristais sintetizados são esferas ou esferulitos, em forma de halteres, como mostra a Figura 11. As esferas medem cerca de 77  $\mu\text{m}$  de diâmetro. No entanto como observado na difração de raios X, somente a fase VFI está presente nas amostras, confirmando assim que estas também são AlPO VFI. Resultados equivalentes foram obtidos por OLIVEIRA (1998).



**Figura 11** - Fotomicrografia do AlPO-VFI sintetizado, com ampliação de 250x

Os esferulitos são formados por agulhas, como observado por DAVIS (1989). A Figura 12 mostra em detalhe uma dessas partículas onde são observados, no seu interior, pequenos cristalitos em forma de agulhas, o que leva a acreditar que em princípio, os cristais são formados a partir de um núcleo central, que cresce radialmente e em seguida se desfaz liberando partícula na forma de agulhas. Esta mesma forma foi observada por OLIVEIRA (1998).



**Figura 12** - Fotomicrografia do AIPO-VFI sintetizado, com ampliação de 2000x - Esferulitos do AIPO-VFI

#### 4.7 - Estudo Cinético

O contato entre a mistura (ciclohexeno/propanotiol) e o adsorvente, sob agitação, em diversos tempos de operação à temperatura ambiente, possibilitou estudar-se a cinética de adsorção do propanotiol em diversos tipos de adsorventes do tipo AIPO e MeAPOs. Nas Figuras 13 a 18 são apresentadas as curvas da cinética de adsorção do propanotiol utilizando os materiais adsorventes em questão.

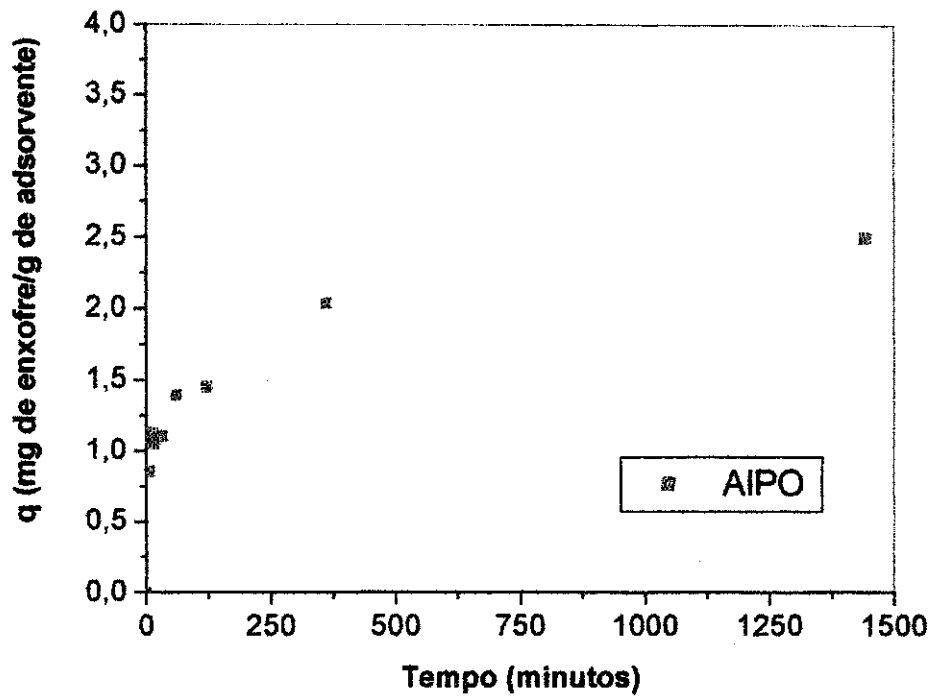


Figura 13 - Cinética de adsorção de propanotiol utilizando AIPO

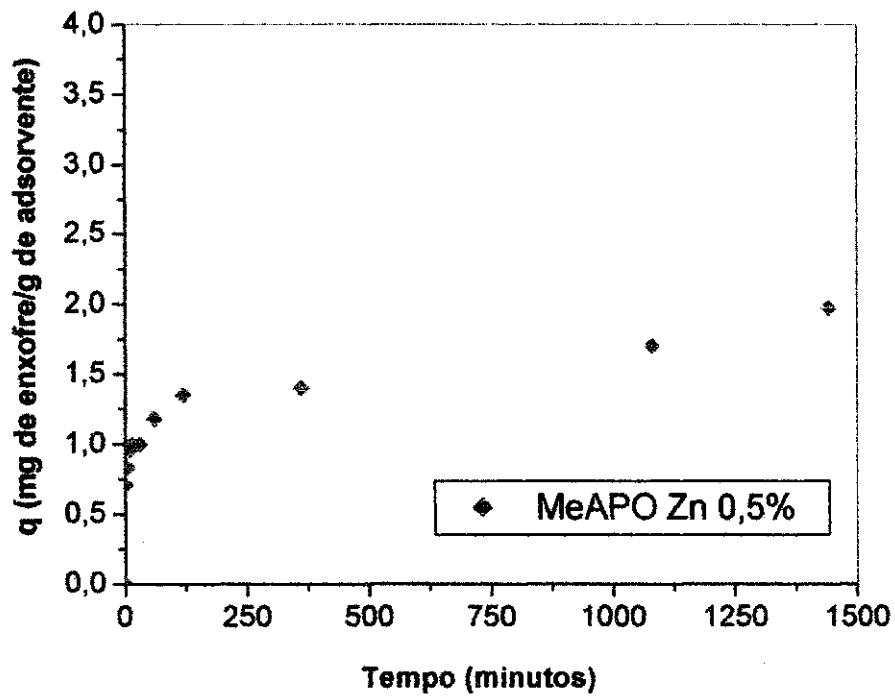


Figura 14 - Cinética de adsorção de propanotiol utilizando MeAPO Zn 0,5%

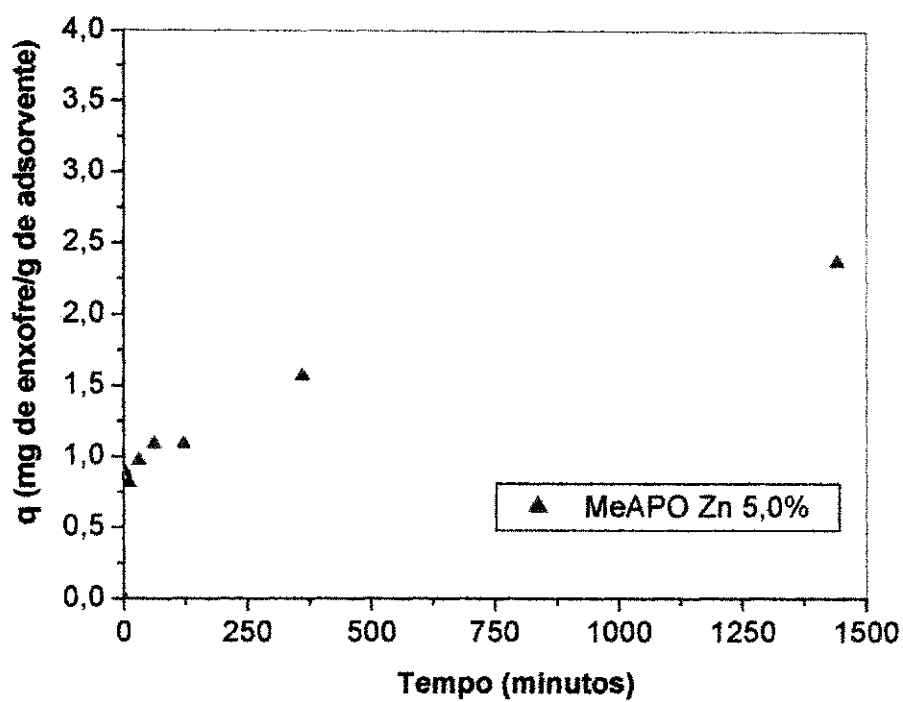


Figura 15 - Cinética de adsorção de propanotiol utilizando MeAPO Zn 5,0%

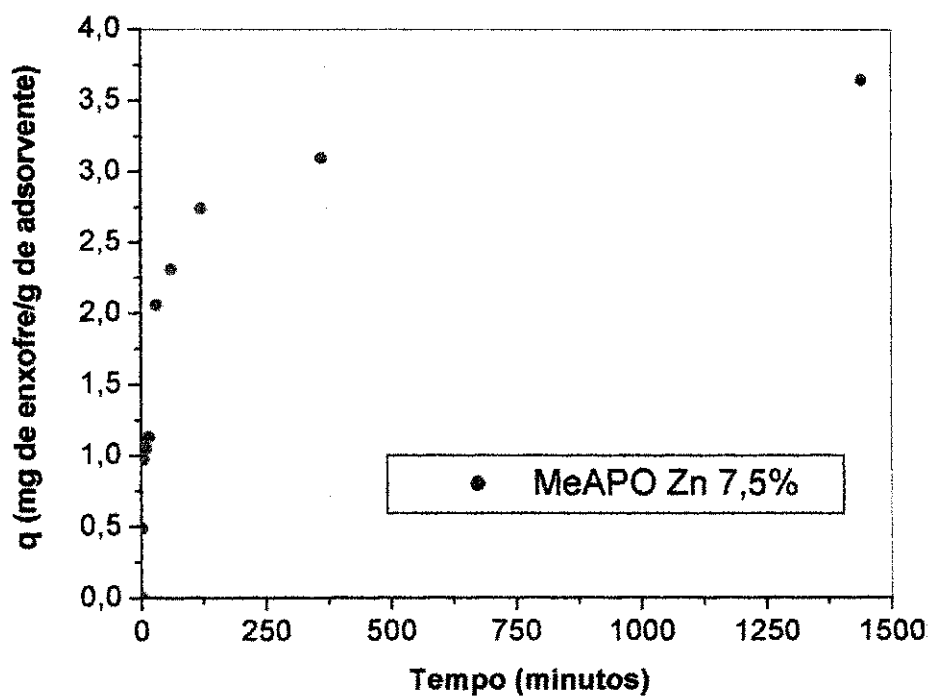


Figura 16 - Cinética de adsorção de propanotiol utilizando MeAPO Zn 7,5%

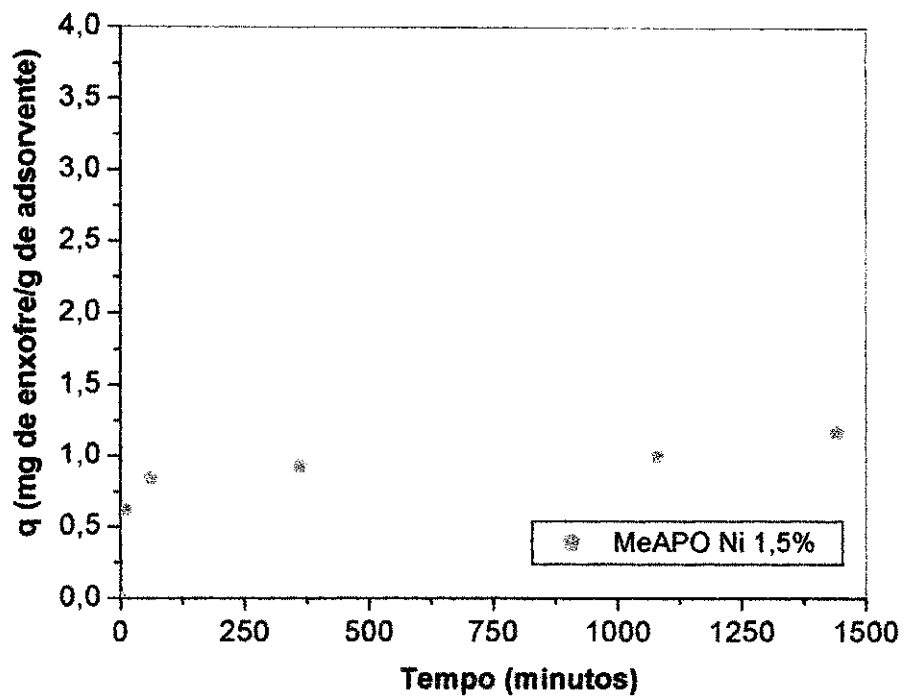


Figura 17 - Cinética de adsorção de propanotiol utilizando MeAPO Ni 1,5%

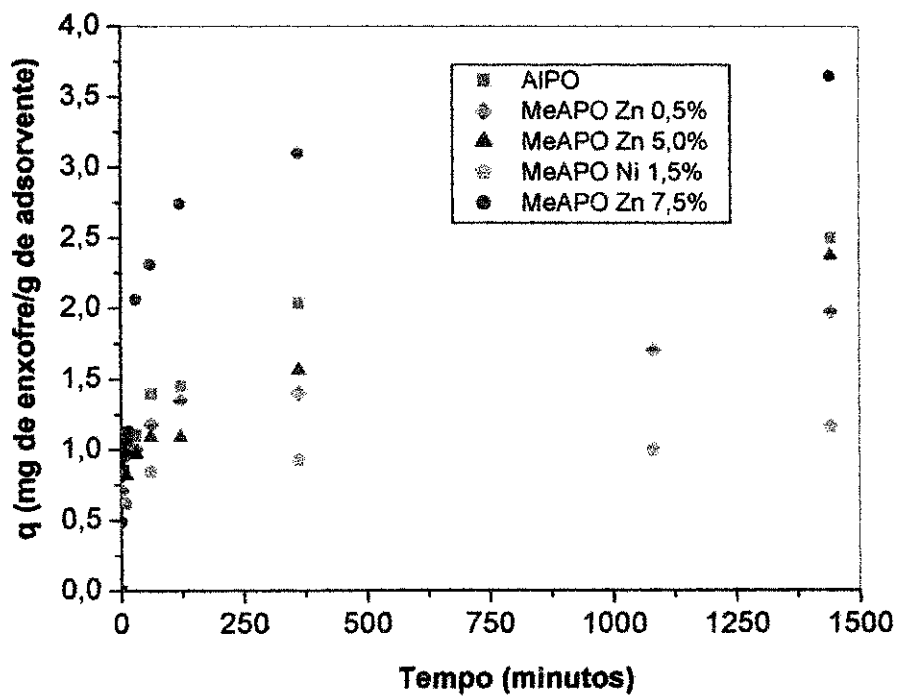


Figura 18 - Cinética de adsorção de propanotiol - comparação dos adsorventes



Como se percebe, ambos materiais (AIPO e MeAPOs) conseguiram reduzir o teor de enxofre da mistura.

Analisando as Figuras 13 a 17, pode-se perceber que o MeAPO Ni 1,5% apresentou desempenho inferior dentre os demais adsorventes, adsorvendo 1,16 grama de enxofre / grama de adsorvente em 24 horas; e o MeAPO Zn 7,5% obteve melhor desempenho, 3,64 grama de enxofre / grama de adsorvente.

Analisando a Figura 18, que faz um comparativo dos materiais adsorventes, conclui-se que para concentrações de zinco de 0,5% e 5% os MeAPOS correspondentes foram menos eficientes que o precursor. No entanto, com teores de zinco mais elevados, no caso do MeAPO Zn 7,5%, a capacidade de adsorção foi 46% maior em relação ao precursor. Sabe-se que a presença do metal provoca uma perda de cristalinidade e diminuição da área superficial, como se observa nos difratogramas da Figura 9 e nos resultados de BET, Tabela 6. Isto explicaria a menor eficiência dos MeAPOS com Zn 0,5% e 5% e Ni 0,5% em relação ao precursor. Entretanto, para teores de metal maiores, esta perda estaria compensada pela maior capacidade de captura devido à afinidade do zinco pelos compostos de enxofre.

Alguns autores, trabalhando com adsorção de propanotiol na mistura ciclohexeno/propanotiol, chegaram a algumas conclusões. BARROS (2002), concluiu que o adsorvente ZnY-5% adsorve 10,90 mg de enxofre / grama de adsorvente. MACEDO (2003) mostrou que o adsorvente NiY-5% apresentou capacidade máxima de adsorção de 8,3 mg de enxofre / grama de adsorvente. NEVES (2003) mostrou que o adsorvente MCM-41 apresentou uma capacidade de adsorção acima de 25 mg de enxofre / grama de adsorvente,

porém com co-adsorção de ciclohexeno. MELO (2005) concluiu que o adsorvente NiBeta-1,5% adsorve cerca de 6 mg de enxofre / grama de adsorvente.

Aparentemente o adsorvente com maior capacidade de remoção de enxofre foi a peneira molecular mesoporosa MCM-41.

#### 4.7 - Modelagem para o Cálculo do Coeficiente de Difusão

A Tabela 7 mostra os valores dos coeficientes de difusão calculados a partir de dados da cinética de adsorção e da Equação (2.14), conforme a metodologia descrita no item 3.8:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+\lambda_n^2\alpha^2} \exp\left(\frac{-D\lambda_n^2 t}{a^2}\right) \quad (2.14)$$

Tabela 7- Coeficientes de Difusão dos Adsorventes

Adsorvente	Coeficiente de Difusão (m <sup>2</sup> /s)x10 <sup>14</sup>	Desvio Padrão	q <sub>e</sub> (mg de S/g de adsorvente)
AIPO	0,905434	0,268807	2,49
MeAPO Zn 0,5%	2,04673	0,234606	1,97
MeAPO Zn 5,0%	0,911170	0,189605	2,37
MeAPO Zn 7,5%	0,910204	0,328863	3,64
MeAPO Ni 1,5%	3,80769	0,358620	1,16

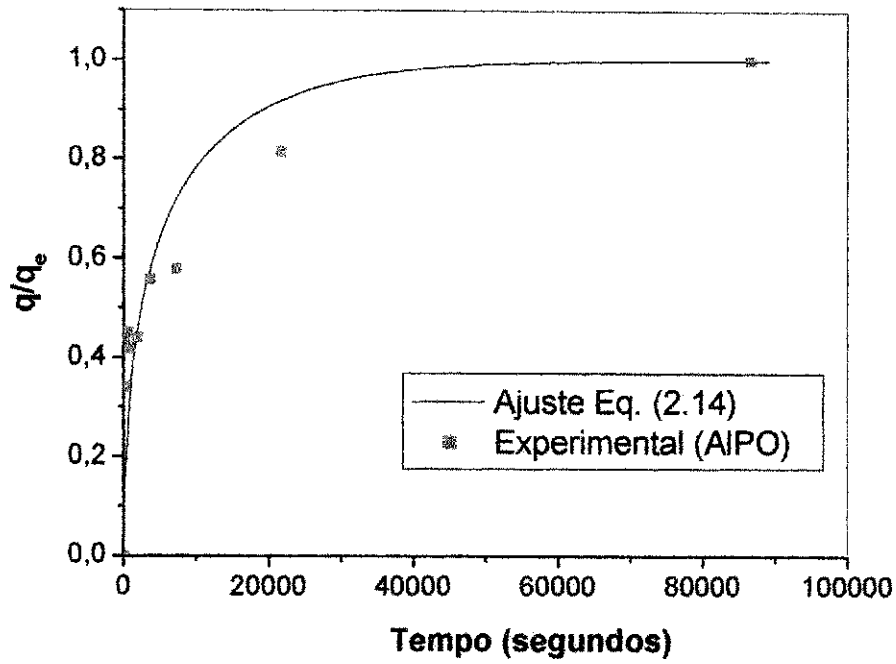


Figura 19 - Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-AIPO

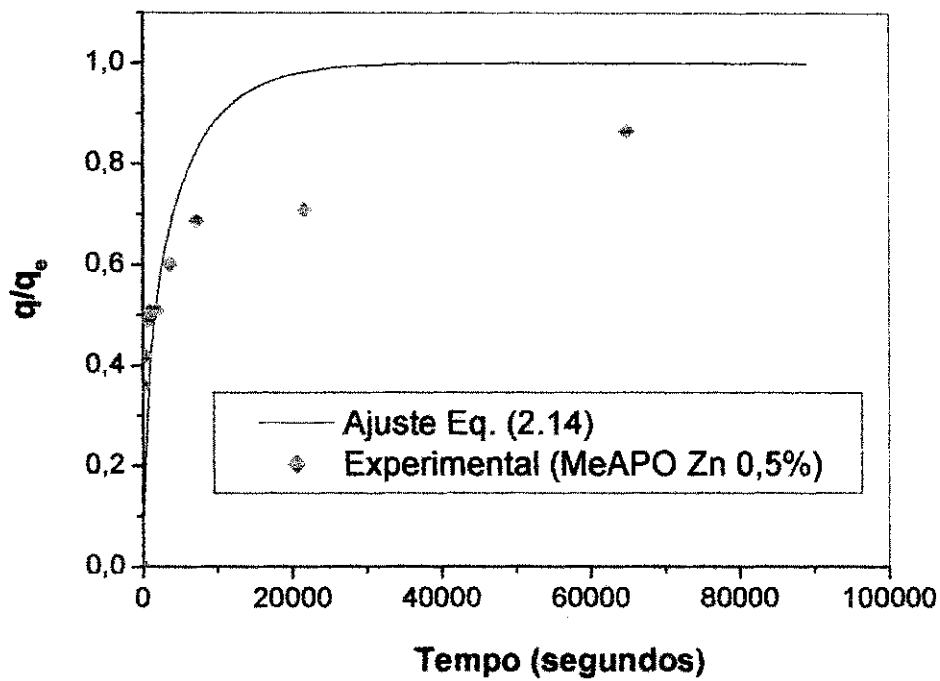


Figura 20 - Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-MeAPO Zn 0,5%

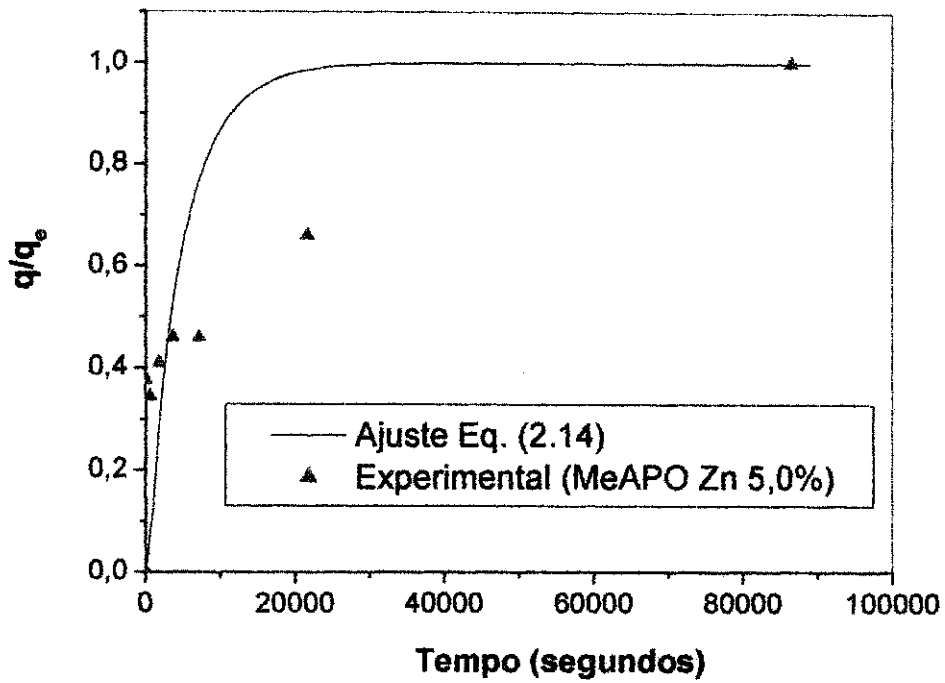


Figura 21 - Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-MeAPO Zn 5,0%

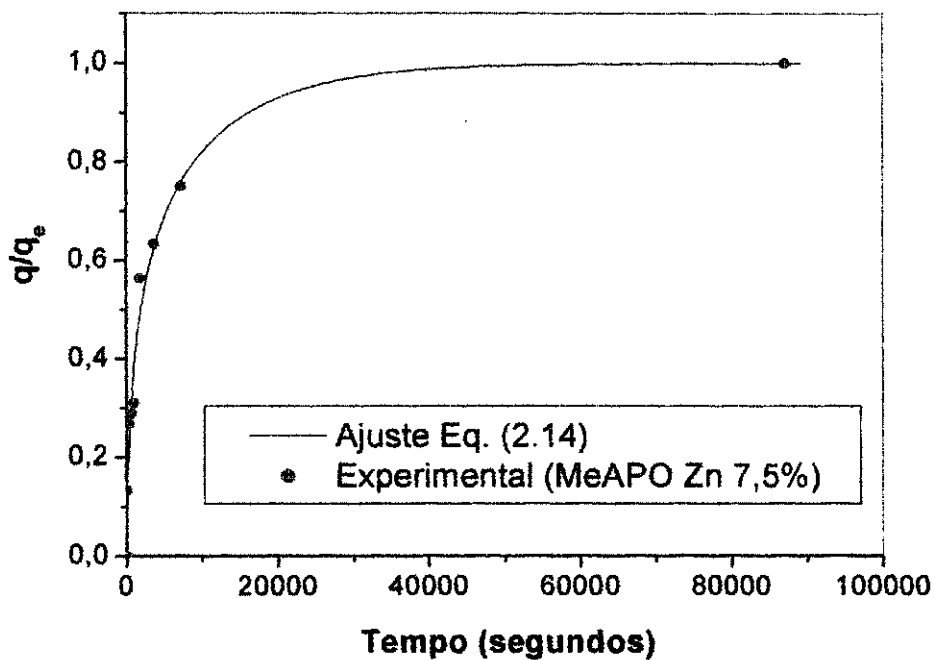
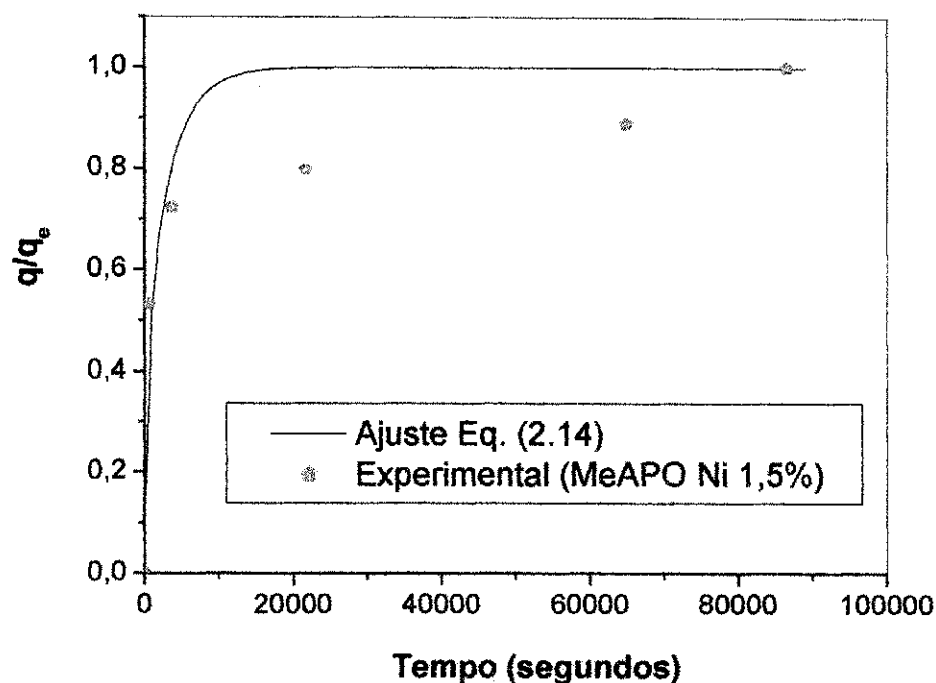


Figura 22 - Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-MeAPO Zn 7,5%



**Figura 23** - Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Propanotiol no Sistema Ciclohexeno-Propanotiol-MeAPO Ni 1,5%

Nas Figuras 19 a 23 e na Tabela 8 é mostrado o resultado pelo ajuste das curvas cinéticas pela equação 2.14. Observa-se que, em geral, houve uma boa concordância entre o modelo e os pontos experimentais.

Resultados menos satisfatórios foram obtidos com os MeAPO Zn 0,5% e MeAPO Ni 1,5%, provavelmente devido à estimativa pouco precisa retirada no equilíbrio, da capacidade máxima de adsorção no equilíbrio,  $q_e$ , e conseqüentemente da fração de soluto,  $\Lambda$ .

De acordo com a Tabela 8 observa-se que, em geral, a capacidade de adsorção aumenta com o teor de impregnação com zinco em comparação com o AlPO, enquanto que o coeficiente de difusão é praticamente igual ao do AlPO independentemente do teor de zinco. O resultado para MeAPO Zn 0,5%, que

aparentemente se afasta ria desta tendência geral, deve ser tomado com cautela devido ao ajuste pouco satisfatório do modelo.

Com relação ao MeAPO Ni 1,5% observa-se que embora a capacidade de adsorção seja menor dentre as encontradas no presente trabalho, em compensação apresentou a cinética de adsorção mais rápida, com um coeficiente de difusão efetivo quatro vezes maior que no caso do AIPO.

As outras fontes de desvio com relação ao modelo podem ser atribuídas a algumas hipóteses inerentes ao mesmo, como:

- Tamanho de partícula uniforme. De acordo com a micrografia da Figura 10, existe uma variação na distribuição de tamanho de partículas. Para efeitos do ajuste foi utilizado o diâmetro médio igual a 77  $\mu\text{m}$ , de modo a minimizar os erros oriundos da variação de tamanho.
- Condições isotérmicas. Esta hipótese parece ser aceitável, de acordo com observações experimentais, não foram observadas variações significativas de temperatura.
- Difusão nos microporos dos cristalitos. Difusão nos macroporos pode ter contribuído também para o coeficiente de difusão efetivo, de acordo com as micrografias.

## Considerações Finais

## 5 - Considerações Finais

### 5.1 - Conclusões

- As análises químicas dos MeAPOs comprovaram que as impregnações realizadas foram satisfatórias, pois os adsorventes apresentaram teores iguais ou semelhantes aos teores desejados.
- Através da análise textural (adsorção de nitrogênio por BET) pôde-se perceber que, o aumento da concentração de metal reduz a área superficial, uma vez que o material sofre uma redução em sua cristalinidade.
- A análise termogravimétrica mostrou, dentre outras coisas, que após eliminação de toda a água removível não há perda de massa, o que prova que todo direcionador de estrutura foi removido na própria cristalização e/ou lavagem.
- A análise morfológica mostrou que os cristais sintetizados são esferas ou esferulitos, em forma de halteres.
- A partir de estudos cinéticos conclui-se que ambos materiais (AIPO e MeAPOs) conseguem reduzir o teor de enxofre da mistura combustível. Fazendo um comparativo dos materiais adsorventes, conclui-se que é interessante impregnações com zinco no AIPO em teores de 7,5% de zinco.
- Em geral, houve uma boa concordância entre o modelo matemático proposto e os pontos experimentais. Resultados menos satisfatórios podem ser atribuídos à estimativa pouco precisa da capacidade máxima de adsorção no equilíbrio, além de desvios com relação ao modelo, atribuídos a algumas hipóteses inerentes ao mesmo.



- Fazendo um comparativo com adsorventes já estudados na remoção de propanotiol na mistura (ciclohexeno/propanotiol), chega-se à conclusão que a peneira molecular mesoporosa, MCM-41, aparentemente, é a melhor opção para este fim, uma vez que a mesma apresenta uma capacidade de adsorção acima de 25 mg de enxofre / grama de adsorvente, enquanto que o melhor resultado entre AIPO e MeAPOs, o MeAPO Zn 7,5% apresenta uma capacidade de adsorção inferior a 4 mg de enxofre / grama de adsorvente.

## 5.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros

- De acordo com o que foi refletido durante este trabalho propomos algumas sugestões para trabalhos futuros. São elas:
- Realizar estudos cinéticos com sistema automatizado com sensor de medição diretamente do sistema (Erlenmeyer sob agitação) para o cromatógrafo possibilitando inúmeros benefícios, como por exemplo, a obtenção de maior número de pontos e até mesmo um melhor acompanhamento de possíveis etapas de dessorção.
- Realizar estudos cinéticos com argilas, uma vez que esse material vem se destacando no ramo da catálise e da adsorção, por apresentar propriedades propícias, além do atrativo econômico.
- Efetuar estudos cinéticos em coluna de leito fixo utilizando como recheio o material adsorvente, peletizado, que obteve melhor desempenho em banho finito.
- Testar outros modelos matemáticos para o cálculo do coeficiente de difusão.

- Testar os adsorventes com combustíveis reais.
- Fazer estudos de regenerabilidade dos adsorventes.

## Referências Bibliográficas

## 6 - Referências Bibliográficas

- ARAUJO, 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. Caracterização e Avaliação de Zeólitas Y Ultraestáveis Contendo Zinco. **Dissertação de Mestrado**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.
- ATINKS, P. Princípios de Química. In: NEVES, J.E. Redução do Teor de Enxofre de Gasolinas Sintéticas Através do Processo de Adsorção Utilizando Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41. **Dissertação de mestrado** apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2003.
- BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulphurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82 607-631, 2003.
- BARROS, A. L. M. Uso de zeólitas Zn-Y como adsorventes para remoção de enxofre da gasolina. **Dissertação de mestrado** apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- BATES, V. **Environmental Health Perspectives**, Vol. 103, Supplement 6, p. 49-53, September, 1995.
- 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. Recife, 2003.
- BOWEN, D. K.; HALL, C. R. **Microscopy of Materials**, New York: Macmillan Press LTD, 1975.
  - BUARQUE, H. L. B. Adsorção multicomponente de xilenos em zeólita Y no equilíbrio. **Dissertação de Mestrado** apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, 1999.
  - BULLOW, M.; MICKE, A. **Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption**. Utilization of Zeolites for Processes of Gas Desulphurization, 1996.
  - CARDOSO, D.; GONZÁLES, E. A. U.; JOHN, S. L. Rede Temática Sobre Peneiras Moleculares - **2º Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares**. São Carlos, Brasil, 1995.
  - CAVALCANTE JR, C. Separação de Misturas por Adsorção: Dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial, **Tese Submetida ao Concurso Público para professor Titular**, UFC, 1998.
  - CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises. **MEV: Princípios Físicos e suas Aplicações**. Disponível em <http://www.pucrs.br/cemm/artigo.htm> Acesso em 30 de Setembro de 2005.
  - CLERICUZI, G. Z. Remoção de enxofre da gasolina em coluna de leito fixo com uso de adsorventes zeolíticos. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Pernambuco, 2003.
  - CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Second Edition. **Oxford University Press**, Ely House, London. 1975.

- 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.
- DAVIS, M. E.; MONTES, C.; GARCES, J.; CROWDER, C. VPI-5: The first molecular sieve with pores larger than 10 Angstroms, **Zeolites**, 8, 362. 1988.
- DAVIS, M. E.; MONTES, C.; HATHAWAY, P. E.; et al. Synthesis of aluminophosphate and element substituted aluminophosphate VPI-5, **Stud. Surf. Sci. Catal.** 42: 199, 1989.
- FREIRE, J.T.; GUBULIN, J.C. Tópicos especiais em sistemas particulados. Vol 3. São Carlos: **Editora São Carlos**, UFSCar, 1990.
- GARCÍA-CARMONA, J.; RODRÍGUEZ-CLEMENTE, R. GÓMEZ, J. **Zeolites** 18: 340, 1997.
- GARCÍA-CARMONA, J.; FANOVICH, M.A.; LIBRE, J.; GODRÍGUEZ-CLEMENTE, R.; DOMINGO, C. Processing of microporous VPI-5 molecular sieve by using supercritical CO<sub>2</sub>: stability and adsorption properties. **Microporous and mesoporous Materials**. 54: 127-137, 2002.
- GIANNETTO, G.P. Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. **Editorial Innovación Tecnológica**. Universidad Central de Venezuela, 1990.
- 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.

- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A.J.; YANG, F.H.; QI, G.; YANG, R.T. Desulfurization of transportation fuels by  $\pi$ -complexation sorbents: Cu(II)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites. **Applied Catalysis B:Environmental**. 56: 111-126, 2005.
- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A.J.; YANG, R.T. Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via  $\pi$ -complexation with Cu(I)-Y zeolite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 42 (13): 3103-3110 Jun 25, 2003.
- IRVINE, R. L. Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks. **United States Patent 5,730,860**, March 24, 1998.
- KIRK, R. E.; OTHMER, D.F. Gasoline and Other Motor Fuels, **Encyclopédia of Chemical Technology**, 4ª Edição, New York, John Wiley & Sons, 12, 356-360, 1994.
- KENNY, M. B.; SING, K. S.; THEOCHARIS, C. R. The adsorption of water vapour by VPI-5, a large pore molecular sieve, **Chem. Commun**, 974, 1991.
- KNUDSEN, K. G.; COOPER, B. H.; TOPSOE, H. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. **Applied Catalysis A: General**. 189: 205-215. Lyngby, Denmark, 1999.
- KORANYI, T. I.; DOBROVOLSZKY, M.; KOLTAI, T.; MATUSEK, K.; PAAL, Z.; ETENYI, P. Preparation and characterization of candidate catalysts for deep hydrodesulfurization of gasoils. Sulfidation and acidity characteristics of supported NiW and NiMo catalysts. **Fuel Processing Technology** 61: 55-71. Budapest, Hungary, 1999.

- KOSTOVA, N. G.; SPOJAKINA, A. A.; JIRATOVA, K., SOLVORA, O.; DIMITROV, L. D.; PETROV, L. A. Energy and Environmental Analyses Inc. - U.S. Environmental Protection Agency Office of Mobile Sources, November, 1997.
- LIU, X. HE, H.; KLINOWSKI, J. "Synthesis and Structural Characterization of the Aluminophosphate Molecular Sieve DPA - VPI-5", *J. Phys. Chem*, 95: 9924 – 9928, 1991.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quim. Nova*, 24, 6: 885-892, 2001.
- LUTZ, W. ; BULLOW, M. ; ZOBEL, F. ; et al, DD 242 351. Sep 30, 1985/Dec 3, 1987.
- 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 do Processo de Adsorção Utilizando Adsorventes Zeolíticos NiY. **Dissertação de Mestrado** apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering, **McGraw-Hill**, 1985.
- McCUSKER, L. B.; BAERLOCHER, Ch.; JAHN, E.; BÜLOW, M. "The Triple Helix Inside the Large-pore Aluminophosphate Molecular Sieve VPI-5", *Zeolites*, 11: 308- 313, 1991.
- MELO, C. A. Remoção de enxofre em cargas orgânicas utilizando zeólita beta impregnada com metais e transição (Zn e Ni). **Dissertação de**



- Mestrado** apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2005.
- MINATTI, E. Revista Eletrônica do Departamento de Química – UFSC. **O que é gasolina?**, Florianópolis. Disponível em: <<http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/gasolina.html>> Acesso em : 20 set. 2004.
  - MOCHIDA, I.; SAKANISHI, K.; MA, X.; NAGAO, S.; ISODA, T. Deep hydrodesulphurization of diesel fuel: Design of reaction process and catalysts. **Catalysis Today** 29: 185-189. Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816, Japan, 1996.
  - NEVES, J. E. Redução do Teor de Enxofre de Gasolinas Sintéticas Através do Processo de Adsorção Utilizando Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41. **Dissertação de Mestrado** apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2003.
  - NG, F. T. T.; RAHMAN, A.; OHASI, T.; JIANG, M. A study of the adsorption of thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry. 56: 127-136, 2005.
  - OLIVEIRA, F. J. L. Sobre a incorporação de metais de transição na peneira molecular AIPO4-VPI-5 e seu uso como catalisador para a oxidação de hidrocarbonetos. **Tese de Doutorado**, UNICAMP. Campinas-SP, 1998.
  - PERRONE, R.C. Introdução à refinação de petróleo. Rio de Janeiro, 1965.

- PINHEIRO PROJETOS E EQUIPAMENTOS, P. **O Diesel**. São Paulo. Disponível em <<http://www.ppinheiro.com.br/diesel.htm>> Acesso em : 8 abr. 2005.
- PIMENTA, G. S. O que é Corrosão. **Uma abordagem geral**. Rio de Janeiro. Disponível em:<<http://www.abraco.org.br/corros11.htm>> Acesso em : 19 nov. 2004.
- POLI, A. C. Programa Educ@r - USP. **Chuva Ácida**, São Carlos. Disponível em:<<http://educar.sc.usp.br/licenciatura/2000/chuva/ChuvaAcida.htm>> Acesso em : 20 set. 2004.
- RIVES, V.; REICHE, R.; MACIEJEWSKA, M.; BAIKER, A.; Eurocat Oxide V<sub>2</sub> O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, **Catalysis Today**, 56: 357, 2000.
- RUDOLF, P. R.; CROWDER, C. E. Structure Refinement and Water Location in the Very Large-Pore Molecular Sieve VPI-5 by X-Ray Techniques, **Zeolites**, 10: 163, 1990
- RUTHVEN, D.M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, **Wiley Intercience**, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- RUTHVEN, D.M. Counter-Current and Simulated Counter-Current. In: SILVA, E.A.B.; SOUZA, S.M.A.G.U. Processos contínuos de separação por adsorção – leito móvel verdadeiro e leito móvel simulado. II Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul – **ENPROMER 99**. Santa Catarina, 1999.
- SAGAR, D. Ecological Impact Assessment Review, 15, 3: 241-274, 1995.

- SILVA, M. A. Síntese e caracterização da peneira molecular AIPO-VPI-5 e Mg-VPI-5. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2000.
- SING, K. S. W. Reporting Physisorption data for gas/solid systems. Ind. Engineering Foundation Conference, Bavari, Proceeding (Fundamental of Adsorption) MYERS, A. L. BELFORT, G. (editors), New York: **Foundation Engineering**, 567-583, 1984.
- SONG, C.; REDDY, K. M. Coordination Research Council. **Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program Phase I Final Report**, May, 1993.
- SOUZA, J.R. Dessulfurização de Gás Natural Usando Peneiras Moleculares, **Dissertação de Mestrado** apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, 2002.
- SUN, C; PELTRE, M. J; BRIEND, M; BLANCHARD, J; FAJERWERG, K; KRAFFT, J. M; BREYSSE, M; CATTERNOT, M; LACROIX, M. Catalysts for aromatics hydrogenation in presence of sulfur: reactivities of nanoparticles of ruthenium metal and sulfide dispersed in acidic Y zeolites. **Applied Catalysis A: General**. 245-255, 2003.
- THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. p 9. **Interciência: PETROBRAS**, Rio de Janeiro, 2001.
- TUEL, A.; ARCON, I.; TUSAR, N. N.; MEDEN, A.; KAUCIC, V. EXAFS and NMR investigation of zinc, manganese and cobalt substituted aluminophates with the chabazite structure. **Institut de Recherches sur la catalyse**, França, 1996.

- URBINA, M. M. Síntese e Caracterização do SAPO-5. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 1997.
- 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, 2003.
- WISMANN, W.; GANGWAL, S.K. Process for desulphurization of petroleum distillates. **United States Patent 6,565,741**, 2003.
- 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. Investigation on gasoline deep desulfurization for fuel cell applications. **Energy Conversion and Management**. 46: 1-9, 2005.

Anexos

**Anexo 1 - Resultado da Análise Cromatográfica**

**Análise:** Concentração de Propanotiol residual na mistura (propanotiol/ciclohexeno)

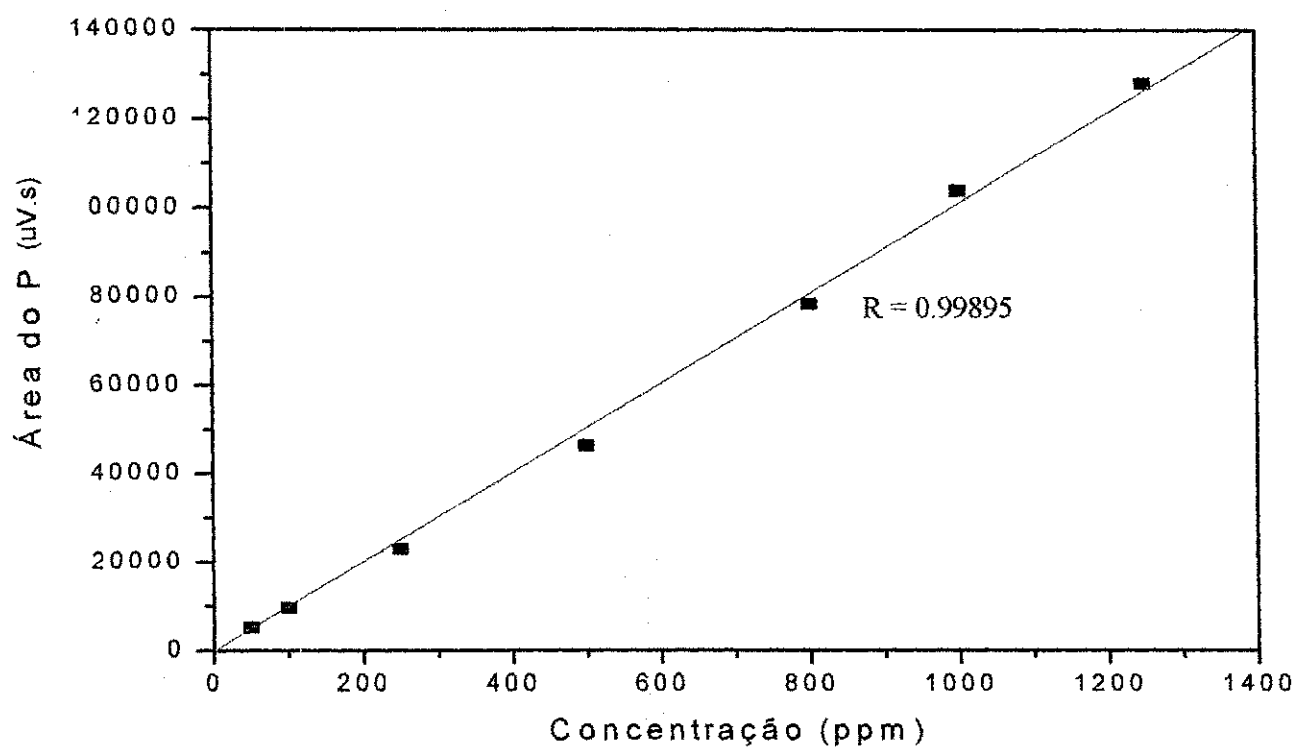
**Método:** Realizado em um Cromatógrafo a Gás (Varian – CP3800) dotado de um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna de dimetilpolisiloxano (30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m). Foi injetado 1 $\mu$ l das amostras na seguinte programação de temperatura:

**Tabela A1 - Programação de Temperatura do Forno**

Nível	Temperatura (°C)	Velocidade (°C/min)	Permanência (min)	Tempo Total (min)
Inicial	40	-	4,50	4,50
1	75	20	0,00	6,25
2	250	50	1,25	11,00

Foi utilizado o cálculo de padronização externa para a quantificação dos resultados, onde sua curva de calibração teve as seguintes concentrações: 50ppm, 100ppm, 250 ppm, 500ppm, 800ppm, 1000 ppm e 1250ppm (R = 0,99895).

Gráfico A1 - Curva de Calibração de Propanotiol



## Anexo 2 - Programa Fortran para a amostra MeAPO Zn 0,75%

```

      USE MSIMSL
      USE Global
C      Declaration of variables
      INTEGER LDFJAC, M, N
      PARAMETER (LDFJAC=10, M=10, N=1)
C
      INTEGER IPARAM(6), NOUT, I
      REAL*8 FJAC(LDFJAC,N), FSCALE(M), FVEC(M), RPARAM(7), Qm,
&          X(N), XGUESS(N), XSCALE(N), Raio, ST, SR, R2, R, D
      REAL*8 Var, DP, Res(10)
      EXTERNAL ROSBCK
C      Compute the least squares for the
C      Rosenbrock function.
      DATA XGUESS/1.0D-6/, XSCALE/1.0D0/, FSCALE/10*1.0D0/
C
C      Relax the first stopping criterion by
C      calling U4LSF and scaling the
C      absolute function tolerance by 10.
      OPEN(8, File = 'KlebsonMeAPOZn75.dat')
      DO I = 1, 10
      READ(8, *) T(I), Q(I)
      END DO
      WRITE(*, *) 'Numero de termos da serie'
      READ(*, *) Ntermo
      OPEN(12, File = 'ParaMeAPOZn75.dat')
      DO I = 1, Ntermo
      READ(12, *) B1(I), C1(I)
      END DO
      CALL DU4LSF (IPARAM, RPARAM)
      RPARAM(4) = 1.0D0*RPARAM(4)
C
      CALL DUNLSF (ROSBCK, M, N, XGUESS, XSCALE, FSCALE, IPARAM,
&          RPARAM, X, FVEC, FJAC, LDFJAC)
C      Print results
      CALL UMACH (2, NOUT)
      WRITE (NOUT,99999) X, FVEC, IPARAM(3), IPARAM(4)
C
99999 FORMAT (' The solution is ', D15.6, '//, ' The function ',
& 'evaluated at the solution is ', /, 18X, 10D16.7, '//,
& ' The number of iterations is ', 10X, I3, /, ' The ',
& 'number of function evaluations is ', I3, /)
      OPEN(7, File='ResultadoMeAPOZn75_Grafico.dat')
      DO I = 1, 10, 1
      Res(I) = Q(I) - Qcalc(I)
      WRITE(7, '(4(F10.4,3X))') T(I), Q(I), QCalc(I), Res(I)
      END DO
      Raio = 77/2d-6
      D = X(1)*Raio**2
      DO I = 1, 10, 1
      Qm = Qm + Q(I)
      END DO
      Qm = Qm/10.0d0
      DO I = 1, 10, 1
      SR = SR + (Q(I) - QCalc(I))**2
      ST = ST + (Q(I) - Qm)**2
      END DO
      Var = ST/9.0d0

```



```
DP = DSQRT(Var)
R2 = 1.0d0 - SR/ST
R = DSQRT(R2)
OPEN(9, File='ResultadoMeAPOZn75.dat')
WRITE(9, 88)
88  FORMAT(5X, 'Resultados para MeAPOZn75 ')
    WRITE(9, 99) D, R2, R, Var, DP
99  FORMAT(1X, '//Coeficiente de difusão =', D18.6, /,
+ 1X, '//Coeficiente de determinação=', F10.6, /,
+ 1X, '//Coeficiente de correlação=', F10.6, /,
+ 1X, '//Variância=', F10.6, /,
+ 1X, '//Desvio Padrão =', F10.6)
END
C
SUBROUTINE ROSBCK (M, N, X, F)
    USE Global
    INTEGER M, N, I, J
    REAL*8 P(10), Soma, X(N), F(M)
C
DO I = 1, 10, 1
    Soma = 0.0d0
    DO J = 1, Ntermo, 1
        P(J) = B1(J)*DEXP(-X(I)*C1(J)*T(I))
        Soma = Soma + P(J)
    END DO
    QCalc(I) = 1.0d0 - Soma
    F(I) = Q(I) - QCalc(I)
END DO
END SUBROUTINE
```

## Anexo 3 - Resultados do Estudo Cinético

Tempo (min)	Concentração (ppm) e q (mg de enxofre/g adsorvente) para as diversas amostras									
	AIPO		MeAPO Zn 0,5%		MeAPO Zn 5,0%		MeAPO Ni 1,5%		MeAPO Zn 7,5%	
	C (ppm)	q (mg/g)	C (ppm)	q (mg/g)	C (ppm)	q (mg/g)	C (ppm)	q (mg/g)	C (ppm)	q (mg/g)
0	794,29	0	794,29	0,00	824,24	0	794,29	0	1000,00	0
1	659,23	1,093986	675,42	0,96	684,12	0,892377	619,58	1,415151	940,08	0,485352
5	688,89	0,85374	627,48	1,35	-	-	658,95	1,096254	880,16	0,970704
10	655,21	1,126548	707,09	0,71	693,55	0,815994	651,6	1,155789	870,22	1,051218
15	665,03	1,047006	692,09	0,83	-	-	690,52	0,840537	860,28	1,131732
30	658,39	1,10079	648,25	1,18	674,27	0,972162	717,96	0,618273	745,95	2,057805
60	622,05	1,395144	670,48	1,00	659,62	1,090827	599,77	1,575612	715,01	2,308419
120	615,46	1,448523	584,11	1,70	659,8	1,089369	-	-	661,85	2,739015
360	543,02	2,035287	671,22	1,00	601,15	1,564434	679,77	0,927612	617,42	3,098898
1080	628,59	1,34217	551,4	1,97	443,93	2,837916	671,01	0,998568	629,50	3,00105
1440	486,17	2,495772	621,98	1,40	501,83	2,368926	650,78	1,162431	549,89	3,645869