



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Remoção de Contaminantes Nitrogenados e Sulfurados de
Cargas Modelo de Óleo Diesel: Estudo do Adsorvente**

Paulo Ferreira da Silva Junior

Orientadores: Fátima Maria Zanon Zotin
Marco Antonio Gaya de Figueiredo

Rio de Janeiro, 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO DE CONTAMINANTES NITROGENADOS E
SULFURADOS DE CARGAS MODELO DE ÓLEO DIESEL:
ESTUDO DO ADSORVENTE**

PAULO FERREIRA DA SILVA JUNIOR

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro como requisito final para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Fátima Maria Zanon Zotin, D.Sc., IQ/UERJ - Orientadora

Marco Antonio Gaya de Figueiredo, D.Sc., IQ/UERJ - Orientador

Jorge Navaes Caldas, D.Sc., IQ/UERJ

Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto, D.Sc., PETROBRAS

Rosane Aguiar da Silva San Gil, D.Sc., IQ/UFRJ

Rio de Janeiro - Janeiro/2007

Não há nada de nobre em sermos superiores ao próximo.

*A verdadeira nobreza consiste em sermos
superiores ao que éramos antes.*

(Autor desconhecido)

*À minha família e aos meus amigos,
por sempre estarem ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

- ✓ À Profa. Fátima Maria Zanon Zotin e ao Prof. Marco Antonio Gaya de Figueiredo por toda ajuda, orientação, dedicação, paciência, críticas e sugestões imprescindíveis à realização deste trabalho. Suas sugestões contribuíram não só com a elaboração desta dissertação mas também com o meu amadurecimento pessoal e profissional.
- ✓ À Sandra Shirley Ximenes Chiaro, pelo interesse, apoio e suporte nestes mais de dois anos de tese e, por me fazer conhecer um dos melhores centros de pesquisa em petróleo e derivados de petróleo do mundo, o CENPES.
- ✓ Ao Químico Luís Carlos Pires um especial agradecimento pelo desenvolvimento da metodologia de análise dos compostos nitrogenados e sulfurados por cromatografia gasosa, no Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica (LETPP) e pelos “suaves” despertares no ônibus pela manhã.
- ✓ Ao amigo Marcelo Vieira Alves a seu orientador Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto pela doação dos compostos modelo utilizados nessa tese.
- ✓ À Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ (Processo E-26/152.646/2004) pelo apoio financeiro.
- ✓ Ao engenheiro Ricardo José Faustino de Souza, a técnica Alessandra Dias, e aos estagiários Oziel, Gisele, Rodrigo, Renato e Wallace pelas determinações analíticas dos teores de compostos nitrogenados e sulfurados com a carga real e testes cinéticos conduzidos no Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica (LETPP).
- ✓ Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello (CENPES-Petrobras) pelas análises de área específica e fluorescência de raios X.

- ✓ À todo o pessoal da radial 3 do CENPES, em especial para a Química Alessandra Rangel, à técnica Flávia Pinheiro, ao técnico Marcelo Pestana e ao auxiliar Carlos Alberto, pelo auxílio na execução das tarefas no laboratório de Análise Térmica e Elementar.
- ✓ Aos amigos da UERJ, em especial para Felipe Alves “Xopeira”, Rodolfo Marcio “Rodox” Ramos, Daniel “Zito” Caxias e para toda a galera de Areal (N.N.R., dentre eles: Brunão, Felipão (com a Paula atrás), Daniel Boneca, Allan Bicofofo, Otávio Matador, Robgol, Ray Steve B, Pri, Serjão).
- ✓ Para os “irmãos” que só fui conhecer na UERJ Ricardo Faustino e Luiz Omena, necessários nos momentos de alegria e tristezas, por toda colaboração, incentivo e por todos os rodízios de massa nas horas de estresses.
- ✓ Expresso a minha eterna gratidão à Samara e a Daniela, as “Tchucas”, por sempre estarem do meu lado nos longos dias de UERJ, dando todo suporte, atenção e carinho.
- ✓ Aos companheiros de pós-graduação Ana Luíza, Danielle Espírito Santo, Daniela Meyer, Juliana Pereira Silva, Luiz Antonio, Luiz Omena, Marta Picardo, Ricardo Faustino e Zila pela força, companheirismo e união nos momentos de dificuldades.
- ✓ Um agradecimento especial para a amiga Juliana Pereira Silva, pelas ajudas e conversas nos momentos de dificuldades.
- ✓ Aos professores André Hemerly e Márcio Paredes pela paciência e ensinamentos transmitidos na disciplina Tópicos Especiais em Engenharia Química, na qual foi elaborada a base da modelagem cinética utilizada neste trabalho.
- ✓ À minha família, por todo incentivo, suporte, carinho e amor.
- ✓ E por último mas nunca em último, a Deus, por todos os bons e maus momentos necessários para minha aprendizagem e crescimento.

S586 Silva Junior, Paulo Ferreira da
Remoção de contaminantes nitrogenados e sulfurados de
cargas modelo de óleo diesel: estudo do adsorvente./ Paulo
Ferreira da Silva Junior. – 2007.

Xii, 151 f

Orientador: Fátima Maria Zanon Zotin

Orientador: Marco Antonio Gaya de Figueiredo.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Adsorção – Teses. 2. Compostos de enxofre – Teses.
3. Combustíveis diesel – Teses. I. Zotin, Fátima Maria Zanon.
II. Figueiredo, Marco Antonio Gaya de. III. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 541.183

RESUMO

A preocupação com o meio ambiente deve fazer parte da rotina de uma indústria de petróleo e derivados. A presença de compostos heterocíclicos em correntes de diesel motiva a sua remoção, pois além do aspecto ambiental, esses compostos podem interferir no desempenho de processos de hidrotreatamento (HDT). A adsorção é uma das opções para minimizar esse problema. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o adsorvente comercial mais adequado através de um estudo cinético realizado em tanque agitado e suportado por alguns ensaios de equilíbrio. Foi dada ênfase preferencial à remoção de compostos nitrogenados, sendo avaliada a remoção de compostos sulfurados nos adsorventes mais promissores. Foram selecionados, como adsorventes comerciais, as argilas bentoníticas TCO 626G (Süd-Chemie) e F-24 (Engelhard), a γ -alumina CCI (Süd-Chemie), a sílica-alumina SIRAL 40 (Sasol) e a zeólita Y ultraestável USY (cedida pelo CENPES-Petrobras). Na composição do “óleo diesel modelo” encontra-se quinolina, carbazol e benzotiofeno, com n-hexadecano como diluente. A caracterização destes adsorventes incluiu análise química por fluorescência de raios X, análise estrutural por difração de raios X, análise textural por fisissorção de N_2 , análises de acidez por termodesorção de amônia (TPD de NH_3) e por espectroscopia no infravermelho de piridina adsorvida. Os estudos cinéticos mostraram que a quinolina é adsorvida rapidamente, principalmente na zeólita USY, que apresentou a maior capacidade adsorviva. Observou-se que a ordem decrescente de melhor adsorvente seguiu a mesma ordem da quantidade de sítios ácidos encontrada por TPD- NH_3 . Nos estudos cinéticos com carbazol, a zeólita USY também foi o melhor adsorvente. Não houve acordo com relação a acidez, o que se esperava uma vez que se trata de um composto nitrogenado não básico. A presença de carbazol e quinolina na mesma solução, não alterou o desempenho da cinética de remoção de ambos, indicando que provavelmente não estão competindo pelos mesmos sítios de adsorção. Quando foi introduzido um composto sulfurado no sistema, a zeólita se manteve como o melhor adsorvente, a quinolina continuou sendo eficazmente removida, mas a remoção de carbazol sofreu alguma interferência que pode indicar a competição das moléculas pelo mesmo sítio. Nos estudos com carga real de óleo diesel, ao contrário do observado para as cargas modelo, a TCO 626G mostrou-se mais efetiva na remoção de compostos heterocíclicos que a USY. O modelo cinético proposto ajustou adequadamente as curvas e as isotermas de adsorção para quinolina e carbazol, relativas a USY e a TCO 626G, foram melhor ajustadas pelo modelo de Freundlich.

ABSTRACT

Environmental concern is part of the routine of the oil industry. The presence of heterocyclic compounds in diesel cuts induces its removal, because beyond the environmental aspects, those compounds can interfere on hydrotreatment process (HDT) performance. Adsorption process is one of the options for the removal of these heterocyclic compounds to minimize this problem. In this context, the objective of this work was to study the most suitable commercial adsorbent by a kinetic study realized in stirred tank supported by a few equilibrium experiments. We gave emphasis to the nitrogen compounds removal and the most promising adsorbents were also evaluated in terms of the removal of sulfur compounds.

The selected adsorbents included commercial ones, bentonitic clays TCO 626G (Süd-Chemie) and F-24 (Engelhard), γ -alumina CCI (Süd-Chemie), a silica-alumina SIRAL 40 (Sasol) and an ultrastable zeolite Y - USY (given in by CENPES-Petrobras). Quinoline, carbazole and benzothiophene were used in the composition of the "diesel model solution", with n-hexadecane as diluent. The characterization of these adsorbents included chemical analysis by X-ray fluorescence, structural analysis by X-ray diffraction, textural analysis by N_2 physisorption, acidity analysis by temperature programmed desorption of ammonium (TPD- NH_3) and infrared spectroscopy of adsorbed pyridine.

The kinetic studies showed that quinoline is quickly adsorbed mainly on the USY zeolite, which presented the largest adsorptive capacity. It was observed that the adsorbents capacity depended on the number of strong acid sites found by TPD- NH_3 : the larger the number of strong acid sites, the better the adsorbent. Concerning kinetic studies with carbazole, USY zeolite was also the best adsorbent. There was no agreement in relation to the acidity, and it was already expected once it is a compound that presents no basicity. The presence of carbazole and quinoline in the same solution didn't alter their kinetic removal performances, probably indicating that they did not compete for the same adsorption sites. When a sulfur compound was introduced in the system, the zeolite remained the best adsorbent, the quinoline was still efficiently removed, but the carbazole removal suffered some interference that might indicate a competition of the molecules for the same adsorption sites. In the studies with real diesel loads, unlike observed for the model solution, TCO 626G was found more effective in heteroatoms removal than USY zeolite. The proposed kinetic model adjusted the curves appropriately and the adsorption isotherms for quinoline and carbazole, related to USY and TCO 626G were better adjusted by Freundlich isotherm model.

Lista de Figuras	Página
Figura 1 – Estruturas moleculares do carbazol e da benzoquinolina	4
Figura 2 – Cromatograma da fração básica do óleo diesel brasileiro [MAO <i>et al.</i> , 1995]	5
Figura 3 – Cromatograma da fração neutra do óleo diesel brasileiro [MAO <i>et al.</i> , 1995]	5
Figura 4 - Esquema de fracionamento e identificação dos compostos nitrogenados no óleo diesel oriundo do resíduo de fundo do craqueamento catalítico (RFCC), [CHENG <i>et al.</i> , 2004]	7
Figura 5 - Posições de substituição nos anéis aromáticos para as moléculas de carbazol e dibenzotiofeno, [ZEUTHEN <i>et al.</i> , 2001]	8
Figura 6 – Fatores de inibição para a reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno na presença dos compostos nitrogenados puros a 5,3 MPa e 320°C, [LAREDO <i>et al.</i> , 2001]	15
Figura 7 – Efeito da concentração inicial de compostos nitrogenados na constante de velocidade da reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno (5,3 MPa e 320°C), [LAREDO <i>et al.</i> , 2001]	16
Figura 8 – Cinética de hidrogenação para o indol a 320°C e 5,1 MPa., [LAREDO <i>et al.</i> , 2003b]	17
Figura 9 – Cinética de hidrogenação para a o-etilanilina a 320°C, [LAREDO <i>et al.</i> , 2003b]	18
Figura 10 – Fatores de inibição para a hidrodessulfurização do dibenzotiofeno para o carbazol a 5,1 MPa e 320°C, [LAREDO <i>et al.</i> , 2004]	19
Figura 11 – HDS do 4,6-DMDBT sobre o catalisador Co-Mo/Al ₂ O ₃ contendo enxofre antes, durante e depois da adição de quinolina (2000 mg/kg de enxofre na forma de 4,6-DMDBT em n-C ₁₃ ; 500 mg/kg de nitrogênio na forma de quinolina; 300°C e 45 atm H ₂), [TURAGA <i>et al.</i> , 2003]	20

Figura 12 – HDS do 4,6-DMDBT sobre o catalisador Co-Mo/Al ₂ O ₃ contendo enxofre antes, durante e depois da adição de carbazol (2000 mg/kg de enxofre na forma de 4,6-DMDBT em n-C ₁₃ ; 500 mg/kg de nitrogênio na forma de carbazol; 300°C e 45 atm H ₂), [TURAGA <i>et al.</i> , 2003]	20
Figura 13 – Seletividade do HDS do 4,6-DMDBT sobre o catalisador Co-Mo/Al ₂ O ₃ contendo enxofre antes, durante e depois da adição da quinolina (2000 mg/kg de enxofre na forma de 4,6-DMDBT em n-C ₁₃ ; 500 mg/kg de nitrogênio na forma de quinolina; 300°C e 45 atm H ₂), [TURAGA <i>et al.</i> , 2003]	21
Figura 14 – Seletividade HDS do 4,6-DMDBT sobre o catalisador Co-Mo/MCM-41(50) contendo enxofre antes, durante e depois da adição de quinolina (2000 mg/kg de enxofre na forma de 4,6-DMDBT em n-C ₁₃ ; 500 mg/kg de nitrogênio na forma de quinolina; 300°C e 45 atm H ₂), [TURAGA <i>et al.</i> , 2003]	22
Figura 15 – Fluxograma do processo de extração por solvente, [QI <i>et al.</i> , 1998]	23
Figura 16 – Efeito da concentração de etanol na extração de compostos nitrogenados (C.N.) [QI <i>et al.</i> , 1998].	24
Figura 17 – Efeito da concentração de AlCl ₃ na extração de compostos nitrogenados (C.N.) básicos (C.N.B.) e neutros (C.N.N.) [QI <i>et al.</i> , 1998]	25
Figura 18 – Efeito da temperatura extração de compostos nitrogenados (C.N.) [QI <i>et al.</i> , 1998]	26
Figura 19 – Estrutura cristalina das esmectitas (PERGHER, <i>et al.</i> , 2005)	31
Figura 20 – Evolução da acidez determinada por TPD-NH ₃ e espectroscopia de piridina adsorvida, em função da fração de alumina. (BERTEAU <i>et al.</i> , 1991)	34
Figura 21 – Figura esquemática planar da rede de uma zeólita (JORDÃO, 2001)	35
Figura 22 – Estrutura cristalina da zeólita Y, [BRECK, 1974].	36
Figura 23 – Esquema de colunas usadas no processo de adsorção proposto por MIN <i>et al.</i> . (2004)	39
Figura 24 – Fluxograma de processo IrvAd	41

Figura 25 – Remoção de compostos nitrogenados e sulfurados pelas duas gerações de adsorventes da Alcoa Industrial Chemicals para uma corrente de gasolina oriunda do processo de FCC	42
Figura 26 – Isotermas para adsorção de (a) TP e (b) 1-BTP em zeólita CeY (Na) a 80°C; massas de adsorvente 0,01 – 0,08 g; volume da solução modelo: 10 mL; concentração de compostos sulfurados 0,156 mM; tempo de contato 4 h (XUE <i>et al.</i> , 2005)	43
Figura 27 – Efeito da temperatura na capacidade adsortiva de uma carga modelo de combustível para aeronaves em zeólitas modificadas por troca iônicas (VELU <i>et al.</i> , 2003)	43
Figura 28 – Efeito razão em massa da carga/adsorvente na desulfurização adsortiva de uma carga modelo de combustível para aeronaves em zeólitas modificadas por troca iônicas (VELU <i>et al.</i> , 2003)	44
Figura 29 – Curvas de ruptura para sulfurados totais nos três adsorventes, [KIM <i>et al.</i> , 2006]	45
Figura 30 – Curvas de ruptura para nitrogenados totais nos três adsorventes, [KIM <i>et al.</i> , 2006]	46
Figura 31 – Capacidades de adsorção dos carvões ativados para remoção de compostos sulfurados e nitrogenados, [SANO <i>et al.</i> , 2004]	48
Figura 32 – Moléculas modelo selecionadas	54
Figura 33 – Vistas frontal e lateral direita da unidade de TPD-NH ₃	58
Figura 34 – Banho termostaticado (vista frontal)	62
Figura 35 – Estudo da agitação do banho termostaticado	63
Figura 36 – Difratoograma de raios-x da Alumina CCI	72
Figura 37 – Difratoograma de raios-x da argila TCO 626G	73
Figura 38 – Difratoograma de raios X da argila Grade F-24 da Engelhard	73
Figura 39 – (a) Difratoograma de raios X da zeólita USY e (b) Difratoograma de raios X da zeólita HY preparada em laboratório	74
Figura 40 – Difratoograma de raios X da sílica alumina Siral 40	75
Figura 41 – Curvas de TPD-NH ₃ dos adsorventes	76
Figura 42 – Decomposição dos picos e TPD- NH ₃ para a zeólita USY	77
Figura 43 – Decomposição dos picos e TPD- NH ₃ para a sílica-alumina Siral	77

Figura 44 – Decomposição dos picos e TPD- NH ₃ para a alumina CCI	78
Figura 45 – Decomposição dos picos e TPD-NH ₃ para a argila F-24	78
Figura 46 – Decomposição dos picos e TPD-NH ₃ para a argila TCO 626G	79
Figura 47 – Quantificação do número de sítios ácidos pela decomposição dos picos obtidos por TPD-NH ₃ , em μmol/g	80
Figura 48 – Bandas de OH obtidas na análise de espectroscopia na região do infravermelho para os adsorventes: (a) zeólita USY, (b) Siral 40	83
Figura 49 – Bandas de OH obtidas na análise de espectroscopia na região do infravermelho para os adsorventes: (a) argila TCO 626 e (b) argila F24	84
Figura 50 – Bandas de OH obtidas na análise de espectroscopia na região do infravermelho para a alumina CCI	85
Figura 51 – Espectro de adsorção de piridina na região do infravermelho a 150°C para o adsorvente zeólita USY	87
Figura 52 – Espectro de adsorção de piridina na região do infravermelho a 150°C para o adsorvente sílica alumina Siral 40	87
Figura 53 – Espectro de adsorção de piridina na região do infravermelho a 150°C para o adsorvente alumina CCI	88
Figura 54 – Espectro de adsorção de piridina na região do infravermelho a 150°C para o adsorvente argila F-24	88
Figura 55 – Espectro de adsorção de piridina na região do infravermelho a 150°C para o adsorvente argila TCO 626G	89
Figura 56 – Curvas cinéticas de adsorção para os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), sílica-alumina Siral 40 (Siral-40), alumina CCI 335 (CCI) e zeólita USY (USY), para uma solução de quinolina em hexadecano de concentração inicial de nitrogênio de 475 mg/kg	90
Figura 57 – Quantidade de sítios fortes nos adsorventes	92
Figura 58 – Curvas cinéticas de adsorção para os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), sílica-alumina Siral 40 (Siral-40), alumina CCI 335 (CCI) e zeólita USY (USY), para uma solução de carbazol em hexadecano e xileno (4:1) de concentração inicial de nitrogênio de 64 mg/kg. Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo	93

- Figura 59 – Curvas cinéticas relativas à remoção de quinolina para uma solução contendo quinolina e carbazol em hexadecano e xileno (4:1) de concentração inicial total de nitrogênio de 584 mg/kg, usando os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), sílica-alumina Siral 40 (Siral-40), alumina CCI 335 (CCI) e zeólita USY (USY). Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo 94
- Figura 60 – Curvas cinéticas relativas à remoção de carbazol para uma solução contendo quinolina e carbazol em hexadecano e xileno (4:1) de concentração inicial total de nitrogênio de 584 mg/kg, usando os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), sílica-alumina Siral 40 (Siral-40), alumina CCI 335 (CCI) e zeólita USY (USY). Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo 95
- Figura 61 - Curvas cinéticas relativas à remoção de quinolina para uma solução contendo quinolina, carbazol e benzotiofeno em hexadecano e xileno (4:1) de concentração inicial total de nitrogênio de 571,3 mg/kg, usando os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), e zeólita USY (USY). Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo 98
- Figura 62 - Curvas cinéticas relativas à remoção de carbazol para uma solução contendo quinolina, carbazol e benzotiofeno em hexadecano e xileno (4:1) de concentração inicial total de nitrogênio de 571,3 mg/kg, usando os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), e zeólita USY (USY). Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo 99
- Figura 63 - Curvas cinéticas relativas à remoção de benzotiofeno para uma solução contendo quinolina, carbazol e benzotiofeno em hexadecano e xileno (4:1) de concentração inicial total de nitrogênio de 571,3 mg/kg, usando os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), e zeólita USY (USY). Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo 100

- Figura 64 - Curvas cinéticas relativas à remoção de quinolina para os adsorventes alumina CCI e zeólita USY, para uma solução contendo quinolina e carbazol (concentração inicial total de nitrogênio de 655,5 mg/kg), e benzotiofeno (com concentração inicial total de enxofre de 571,1 mg/kg). Massa de adsorvente 0,1g para 10 mL de solução modelo. 105
- Figura 65 - Curvas cinéticas relativas à remoção de benzotiofeno para os adsorventes alumina CCI e zeólita USY, para uma solução contendo quinolina e carbazol (concentração inicial total de nitrogênio de 655,5 mg/kg), e benzotiofeno (concentração inicial total de enxofre de 571,1 mg/kg). Massa de adsorvente 0,1g para 10 mL de solução modelo. 106
- Figura 66 - Curvas cinéticas de adsorção com carga real para o adsorvente Zeólita USY, com a carga real de óleo diesel U2700 com uma concentração inicial de compostos nitrogenados totais de 522,38 mg/kg e uma concentração de sulfurados totais de 3958,78 mg/kg. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL de óleo diesel 108
- Figura 67 – Curvas cinéticas de adsorção com carga real para o adsorvente TCO 626G, com a carga real de óleo diesel U2700 com uma concentração inicial de compostos nitrogenados totais de 522,38 mg/kg e uma concentração de sulfurados totais de 3958,78 mg/kg. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL de óleo diesel 109
- Figura 68 – Modelagem cinética para solução contendo 475 mg/kg de quinolina para o adsorvente zeólita USY. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL da solução modelo 112
- Figura 69 – Modelagem cinética para solução contendo 475 mg/kg de quinolina para o adsorvente TCO 626G. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL da solução modelo 112
- Figura 70 – Modelagem cinética para solução contendo 64 mg/kg de carbazol para o adsorvente zeólita USY. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL da solução modelo 113
- Figura 71 – Modelagem cinética para solução contendo 64 mg/kg de carbazol para o adsorvente TCO 626G. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL da solução modelo 113

Figura 72 – Dados de equilíbrio para adsorção de quinolina	115
Figura 73 – Dados de equilíbrio para adsorção de carbazol	116
Figura 74 – Diagrama de Blocos de um processo de destilação atmosférica e à vácuo (Apostila da disciplina Equipamentos de Refino – IQ/UERJ)	128
Figura 75 – Diagrama de blocos de um processo de FCC (Apostila da disciplina Equipamentos de Refino – IQ/UERJ)	129
Figura 76 – Movimentação da frente de adsorção e da curva de ruptura (SUZUKI, 1990)	130

Lista de Tabelas	Página
Tabela 1 – Distribuição do óleo diesel no mercado brasileiro [site ANP]	1
Tabela 2 – Quantificação dos carbazóis e benzoquinolinas presentes na amostra de óleo diesel brasileiro, [MAO <i>et al.</i> , 1995]	6
Tabela 3 – Compostos nitrogenados básicos correspondentes fração F3, [CHENG <i>et al.</i> , 2004]	8
Tabela 4 – Composições da carga e produtos do HDT, [ZEUTHEN <i>et al.</i> , 2001]	9
Tabela 5 – Distribuição de compostos sulfurados em diferentes óleos diesel (todas as concentrações em mg/kg, exceto quando outra for indicada), [HUA <i>et al.</i> , 2003]	11
Tabela 6 – Efeito dos íons metálicos na recuperação de compostos nitrogenados [QI <i>et al.</i> , 1998]	24
Tabela 7 – Propriedades do óleo diesel antes e depois da extração por solvente, [RAMÍREZ-VERDUZCO <i>et al.</i> , 2004]	27
Tabela 8 – Efeito nos teores de compostos de enxofre poliaromáticos antes de depois do processo de oxidação/extração, [RAMÍREZ-VERDUZCO <i>et al.</i> , 2004]	28
Tabela 9 – Comparação feita entre processo oxidação/extração vs. Extração não-oxidativa, [RAMÍREZ-VERDUZCO <i>et al.</i> , 2004]	28
Tabela 10 – Características das adsorções física e química, [RUTHVEN, 1984]	29
Tabela 11 – Efetividade de remoção de compostos nitrogenados, MIN <i>et al.</i> . (2004)	39
Tabela 12 – Propriedades físicas dos adsorventes, [KIM <i>et al.</i> , 2006]	44
Tabela 13 – Capacidade de adsorvivas para as curvas de ruptura. [KIM <i>et al.</i> , 2006]	46
Tabela 14 – Características dos carvões ativados, [SANO <i>et al.</i> , 2004]	47
Tabela 15 – Teor de compostos nitrogenados e sulfurados totais no gasóleo, gasóleo tratado e o teor de enxofre total depois do HDS, [SANO <i>et al.</i> , 2004]	48
Tabela 16 - Características da argila TONSIL [®] conforme dados do fabricante	51
Tabela 17 – Características da argila Grade F-24 conforme dados do fabricante	52

Tabela 18 – Características das Sílicas-aluminas SIRAL produzidas pela SASOL (fase alumina: boemita) [ref. Site internet]	53
Tabela 19 – Distâncias interatômicas nas moléculas modelo	55
Tabela 20 – Dados dos reagentes	55
Tabela 21 – Soluções modelo preparadas	55
Tabela 22 – Estudo da influência de temperatura de adsorção em zeólita USY, após 2 h com agitação orbital de 155 ciclos por minuto	64
Tabela 23 – Resultados da análise química por fluorescência de raios-x (% em massa)	71
Tabela 24 – Propriedades texturais dos adsorventes estudados	75
Tabela 25 – Quantificação do número de sítios ácidos nos adsorventes por TPD-NH ₃	80
Tabela 26 – Quantificação dos sítios ácidos por adsorção de piridina na região do infravermelho	86
Tabela 27 – Teores de Nitrogênio (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados na Figura 56	91
Tabela 28 – Teores de nitrogênio (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados na Figura 57	93
Tabela 29 – Teores de nitrogênio (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados nas Figuras 58 e 59	96
Tabela 30 – Teores de nitrogênio e enxofre (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados nas Figuras 61, 62 e 63	101
Tabela 31 – Teores de nitrogênio e enxofre (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos de adsorção de Quinolina	103
Tabela 32 – Teores de nitrogênio e enxofre (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos de adsorção de Carbazol	104
Tabela 33 – Teores de nitrogênio e enxofre (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados nas Figuras 64 e 65	107
Tabela 34 – Teores de compostos nitrogenados e sulfurados (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados na Figura 66	108
Tabela 35 – Teores de compostos nitrogenados e sulfurados (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados na Figura 67	109
Tabela 36 - Valores de K_C para o modelo cinético adotado	111
Tabela 37 – Parâmetros da isoterma de Freundlich para os sistemas estudados	115

SUMÁRIO	Página
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Compostos nitrogenados e sulfurados presentes no óleo diesel	4
2.2. Impactos dos compostos heterocíclicos do óleo diesel nas emissões e em processos de refino	11
2.2.1. Emissões	12
2.2.2. Processos de Hidrorrefino (hidrotratamento)	13
2.2.2.1. Influência de compostos heterocíclicos nos processos de hidrorrefino	14
2.3. Métodos alternativos de remoção de compostos nitrogenados e sulfurados	22
2.3.1. Extração por solvente com e sem desulfurização oxidativa	
2.3.2. Adsorção	22
2.3.2.1. Adsorventes	29
2.3.2.1.1. Argilas	30
2.3.2.1.2. Alumina	30
2.3.2.1.3. Sílica alumina	32
2.3.2.1.4. Zeólitas	33
2.3.2.2. Processos de adsorção	35
2.4. Conclusões do tópico	37
3. Materiais e Métodos	49
3.1. Adsorventes	51
3.1.1. Argilas	51
	51

3.1.1.1. Tonsil	51
3.1.1.2. Engelhard	52
3.1.2. Alumina CCI	52
3.1.3. Sílica alumina	52
3.1.4. Zeólita	52
3.2. Óleo diesel modelo	54
3.3. Metodologia: Caracterização do Adsorvente	56
3.3.1. Análise química por fluorescência de raios X (FRX)	56
3.3.2. Análise estrutural por difração de raios X (DRX)	56
3.3.3. Caracterização textural	57
3.3.4. Caracterização da acidez	57
3.3.4.1. Dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH ₃)	57
3.3.4.2. Espectroscopia no infravermelho (IV) de piridina adsorvida	58
3.4. Metodologia: caracterização das misturas padrão por cromatografia gasosa	59
3.4.1. Determinação de quinolina, carbazol e benzotiofeno	59
3.4.1.1. Condições de realização das análises de misturas envolvendo quinolina e carbazol	59
3.4.1.2. Condições de realização das análises de misturas envolvendo benzotiofeno, quinolina e carbazol.	60
3.5. Metodologia: Caracterização do óleo diesel real por combustão oxidativa e detecção por quimiluminescência (ANTEK)	61
3.6. Metodologia: Experimentos de Adsorção	61
3.6.1. Estudos Preliminares	61

3.6.1.1.	Seleção da agitação	62
3.6.1.2.	Seleção da temperatura	63
3.6.2.	Estudos Cinéticos	65
3.6.3.	Obtenção das isotermas de adsorção	65
3.7.	Tratamento dos Dados	65
3.7.1.	Dados resultantes do estudo cinético e das isotermas de adsorção	65
3.7.2.	Modelagem dos dados de equilíbrio	69
3.7.2.1.	Modelo de Langmuir	69
3.7.2.2.	Modelo de Freundlich	70
3.7.2.3.	Modelo de Temkin	70
4.	Resultados e Discussão	71
4.1.	Análise química por fluorescência de raios X (FRX)	71
4.2.	Análise estrutural por difração de raios X (DRX)	71
4.3.	Caracterização textural	75
4.4.	Caracterização da acidez	76
4.4.1.	Dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH ₃)	76
4.4.2.	Espectrografia no infravermelho de piridina adsorvida	81
4.4.2.1.	Região das hidroxilas	81
4.4.2.2.	Região da piridina	86
4.5.	Determinação das curvas cinéticas de adsorção	89
4.5.1.	Soluções contendo compostos nitrogenados individuais e em dupla	89
4.5.2.	Soluções contendo compostos nitrogenados e sulfurados	97
4.5.3.	Breve estudo sobre a influência da massa de adsorvente	102
4.5.4.	Estudos de adsorção usando carga real	107
4.5.5.	Modelagem cinética	111

4.5.6. Isotermas de adsorção	114
5. Conclusão	117
6. Sugestões para a continuidade do trabalho	119
7. Trabalhos apresentados e artigos publicados durante o período da tese	120
8. Bibliografia	121
9. Apêndices	127
9.1. Processos de refino de petróleo	127
9.2. Curva de ruptura	129

1. Introdução

Atualmente, uma das principais preocupações que atinge as áreas envolvidas com a produção de bens de consumo relaciona-se à proteção ambiental. São frequentes as regulamentações estabelecidas com o objetivo de exigir cada vez mais um envolvimento do setor produtivo no sentido de minimizar não apenas os efeitos ambientais decorrentes do uso do seu produto, como também os danos causados durante a obtenção do mesmo. Em termos de controle de emissões veiculares, especificações técnicas dos combustíveis cada vez mais rigorosas estão sendo adotadas internacionalmente.

Song & Ma (2003) em seus estudos relatam que o teor de enxofre presente no óleo diesel na Europa ocidental foi limitado em 0,3% (em massa) em 1989, 0,2% em 1994 e 0,05% em 1996, limite este que o Brasil implantou em 2005. Atualmente, as especificações para todos os tipos de óleo diesel nos Estados Unidos, Japão e Europa ocidental em relação ao teor de enxofre é menor que 0,05% (em massa) ou 500 mg/kg em massa de enxofre. Nos EUA a EPA (*Environmental Protection Agency*) estabeleceu o limite de 15 mg/kg (em massa) para 2006 (TURAGA *et al*, 2003).

O mercado brasileiro dispõe de dois tipos de óleo diesel, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Distribuição do óleo diesel no mercado brasileiro [site ANP, dados 2006].

Óleo diesel	Regiões
Óleo diesel metropolitano (500 mg/kg S)	Aracaju, Baixada Santista, Belém, Belo Horizonte Campinas, Curitiba, Fortaleza, Porto Alegre, Recife, Rio de Janeiro, Salvador, São Paulo, São José dos Campos Vale do Aço e Vitória.
Óleo diesel interior (2000 mg/kg S)	Nas demais regiões.

A Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 altera a Lei 9.478 de 06 de agosto de 1997, estabelecendo para 2009 o limite de 50 mg/kg de enxofre no óleo diesel.

Para se atingir estas metas, estudos vêm sendo desenvolvidos visando otimizar o processo de refino, seja através da melhoria do desempenho de catalisadores e processos, ou o desenvolvimento de processos alternativos de menor custo. Independente da rota selecionada, a remoção de compostos heterocíclicos é uma etapa essencial. Se esses compostos não forem removidos, principalmente os contendo enxofre e nitrogênio em sua estrutura, estes, teriam um impacto negativo tanto nas emissões após a queima como na qualidade do produto final, além de afetarem negativamente processos de hidrotreatamento (HDT). Dessa forma, o alcance de 50 mg/kg de enxofre no óleo diesel exigirá condições muito drásticas em termos de temperatura e pressão nas unidades de HDT.

Nos processos de hidrotreatamento, ocorrem as conversões de compostos sulfurados (reações de hidrodessulfurização – HDS) e nitrogenados (reações de hidrodesnitrogenação – HDN), entre outras. Estes processos são realizados a altas pressões e temperaturas, e convertem os compostos sulfurados em H_2S e os nitrogenados em NH_3 . Sabe-se que os compostos nitrogenados afetam diretamente o desempenho de unidades de hidrotreatamento, competindo com os compostos sulfurados e elevando substancialmente o consumo de hidrogênio e a pressão de operação, inibindo a atividade do catalisador utilizado no processo. (GRANGE & VANHAEREN, 1997 e LAREDO *et al*, 2001)

Assim, considerando que os compostos nitrogenados presentes na carga atuam como veneno e como precursores de coque para os catalisadores empregados em processos de hidrotreatamento (SAU *et al*, 2005), estudos vêm sendo realizados visando aperfeiçoá-los seja nas unidades de HDN e HDS, no desenvolvimento de novos catalisadores, mais resistentes, ou na elaboração de metodologias alternativas para a remoção de compostos sulfurados e nitrogenados da fração óleo diesel. Nessa linha, são encontrados trabalhos como: Sano *et al*.(2004) e Kim *et al*.(2006) sobre processos adsorptivos, Qi *et al*.(1998) e Ramírez-Verduzco *et al* (2004) sobre extração por solventes e Cedeño Caero *et al* (2006) por processo de dessulfurização oxidativa (ODS).

Segundo Laredo *et al*. (2001), os compostos nitrogenados presentes em quantidades significativas em cargas do processo de obtenção de óleo diesel (AGO – gasóleo atmosférico e LCO – óleo leve de reciclo) pertencem às famílias dos carbazóis, indóis e quinolinas, sendo as duas primeiras famílias responsáveis por cerca de 70% do conteúdo de compostos nitrogenados em óleo diesel.

Nesse sentido, a utilização dessas tecnologias alternativas, visando à remoção de compostos nitrogenados e sulfurados antes da unidade de HDT pode contribuir para uma redução nos custos de processo, tornando mais brandos os níveis de pressão e temperatura requeridos pelo sistema, facilitando o alcance destas metas.

Dentro desse contexto, o objetivo deste trabalho, concentrou-se no estudo da remoção de compostos heterocíclicos por um processo adsorativo, a partir de soluções modelo de óleo diesel. Para tanto foram abordadas as seguintes etapas:

- ✘ a realização de uma revisão bibliográfica sobre os principais compostos nitrogenados e sulfurados, de forma a dar subsídios para a seleção dos que constituirão o óleo diesel modelo e sobre os adsorventes comerciais mais utilizados visando direcionar a escolha para os mais promissores.
- ✘ a caracterização dos adsorventes por técnicas físico-químicas como análise química por fluorescência de raios X, fisissorção de N₂, difração de raios X, determinação de acidez por termodesorção de amônia e por espectroscopia no infravermelho de piridina adsorvida, de forma a se compreender as propriedades que afetam seu desempenho,
- ✘ a seleção dos melhores adsorventes dentre os escolhidos inicialmente, com base em estudos de adsorção de compostos nitrogenados e sulfurados de um óleo diesel modelo, realizado em reator de tanque agitado, envolvendo estudos cinéticos e de equilíbrio,
- ✘ a análise do desempenho dos adsorventes selecionados na etapa anterior, na remoção de compostos heterocíclicos de um óleo diesel comercial brasileiro.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Compostos nitrogenados e sulfurados presentes no óleo diesel

Nas frações e derivados de petróleo, são encontrados diversos compostos orgânicos contendo átomos de enxofre e nitrogênio, compostos estes que podem apresentar cadeia aberta ou fechada, possuir ou não ramificações e apresentar nenhum (cadeia aberta), um ou vários anéis aromáticos em sua estrutura.

Tendo em vista a identificação e caracterização de compostos nitrogenados, Mao *et al.*(1995) analisaram uma amostra de óleo diesel brasileiro utilizando a técnica de cromatografia líquida acoplada com espectrometria de massas em fase normal e reversa. Utilizou-se a cromatografia em fase reversa para separar os compostos em classes: carbazóis e benzoquinolinas (Figura 1).

Foi observado que o óleo diesel brasileiro estudado apresentou como principais compostos nitrogenados, na fração neutra, os alquilcarbazóis substituídos nas posições 1 a 5 em sua estrutura ($C_1 - C_5$) e, na fração básica, as alquilbenzoquinolinas substituídas nas posições 2 a 4 em sua estrutura (C_2-C_4). As Figuras 2 e 3 apresentam os cromatogramas referentes a estes compostos, e a Tabela 2 apresenta os resultados da análise quantitativa dos carbazóis e benzoquinolinas encontrados na amostra de óleo diesel.

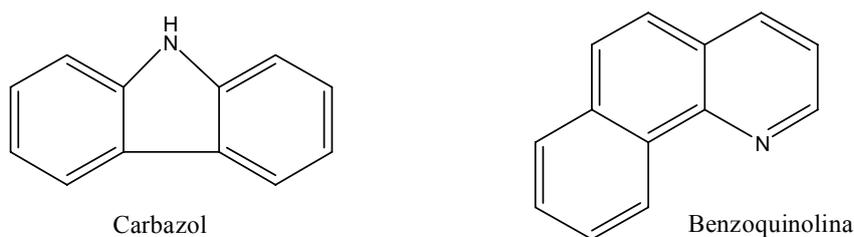


Figura 1 – Estruturas moleculares do carbazol (composto nitrogenado neutro) e da benzoquinolina (composto nitrogenado básico).

Neste artigo, Mao *et al.* também fizeram uma comparação entre os compostos nitrogenados neutros presentes no óleo diesel brasileiro estudado e em um óleo diesel proveniente de um petróleo Árabe leve. Observaram-se quantidades quase idênticas de compostos nitrogenados neutros (carbazóis) no óleo diesel proveniente do petróleo Árabe leve e no óleo diesel brasileiro.

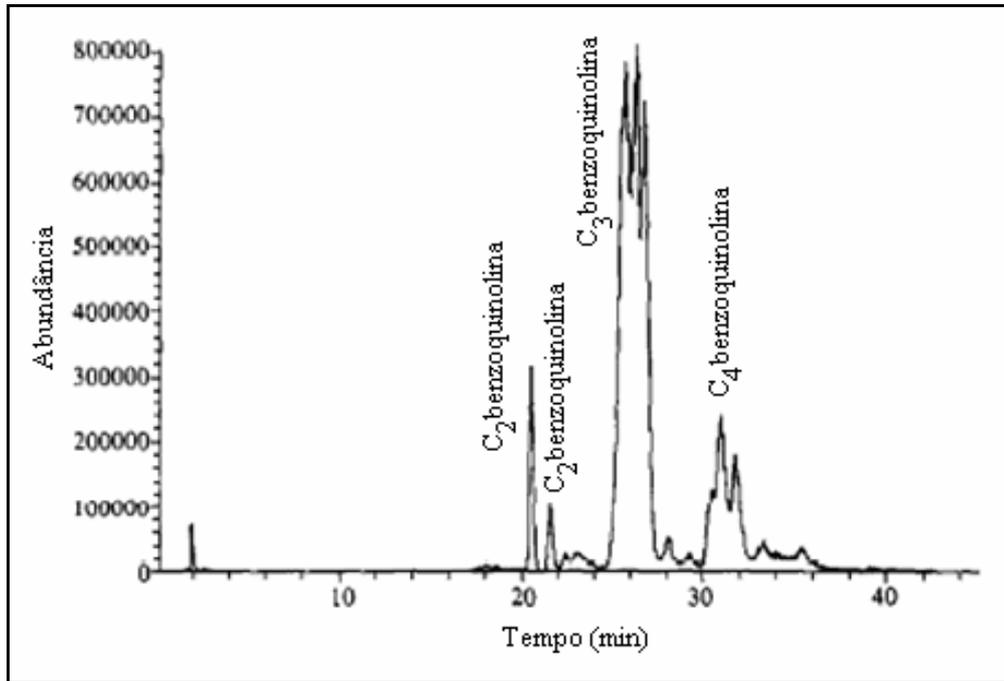


Figura 2 – Cromatograma da fração básica do óleo diesel brasileiro (MAO *et al.*, 1995)

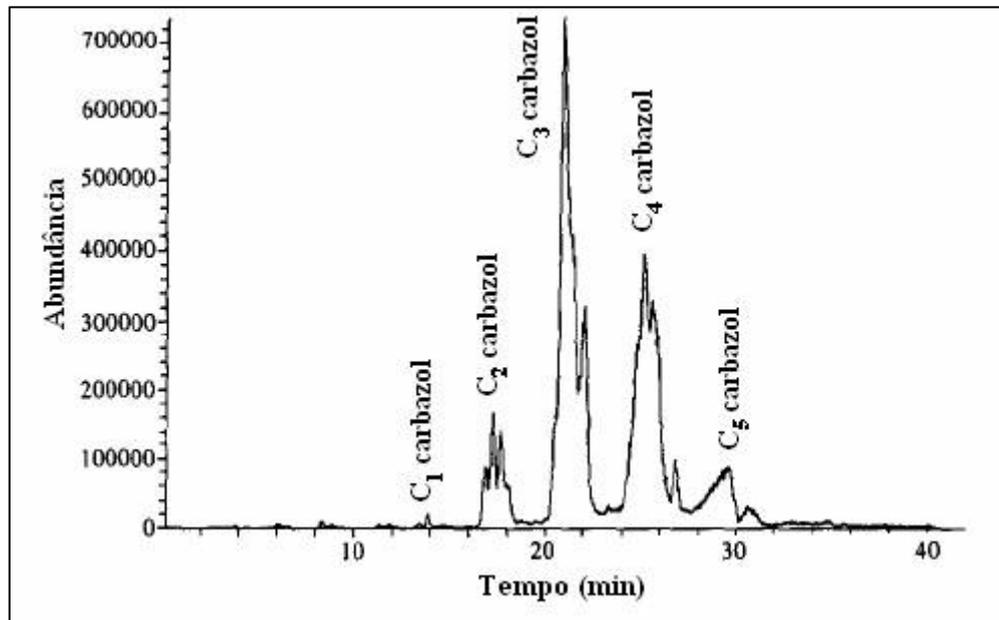


Figura 3 – Cromatograma da fração neutra do óleo diesel brasileiro (MAO *et al.*, 1995)

Tabela 2 – Quantificação dos carbazóis e benzoquinolinas presentes na amostra de óleo diesel brasileiro, (MAO *et al.*, 1995).

Compostos nitrogenados	Teor no óleo diesel	
	(mg/kg)	
Carbazol	18	} ~ 2000 mg/kg
Carbazóis C ₁	86	
Carbazóis C ₂	312	
Carbazóis C ₃	708	
Carbazóis C ₄	597	
Carbazóis C ₅	202	
Carbazóis C ₆	89	
Benzoquinolinas C ₂	173	} ~ 600 mg/kg
Benzoquinolinas C ₃	300	
Benzoquinolinas C ₄	91	

Cheng *et al* (2004) identificaram compostos nitrogenados em óleo diesel oriundo do resíduo do craqueamento catalítico. A metodologia utilizada consistiu no uso de uma solução 2% de H₂SO₄ em etanol para remover os compostos nitrogenados no óleo diesel. Após três extrações, a fase com o solvente é separada e concentrada por evaporação do solvente, e água é adicionada a esta solução antes de seu pH ser neutralizado pela adição de solução 20% NaOH. Dietil éter foi utilizado para extrair os compostos nitrogenados da solução, de modo a eliminar a interferência de componentes como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis ou outros compostos polares, a solução rica em compostos nitrogenados foi introduzida em uma coluna empacotada de sílica gel e foi separada em quatro frações usando éter de petróleo e benzeno (2:1) (F1), benzeno (F2), benzeno e dietil éter (1:2) (F3) e etanol (F4). O esquema de fracionamento e identificação dos compostos nitrogenados é apresentado na Figura 4.

Após a extração, para o óleo diesel analisado, não se constatou a presença de compostos nitrogenados na fração F1. Compostos oxigenados e outros compostos polares se concentraram na fração F4, que não pode ser analisada devido à grande complexidade da amostra. As frações F2 e F3 foram analisadas por uma combinação de espectrometria de massas com uma fonte de ionização química à pressão atmosférica (APIC-MS) e com um infravermelho (GC-IR). Como o APIC-MS somente informa o peso molecular dos

compostos, para uma caracterização mais detalhada, as amostras F2 e F3 também foram analisadas no GC-MS. Os resultados de APIC e GC-MS da fração F2, referentes aos compostos nitrogenados neutros, apresentaram carbazóis e indóis mono, bi, tri e tetra substituídos, e o resultado da fração F3, referentes aos compostos nitrogenados básicos encontram-se na Tabela 3.

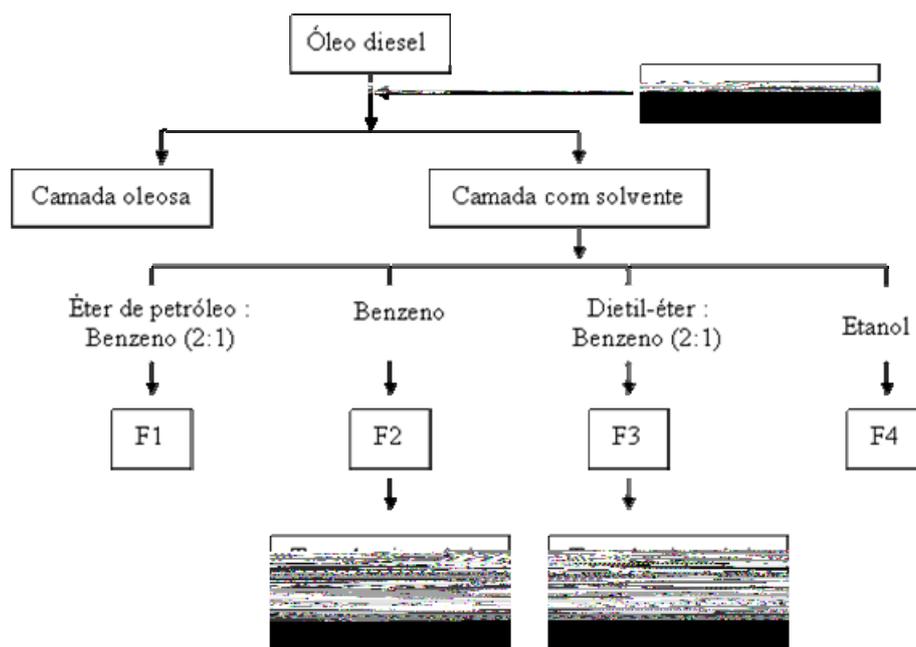


Figura 4 - Esquema de fracionamento e identificação dos compostos nitrogenados no óleo diesel oriundo do resíduo de fundo do craqueamento catalítico (RFCC), (CHENG *et al.*, 2004).

Zeuthen *et al* (2001), estudando a importância dos compostos orgânicos nitrogenados em misturas de gasóleos, e a reatividade dos mesmos durante o hidrotreatamento, identificaram os compostos nitrogenados orgânicos na carga e nos produtos de hidrotreatamento. Foi feita uma mistura entre um gasóleo do Kuwait e uma corrente de LCO originário de petróleo North Sea na razão 33/67 % (v/v), respectivamente. Depois do processo de hidrotreatamento, foi observado que os carbazóis foram os compostos mais refratários (resistentes ao hidrotreatamento) e que a reatividade dos vários derivados de carbazol varia substancialmente com a posição e número dos substituintes. A Tabela 4 apresenta a composição da carga e dos produtos de hidrotreatamento, cujas posições de substituição nos anéis aromáticos são apresentadas na Figura 5. Onde se observa que os compostos com uma menor reatividade, ou seja, com

menor percentual de conversão, são os compostos di e tri substituídos. Zeuthen *et al* levantaram o fato que esta baixa conversão dos compostos mono, di ou tri substituídos não se devia somente aos efeitos estéricos de suas estruturas, necessitando então outros estudos para a análise desse efeito.

Tabela 3 – Compostos nitrogenados básicos correspondentes fração F3, (CHENG *et al.*, 2004).

Fórmula Molecular do Composto	Nome
C ₉ H ₁₃ N	N-propil benzenamina
C ₉ H ₁₃ N	N-etil-N-propil benzenamida
C ₉ H ₁₃ N	trimetil benzenamida
C ₁₀ H ₉ N	metil quinolina
C ₁₁ H ₁₁ N	dimetil quinolina
C ₁₁ H ₁₁ N	etil quinolina
C ₁₂ H ₁₃ N	trimetil quinolina
C ₁₂ H ₁₃ N	N-N-dimetil-1-naftalenamina
C ₁₁ H ₁₃ N	trimetil indol
C ₁₂ H ₁₃ N	2- α -metil-1-naftelemetanamina
C ₁₃ H ₁₃ N	metil-2-bifenilamina
C ₁₄ H ₁₁ N	fenil-indol
C ₁₅ H ₁₃ N	metil-fenil indol
C ₁₅ H ₁₁ NO	fenil 2[¹ H]-quinolina
C ₁₅ H ₁₁ NO	fenil 4[¹ H]-quinolina

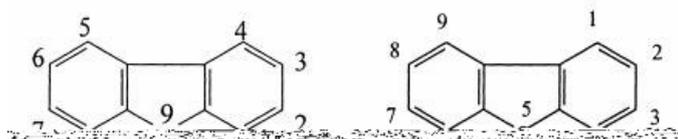


Figura 5 - Posições de substituição nos anéis aromáticos para as moléculas de carbazol e dibenzotiofeno, (ZEUTHEN *et al.*, 2001).

Tabela 4 – Composições da carga e produtos do HDT, (ZEUTHEN *et al.*, 2001).

Composto	Concentração		% Conversão
	Carga (mg N/mL)	Produto (mg N/mL)	
carbazol	7,6	0,2	97
1-metilcarbazol	11,1	1,8	84
3-metilcarbazol	6	0,2	96
4-metilcarbazol	7,7	0,5	93
2-metilcarbazol	7,5	1,1	86
1,8-dimetilcarbazol	5,7	2,3	59
1,3-dimetilcarbazol	4,5	1,2	74
1,6-dimetilcarbazol	5	1,3	73
1,7-dimetilcarbazol	6	1,9	69
1,4-+1,5-dimetilcarbazol	10,6	4,7	56
3,6-dimetilcarbazol	2,9	0,6	79
2,6-+3,5-+2,7-dimetilcarbazol	7,9	1,5	81
2,4-+1,2-dimetilcarbazol	5,8	1,4	75
2,5-dimetilcarbazol	3,8	1,2	68
2,3-dimetilcarbazol	5,2	2,1	60
3,4-dimetilcarbazol	2,2	0,9	61
1,4,8-trimetilcarbazol	7,2	3,5	52
1,3,5-trimetilcarbazol	8,8	4	54
1,5,7-trimetilcarbazol	5,1	3,1	40
2,4,6-trimetilcarbazol	1,4	0,6	58
1,3,4-+2,4,7-trimetilcarbazol	4,4	1,9	57
1,4,5-+2,3,6-+2,3,5-trimetilcarbazol	2,8	1,3	54
3,4,6-trimetilcarbazol	2,5	1,5	41
C3-carbazol	1,2	0,7	40
C4-carbazol	1,4	1	28
C4-carbazol	1,3	0,7	45
C4-carbazol	1,2	0,7	42
C4-carbazol	1,2	0,6	50
C4-carbazol	3,2	2,7	17

Shin *et al* (2001) em seu trabalho, buscaram uma identificação molecular das espécies contidas em uma corrente MCO (*Medium Cycle Oil*) para identificar suas reatividades nos processos de HDS e HDN utilizando processos de hidrotreatamento. Esta corrente continha inicialmente 0,49% em massa de enxofre e 695 mg/kg de nitrogênio. As espécies sulfuradas encontradas em maior quantidade foram o dibenzotiofeno (DBT), metil-dibenzotiofeno (MDBT), dimetil-dibenzotiofeno (DMDBT). As espécies nitrogenadas encontradas foram o carbazol (Cz), metil (C1-Cz) e dimetil (C2-Cz) carbazóis, di- e tri-metilindol.

Hua *et al.* (2003) utilizaram a técnica de cromatografia gasosa com um detector de enxofre por quimiluminescência (SCD) para a identificação e quantificação de correntes de óleo diesel de diversas origens. Esse detector de enxofre responde especificamente aos compostos sulfurados da amostra e apresenta uma resposta linear e equimolar para todos os compostos sulfurados, limite de detecção na faixa de picograma e melhor seletividade.

As correntes de óleo diesel estudadas eram oriundas dos processos de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), de craqueamento catalítico do resíduo de fundo (RFCC), e do coqueamento retardado (DC). Mais especificamente, o do processo de FCC era uma mistura de gasóleos de vácuo (VGO) de Masila (Arábia Saudita) e Zafiro (Guiné Equatorial), o processo RFCC, uma mistura de resíduos de destilação a vácuo de Oman (Omã) e Kole (Camarões) e o processo DC, o resíduo da destilação a vácuo do óleo cru de Duri (Indonésia). HFU era uma carga de óleo diesel hidrotreatada. Os compostos sulfurados identificados e quantificados estão apresentados na Tabela 5, em função das correntes de óleo diesel estudadas pelos autores.

Com estes resultados, Hua *et al.* (2003) concluíram que a composição dos compostos sulfurados existentes em óleos diesel oriundos de FCC e RFCC varia dependendo do processo que dá origem ao óleo diesel, mas são em sua maioria pertencentes aos grupos dos BTs e DBTs com 90% e 95 % da composição respectivamente. E concluíram também que os DBTs estão entre os compostos mais difíceis de serem removidos do óleo diesel.

Tabela 5 – Distribuição de compostos sulfurados em diferentes óleos diesel (todas as concentrações em mg/kg, exceto quando outra for indicada), (Hua *et al.*, 2003).

Composto sulfurado	FCC	RFCC	DC	HFU
DBTs	214,9	261,8	16,8	4,7
4-MeDBTs	199,6	291,7	24,9	43,3
3-MeDBTs	354,3	364,9	23,4	6,8
2-MeDBTs	56,3	97,9	21,2	0,2
1-MeDBTs	97,1	114,8	13,7	9,4
4-EtDBTs	49,7	51,2	9,7	8,9
4,6-DmeDBTs	116,5	133,2	17,4	35,1
Alquil S* + TPs	220	210	1000	28
Grupo BTs	3500	6700	1600	71
Grupo DBTs	4400	5000	700	540
Grupo BNTs	140	7	61	4
Valor total de S	8300	12000	3400	650
Enxofre (XRF)	8400	11300	3700	600
Desv. Pad (%)	0,8	3,8	6	5,3
DBTs/total S (%)	52,8	41,8	20,5	84,2

* Alquil S: tióis + sulfitos + dissulfetos

Me = grupo metila, Et = grupo etila, Dme = dimetila, BNT =benzotiofenos, TP = tiofenos, BT = benzotiofenos, DBT = dibenzotiofenos,

2.2. Impactos dos compostos heterocíclicos do óleo diesel nas emissões e em processos de refino

Compostos heterocíclicos presentes no óleo diesel apresentam uma série de efeitos negativos em seu processamento ou durante sua utilização como produto final. A seguir, destacam-se dois efeitos principais, ou seja, o impacto nas emissões de motores a óleo diesel e sua interferência principalmente nos processos de hidrotreatamento.

2.2.1. Emissões

Os motores mais comuns de combustão interna utilizados são os motores Diesel e do ciclo Otto. Os processos de combustão destes motores são incompletos e subprodutos indesejáveis são produzidos. Isso pode ser explicado pelo efeito combinado da temperatura elevada e, no caso dos motores Otto, a baixa razão ar-combustível ou no caso dos motores Diesel, a combustão sob condições de oxigênio sub-estequiométricas. (NEEFT et al., 1996). Rangel & Carvalho (2003) relatam que a origem dos óxidos de nitrogênio está associada principalmente à oxidação do N₂ atmosférico, em temperaturas elevadas, próximas às observadas na queima de combustíveis, mas também pode-se ter a contribuição da oxidação dos compostos nitrogenados presentes no combustível.

Em motores a óleo diesel, o NO_x pode ser emitido para a atmosfera diretamente na forma gasosa ou ser transformado em sais (nitratos e nitritos) e então ser adsorvido pelas partículas de fuligem e tornar-se componente do material particulado (MP) emitido à atmosfera. Durante o processo de adsorção nas partículas de fuligem, nitratos e nitritos competem com sulfatos e hidrocarbonetos, de maneira que a composição e as características da superfície do MP irão influenciar a adsorção relativa de cada espécie.

Duran *et al.* (2003) estudaram a competição de compostos de enxofre e nitrogênio na adsorção em material particulado. Os estudos foram realizados em um carro de passeio europeu típico, com motor a óleo diesel, sendo confirmado que espécies de nitrogênio competem com compostos de enxofre na adsorção no MP, antes de sua emissão para a atmosfera. Foi observado que essa competição é diretamente proporcional à potência do motor, sendo explicada com base nas diferenças de área específica e capacidades de adsorção do material particulado formado sob diversas condições de operação. No caso de áreas específicas elevadas, ambos, nitratos e sulfatos, são adsorvidos no MP. Por outro lado, quando áreas específicas baixas estão envolvidas, os sulfatos são preferencialmente adsorvidos.

O efeito das emissões de motores a óleo diesel, principalmente a questão dos particulados na saúde da população, vem sendo estudado por diversos autores, sendo relatados, entre outros problemas, distúrbios respiratórios (BEN RHOUMA *et al.*, 2005) e efeitos carcinogênicos associados (SZADKOWSKA-STANCZYK & RUSZKOWSKA, 2000), principalmente em crianças e pessoas idosas que habitam nas grandes cidades. Esses fatos denotam a importância de se estudar formas de redução das emissões de

particulados para o meio ambiente que, conseqüentemente, também estão associadas a estudos de minimização dos compostos heteroatômicos no óleo diesel.

Vale ressaltar que nos gases efluentes de fábricas e motores são liberados para atmosfera óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x) que reagem com o vapor de água (umidade do ar) produzindo ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), que dão origem a precipitações ácidas. Este tipo de chuva, quando freqüente, provoca acidificação do solo, prejudicando também plantas e animais, a vida dos rios e florestas. Da mesma forma, as edificações presentes na área são prejudicadas, podendo haver corrosão nas estruturas das mesmas.

Ainda há muito que ser pesquisado sobre a influência dos compostos nitrogenados e sulfurados na saúde da população, mas todos os estudos realizados sobre o assunto apontam para o caráter nocivo desses compostos.

2.2.2. Processos de Hidrorrefino (hidrotratamento)

O hidrotratamento (HDT) envolve um grupo importante dos processos de refino de petróleo e tem sido utilizado por mais de 40 anos, entre outras funções, para a remoção de heteroátomos.

O hidrotratamento corresponde à remoção de heteroátomos como enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O), níquel (Ni), vanádio (V), etc. de moléculas orgânicas contidas na carga de petróleo através do uso de elevadas pressões de gás hidrogênio e de elevas temperaturas. É o caso da hidrodessulfurização (HDS) para enxofre, hidrodessnitrogenação (HDN) para nitrogênio, hidrodessoxigenação (HDO) para oxigênio e hidrodessmetalização (HDM) para níquel, vanádio, arsênio, etc.

Geralmente, diversos tipos de reações ocorrem durante o tratamento e dependendo da carga e da sua finalidade, um ou mais tratamentos são enfatizados.

A purificação por hidrotratamento é aplicada a quase todas as frações oriundas da destilação, desde a fração C4, ou seja, que contém quatro átomos de carbono em sua estrutura, até petróleo bruto. A eliminação destas impurezas visa:

- ✘ diminuir as emissões de SO_x oriundas da combustão de moléculas orgânicas bem como de outros compostos contendo esses heteroátomos;
- ✘ proteger os catalisadores utilizados nos estágios finais dos processos de refino;
- ✘ melhorar a qualidade dos produtos finais de refino (cor, odor, estabilidade, etc.);
- ✘ aumentar o valor agregado de cargas pesadas;

Todas estas razões explicam o fato do crescente interesse nos processos de hidrotratamento e em seus catalisadores nos últimos anos, e o aparecimento de novos catalisadores comerciais que oferecem uma maior atividade, seletividade e tolerância à contaminação por enxofre em comparação aos catalisadores de gerações passadas (GRANGE & VANHAEREN, 1997).

2.2.2.1. Influência de compostos heterocíclicos nos processos de hidrorrefino

Apesar de uma das funções do processo de HDT ser a remoção de heteroátomos, como comentado anteriormente, os compostos nitrogenados e sulfurados, podem afetar adversamente o processo de HDS.

Sobre o processo de hidrotratamento para a remoção de enxofre e nitrogênio, Shin *et al.* (2001) observaram que o HDT em um único estágio de uma corrente MCO, promovendo a remoção de 75% e 36% de enxofre e nitrogênio, respectivamente. Trinta minutos adicionais no processo reduziram esses teores em apenas 12 e 1,2 % de enxofre e nitrogênio, respectivamente. Foi observado que ambas, a dessulfurização e a denitrogenação, ocorreram rapidamente nos primeiros 30 minutos e se tornaram muito lentas ao final. Uma forte inibição pelos produtos e/ou uma desativação do catalisador pode ter sido responsável pelo ocorrido, esta desativação ocorrendo pela competição dos nitrogenados e sulfurados pelos sítios ácidos do catalisador, e pelo favorecimento da ligação com o nitrogênio. Foi observado que os compostos mais refratários ao processo de hidrodessulfurização são o 4,6-dimetil-dibenzotiofeno, o 1-metilcarbazol e o 1,8-dimetilcarbazol. Com isso, concluíram que estes compostos remanescentes são limitantes na realização de uma dessulfurização profunda (ULSD – ultra low sulfur diesel).

Laredo *et al.* (2001) estudaram os efeitos inibidores de compostos nitrogenados básicos (quinolina), não básicos (indol e carbazol) e de uma mistura destes três compostos na proporção usualmente encontrada em cargas de óleo diesel (razão molar Q:I:C – 1:2:2) na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno (DBT) usando um catalisador comercial CoMo/ γ -Al₂O₃. Observou-se que para todas as classes de compostos nitrogenados o efeito de inibição foi intenso na reação de HDS do DBT.

De modo a mostrar o grau de inibição em cada experimento, o fator Θ , definido pela equação (1), foi calculado.

$$\Theta = \frac{k_{DBT} - k'_{DBT}}{k_{DBT}} \quad (1)$$

onde, k_{DBT} é a constante de velocidade oriunda de uma cinética de primeira ordem observada na reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno na ausência de nitrogenados e k'_{DBT} é a constante de velocidade da equação de pseudo primeira ordem que ajustou coerentemente os dados cinéticos da reação de HDS do DBT, realizada nas mesmas condições do HDS do DBT, mas agora em presença dos nitrogenados.

Pela Figura 6, observa-se que o fator de inibição aumenta na seguinte ordem: carbazol < quinolina < indol. O fator de inibição destes compostos é muito forte, mesmo em concentrações baixas como 5 mg/kg de compostos nitrogenados. Observa-se também, pela Figura 7, que a mistura de quinolina, indol e carbazol apresenta um fator inibidor maior do que qualquer componente individual na mesma concentração.

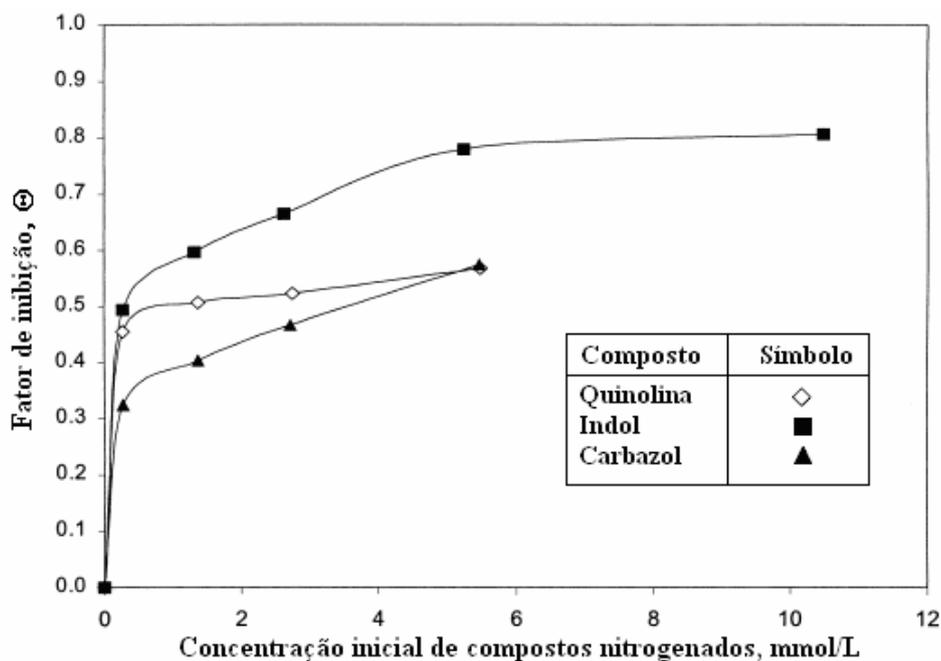


Figura 6 – Fatores de inibição para a reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno na presença dos compostos nitrogenados puros a 5,3 MPa e 320 °C, (LAREDO *et al.*, 2001).

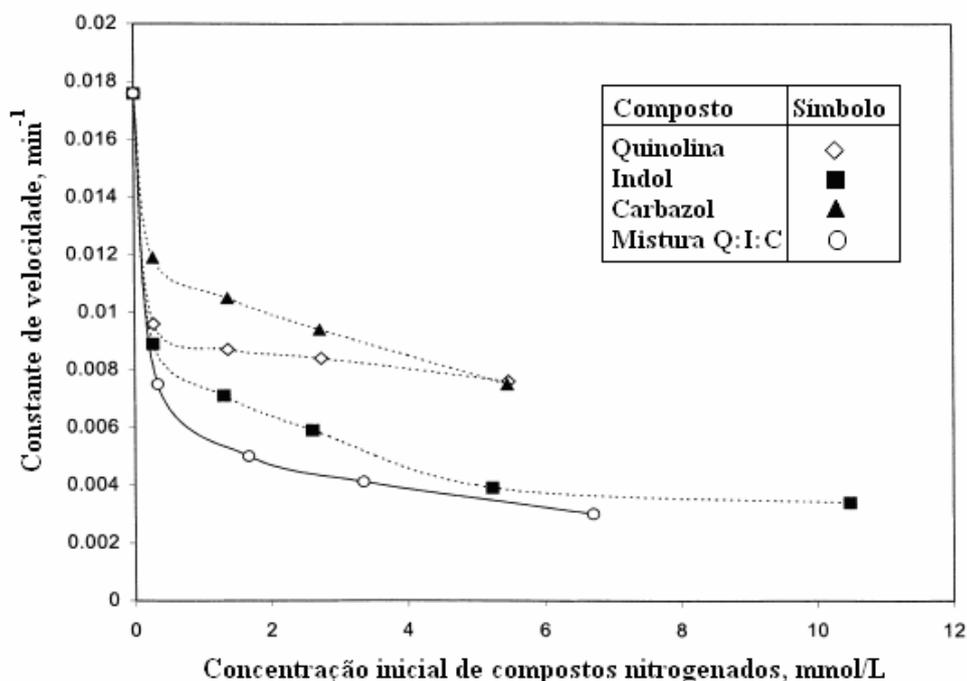


Figura 7 – Efeito da concentração inicial de compostos nitrogenados na constante de velocidade da reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno (5,3 MPa e 320 °C), (LAREDO *et al.*, 2001).

Laredo *et al.* (2003a) estudaram o efeito de inibição do indol e de seus produtos de hidrogenação, indolina e *o*-etilanilina, na reação de HDS do dibenzotiofeno. Visando verificar se, efetivamente, o comportamento observado anteriormente era devido ao efeito inibidor do indol, acarretado por sua forte adsorção no catalisador, ou se eram resultantes do efeito de compostos básicos gerados por sua hidrogenação. Os autores observaram que o fator de inibição não parece ser afetado pela conversão do composto nitrogenado original (indol), pela formação ou desaparecimento dos compostos nitrogenados básicos ou pelo nível de remoção dos compostos orgânicos nitrogenados. Este comportamento sugere que a cobertura dos sítios ativos por compostos nitrogenados é estabelecida nos estágios iniciais de reação e se mantém praticamente constante no decorrer do experimento, provavelmente devido à lenta cinética de dessorção destes compostos, sendo assim, o fenômeno responsável pelo efeito inibidor observado.

Na mesma linha, Laredo *et al.* (2003b) estudaram a auto-inibição observada durante a hidrogenação do indol e da *o*-etilanilina na presença de dibenzotiofeno. Segundo a Figura 8, enquanto a quantidade de compostos nitrogenados aumenta, o equilíbrio termodinâmico demora mais tempo para ser atingido. Um comportamento similar, mas menos drástico pode ser observado na cinética de hidrogenação da *o*-etilanilina (Figura 9).

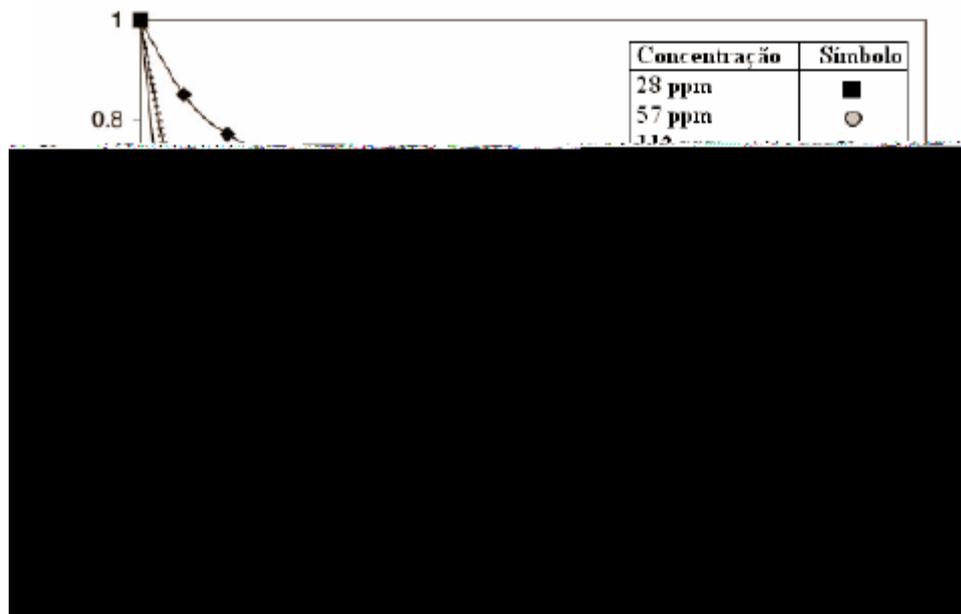


Figura 8 – Cinética de hidrogenação para o indol a 320 °C e 5,1 MPa (LAREDO *et al.*, 2003b).

A excelente representação dos resultados experimentais pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood indica que o efeito inibidor é afetado somente pela concentração de compostos nitrogenados e parece estar relacionado com a conversão do composto nitrogenado original (indol).

Assim, Laredo et al concluíram que os efeitos inibidores de compostos heterocíclicos podem ser explicado através de uma cinética tipo Langmuir-Hinshelwood, onde a auto-inibição do indol é cerca de 10 vezes mais forte que a auto-inibição da o-etilanilina.

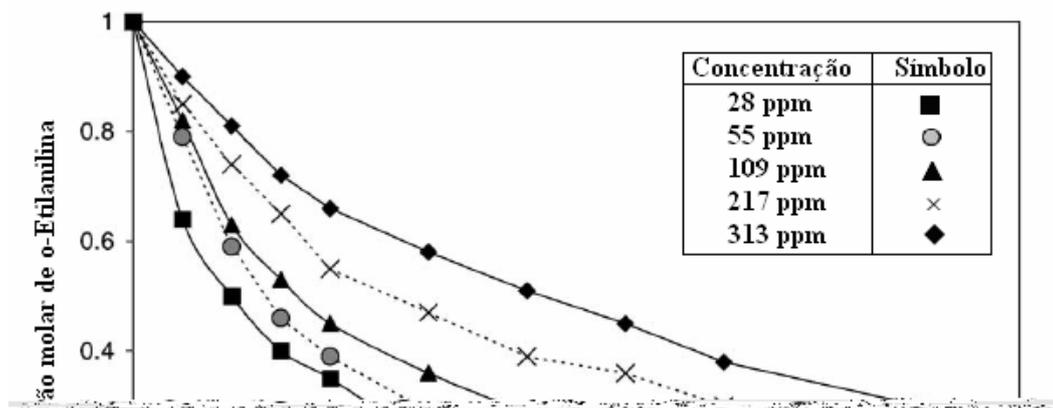


Figura 9 – Cinética de hidrogenação para a o-etilanilina a 320 °C e 5,1 MPa. (LAREDO *et al.*, 2003b).

Estudos posteriores (LAREDO *et al.*, 2004) mostraram um comportamento semelhante para o HDS do benzotiofeno (BT) em presença de carbazol e para a auto-inibição do carbazol no seu HDN.

Observa-se que, no caso do HDS do DBT, o efeito inibidor (Figura 10) aumenta com o aumento da concentração de nitrogenados, tendendo a estabilizar em um valor único para concentrações elevadas de nitrogenados. Sobre a auto inibição do carbazol, observou-se que ela ocorre a baixas concentrações de carbazol e que é tão forte quanto a auto-inibição do indol e cerca de dez vezes mais forte que a da o-etilanilina.

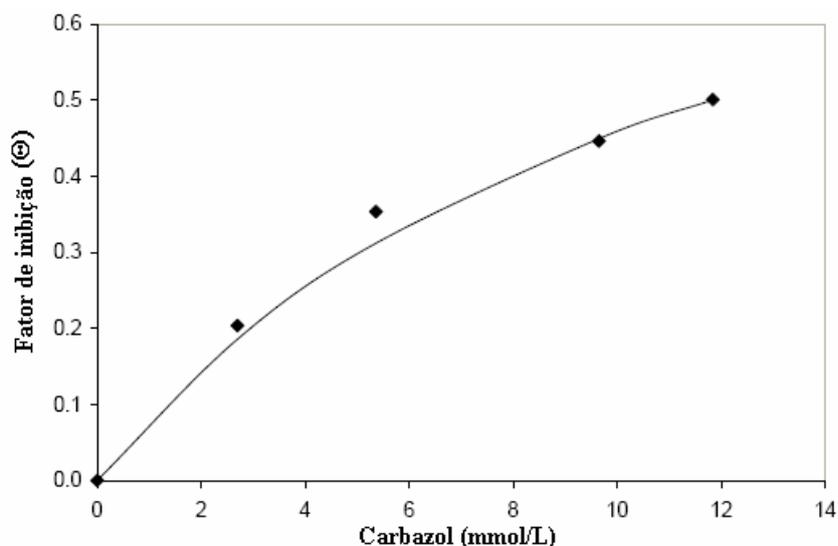


Figura 10 – Fatores de inibição para a hidrodessulfurização do dibenzotiofeno para o carbazol a 5,1 MPa e 320 °C, (LAREDO *et al.*, 2004).

Turaga *et al.* (2003) estudaram a influência de compostos nitrogenados básicos (quinolina) e não básicos (carbazol) na ultra-dessulfurização do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) em catalisadores de Co-Mo sulfetados, suportados em MCM-41 e γ -alumina (γ -Al₂O₃). As Figuras 11 e 12 descrevem o efeito dos compostos nitrogenados básicos (quinolina) e não-básicos (carbazol), respectivamente, na atividade do catalisador Co-Mo/Al₂O₃ para o HDS do 4,6-DMDBT. Observa-se que o carbazol tem pouca influência na atividade do catalisador ao contrário do observado por Laredo *et al.* (2001) no estudo do HDS do DBT. A quinolina, por outro lado, inibe severamente a atividade do catalisador.

Já para o catalisador Co-Mo suportado em MCM-41, ambos os compostos nitrogenados quinolina e carbazol, respectivamente, apresentaram um efeito fortemente inibidor no HDS do 4,6-DMDBT. Para este catalisador, a introdução da quinolina na carga diminuiu a conversão do 4,6-DMDBT em 64 % enquanto a adição de carbazol acarretou em uma redução de 57 %.

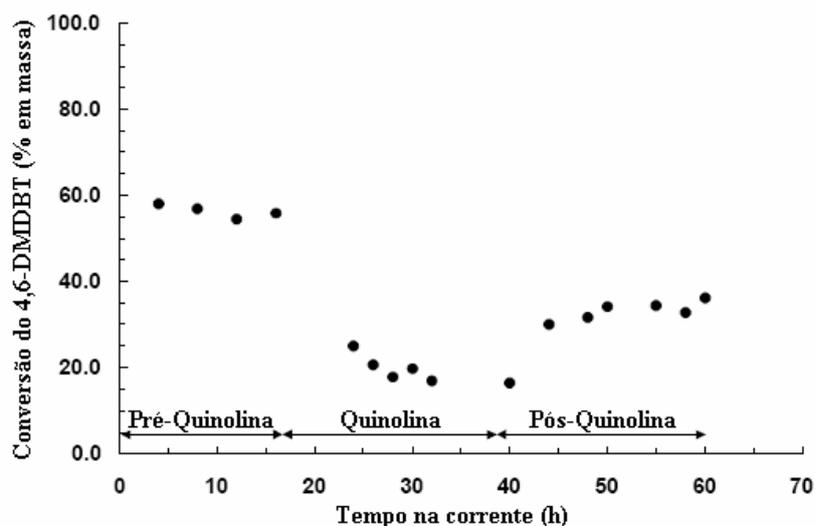


Figura 11 – HDS do 4,6-DMDBT sobre o catalisador Co-Mo/Al₂O₃ contendo enxofre antes, durante e depois da adição de quinolina (2000 mg/kg de enxofre na forma de 4,6-DMDBT em n-C₁₃; 500 mg/kg de nitrogênio na forma de quinolina; 300°C e 45 atm H₂), (TURAGA *et al.*, 2003).

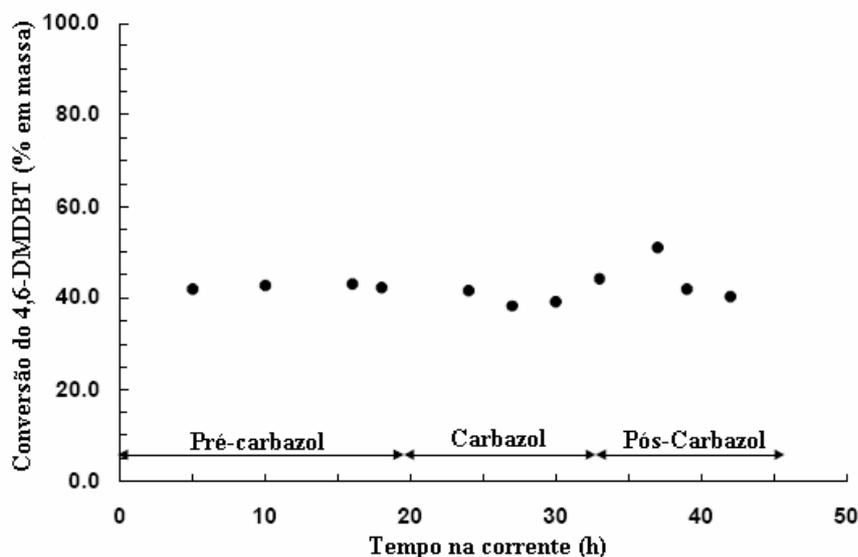


Figura 12 – HDS do 4,6-DMDBT sobre o catalisador Co-Mo/Al₂O₃ contendo enxofre antes, durante e depois da adição de carbazol (2000 mg/kg de enxofre na forma de 4,6-DMDBT em n-C₁₃; 500 mg/kg de nitrogênio na forma de carbazol; 300°C e 45 atm H₂), (TURAGA *et al.*, 2003).

A inibição ocasionada pelos compostos nitrogenados na reação de HDS em catalisadores suportados em MCM-41 é esperada. Uma parte significativa da atividade desses catalisadores deve-se à sua acidez e, como são encontrados nas frações de petróleo compostos nitrogenados básicos e não básicos, espera-se um envenenamento dos sítios-ácidos do catalisador suportado em MCM-41.

É conhecido que compostos nitrogenados adsorvem fortemente em sítios de hidrogenação, o que fica evidenciado pelas Figuras 13 e 14. Na Figura 13 observa-se uma nítida queda na formação de produtos associados à rota de hidrogenação após a adição da quinolina para o catalisador Co-Mo/Al₂O₃ sulfetado. Quando o catalisador utilizado é o Co-Mo/MCM-41(50) sulfetado, nota-se pela Figura 14 um rápido declínio da seletividade para ambas as rotas, hidrogenação e hidrogenólise, após a adição de quinolina. Isso sugere que os compostos nitrogenados também desativam os sítios ácidos, podendo também afetar a rota de hidrogenólise.

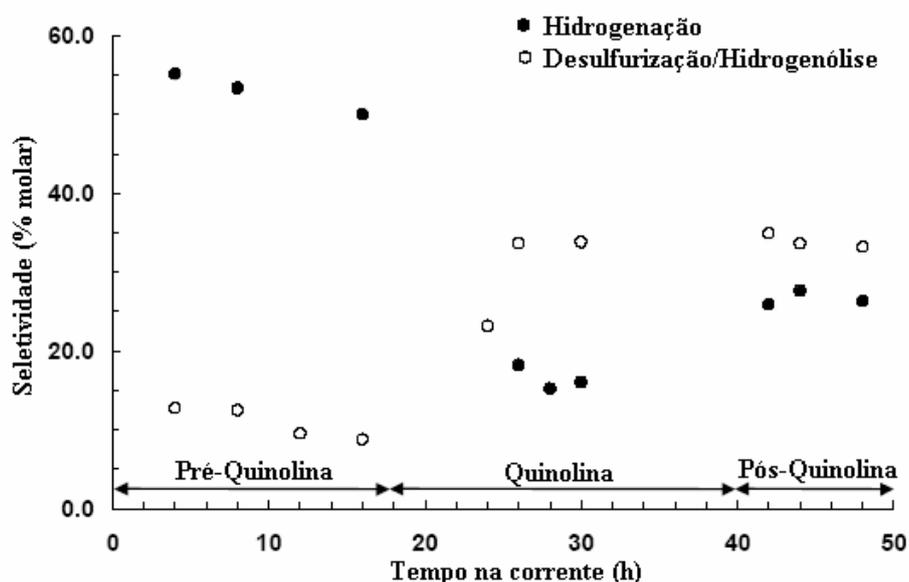


Figura 13 – Seletividade do HDS do 4,6-DMDBT sobre o catalisador Co-Mo/Al₂O₃ sulfetado, antes, durante e depois da adição da quinolina (2000 mg/kg de enxofre na forma de 4,6-DMDBT em n-C₁₃; 500 mg/kg de nitrogênio na forma de quinolina; 300°C e 45 atm H₂), (TURAGA *et al.*, 2003).

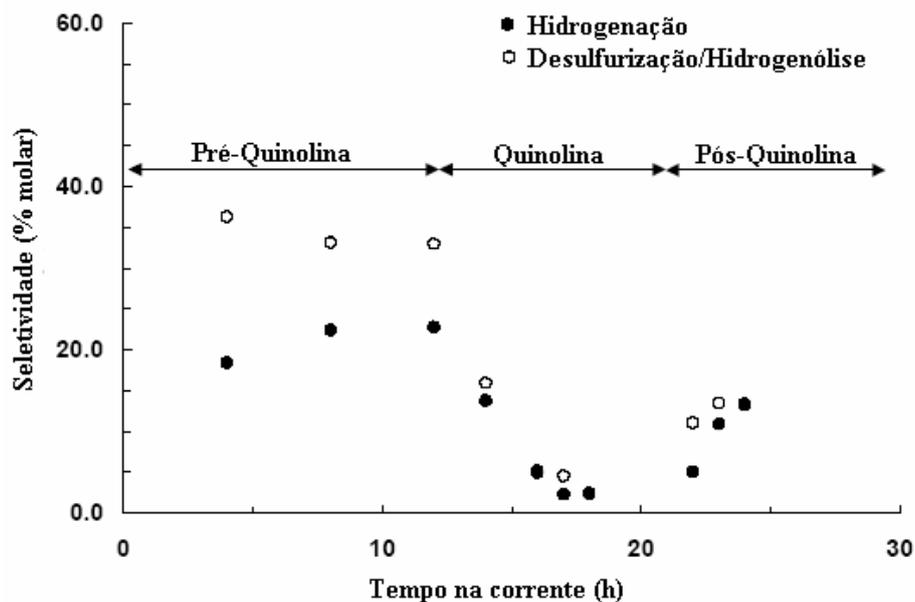


Figura 14 – Seletividade HDS do 4,6-DMDBT sobre o catalisador Co-Mo/MCM-41(50) sulfetado, antes, durante e depois da adição de quinolina (2000 mg/kg de enxofre na forma de 4,6-DMDBT em n-C₁₃; 500 mg/kg de nitrogênio na forma de quinolina; 300°C e 45 atm H₂), (TURAGA *et al.*, 2003).

2.3. Métodos alternativos de remoção de compostos nitrogenados e sulfurados

Além dos processos de hidrotreatamento (HDS e HDN), existem outros tipos de tratamento para a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados de óleo diesel. Dentre eles, encontram-se os processos de extração por solvente, processos de adsorção e o processo de dessulfurização oxidativa (ODS). Estes processos são importantes, pois visam remover os compostos que inibiriam o hidrotreatamento da carga de óleo diesel, possibilitando assim uma operação sob condições menos drásticas.

2.3.1. Extração por solvente com e sem dessulfurização oxidativa

A extração por solvente é uma técnica de separação baseada na distribuição de um soluto entre duas fases imiscíveis. É possível aplicar o processo de extração por solventes para a retirada quantitativa de uma espécie, ou então utilizá-la na separação de um dado constituinte interferente numa mistura.

A utilização da técnica de extração por solvente convencional na remoção de compostos heterocíclicos do óleo diesel não leva a resultados satisfatórios, pois a seletividade da técnica é muito baixa. As forças envolvidas nesse caso são as de Van der Waals. Uma opção é utilizar uma complexação química reversível, ou seja, promover a interação entre compostos contendo pares doadores de elétrons com compostos contendo receptores de elétrons. Nesse caso, a força complexante é muito mais forte que a da técnica convencional (Qi *et al.*, 1998).

Seguindo essa ênfase, Qi *et al.* propuseram uma metodologia de remoção de compostos nitrogenados de óleos diesel. Considerando que esses compostos são doadores de pares de elétrons e íons metálicos podem atuar como aceptores, os autores propuseram a tecnologia de extração por solvente, mas baseando-se na complexação reversível para a separação desses compostos nitrogenados.

Foram utilizadas soluções contendo 95% de etanol e um íon metálico (Fe, Al ou Zn). O fluxograma do processo é apresentado na Figura 15.



Figura 15 – Fluxograma do processo de extração por solvente, (Qi *et al.*, 1998).

Foi observado que o maior percentual de remoção de compostos nitrogenados foi alcançado com a solução de etanol a 95% contendo solução 0,05 mol/L de AlCl_3 na razão solvente-carga de óleo diesel de 0,2. A Tabela 6 apresenta o efeito dos íons metálicos na recuperação de compostos nitrogenados e a Figura 16 apresenta o efeito da concentração de etanol na extração dos compostos nitrogenados na presença do AlCl_3 (1% em massa),

Tabela 6 - Efeito dos íons metálicos na recuperação de compostos nitrogenados (QI *et al.*, 1998).

Íons metálicos	Al^{3+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Nenhum
% Recuperação	41,5	37,1	30,1	11,3

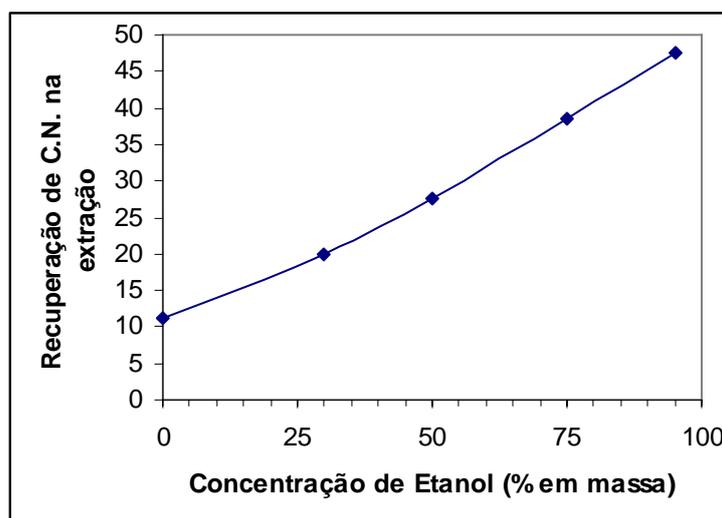
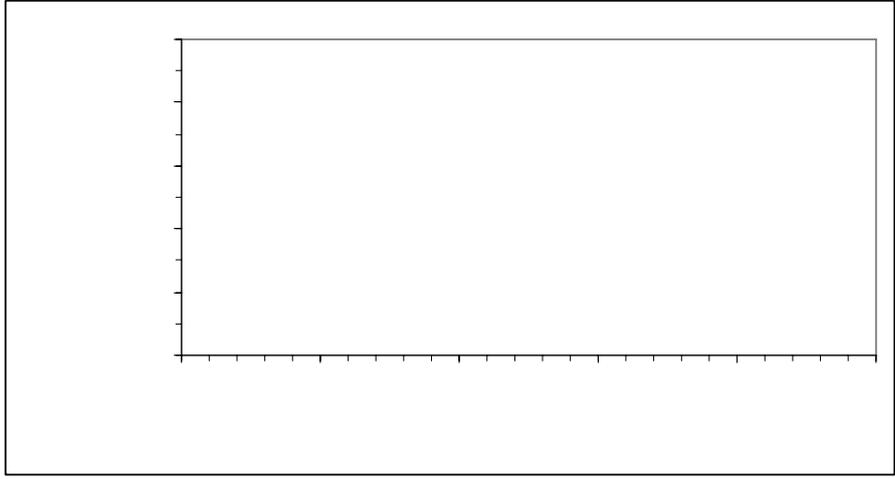


Figura 16 – Efeito da concentração de etanol na extração de compostos nitrogenados (C.N.) (QI *et al.*, 1998).

Pelos resultados, Qi et al concluíram que pequenas quantidades de AlCl_3 no solvente aumentam a recuperação de compostos nitrogenados neutros e básicos na extração. Este fenômeno foi ser explicado pelo fato dos compostos nitrogenados poderem ser facilmente complexados pelo AlCl_3 . A Figura 17 apresenta o efeito da concentração de AlCl_3 na extração de compostos nitrogenados básicos e neutros.



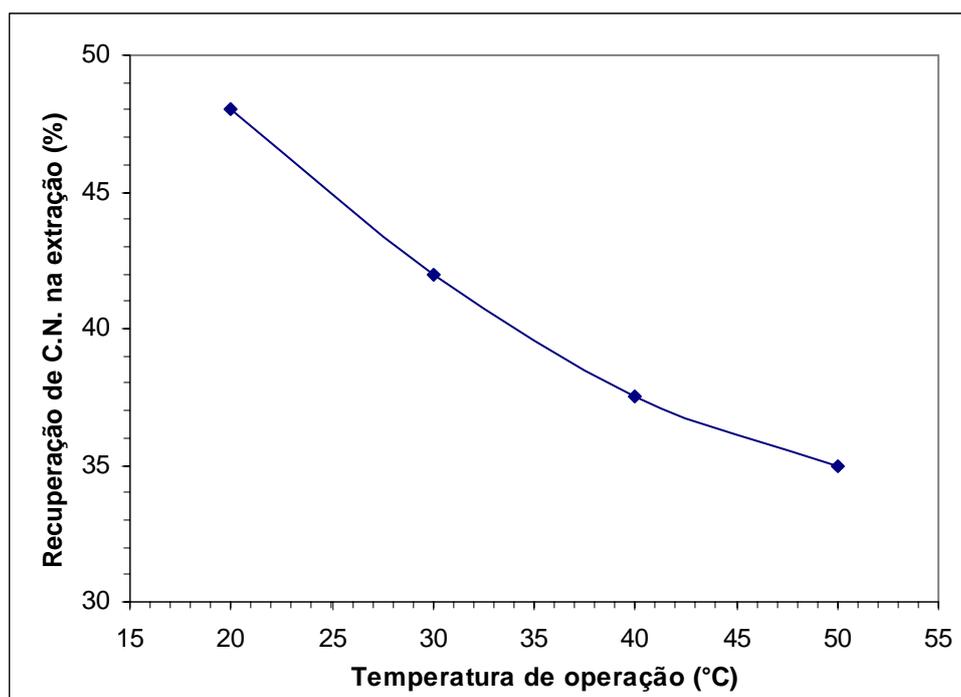


Figura 18 – Efeito da temperatura extração de compostos nitrogenados (C.N.) (QI *et al.*, 1998).

Outro trabalho nessa linha, também motivado pelas futuras especificações para o teor de enxofre em frações de petróleo, é o de Ramírez-Verduzco *et al.* (2004), que desenvolveram um processo considerado como um pós-tratamento para a tradicional hidrodessulfurização e aplicaram em um óleo diesel mexicano hidrotratado contendo 320 mg/kg de enxofre. Este processo de dessulfurização do óleo diesel baseia-se na oxidação/extração por solvente e utilizou um reator em batelada de vidro, em pressão atmosférica e sob agitação de 100 rpm. A reação de oxidação consistiu no uso de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% (massa) em um sistema heterogêneo contendo um catalisador de tungstênio/zircônia (WO_x/ZrO₂). Nesta reação, os compostos sulfurados e nitrogenados são transformados em sulfóxidos, sulfonas e nitronas, compostos mais polares e mais suscetíveis à extração por solvente. Esta foi realizada usando quatro solventes polares (γ -butirolactona (C₄H₆O₂), N,N-dimetilformamida (DMF), 2-etoxietanol (C₄H₁₀O₂) e acetonitrila (MeCN). Os resultados das análises são apresentados na Tabela 7.

Os resultados encontrados para remoção de compostos nitrogenados para os solventes DMF e MeCN não podem ser considerados, pois como o solvente é um composto nitrogenado, o resultado assim acabou ficando mascarado pela presença do solvente.

Tabela 7 – Propriedades do óleo diesel antes e depois da extração por solvente, (RAMÍREZ-VERDUZCO *et al.*, 2004).

Propriedades	Carga de óleo diesel	Óleo diesel após extração com			
		C ₄ H ₆ O ₂	DMF	C ₄ H ₁₀ O ₂	MeCN
Enxofre total (mg/kg)	320	180	130	180	120
Nitrogênio total (mg/kg)	55	17	5831	14	4093
Índice de cetano	55,3	57,7	57,9	54,3	57,4
Aromáticos totais (% em massa)	26,6	24	23,7	23,3	24
Monoaromáticos (% em massa)	17,4	16,2	16,1	16,1	16,3
Diaromáticos (% em massa)	7,4	6,6	6,5	6,4	6,8
Poliaromáticos (% em massa)	1,8	1,2	1,1	0,8	0,9
Massa Específica a 15°C (kg/m ³)	843,5	837,3	835,9	846,6	837,4

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da especificação dos alquildibenzotiofenos, que são as espécies mais refratárias ao HDT. As análises foram feitas antes e depois da dessulfurização do diesel por oxidação/extração. Pode ser observado que os compostos sulfurados remanescentes são os principais compostos que apresentam impedimento estérico, onde o composto 4,6-dimetildibenzotiofeno é o composto mais abundante. Os resultados mostraram que após a oxidação/extração, a melhor remoção do 4,6-dimetildibenzotiofeno é de 81,3% usando o solvente C₄H₁₀O₂, o que é interessante, pois mostra que para uma carga real, há um sinergismo entre o catalisador e o solvente, que pode ser aprimorado para se atingir as mais recentes regulamentações ambientais.

Tabela 8 – Efeito nos teores de compostos de enxofre poliaromáticos antes de depois do processo de oxidação/extração, (RAMÍREZ-VERDUZCO *et al.*, 2004).

Composto	Teor de enxofre na carga antes da oxidação/extração (mg/kg)	Teor de enxofre na carga depois da oxidação/extração (mg/kg)			
		C ₄ H ₆ O ₂	DMF	C ₄ H ₁₀ O ₂	MeCN
4,6-dimetil-DBT	96	25	30	18	30
2,4,6-trimetil-DBT	21	4	5	5	6
3,4,6-trimetil-DBT	6	4	5	5	6
4-etil,6-metil-DBT	29	10	14	9	11
1,4,6-trimetil-DBT	5	3	4	4	5
4,6,8-trimetil-DBT	14	11	14	11	11
4,6,9-trimetil-DBT	9	6	8	7	9
Outros	140	27	44	71	62
Total	320	90	124	130	140

A Tabela 9 mostra que os resultados de remoção de enxofre, nitrogênio e de aromáticos da carga de óleo diesel usando o processo oxidação/extração são mais promissores que os obtidos somente usando o processo de extração.

Tabela 9 – Comparação feita entre processo oxidação/extração vs. Extração não-oxidativa, (RAMÍREZ-VERDUZCO *et al.*, 2004).

Composto e Processo	Percentual de remoção			
	C ₄ H ₆ O ₂	DMF	C ₄ H ₁₀ O ₂	MeCN
Enxofre total com processo oxidação/extração	72	61	59	56
Aromáticos total com processo oxidação/extração	25	30	28	20
Nitrogênio total com processo oxidação/extração	90	-	83	-
Enxofre total somente com processo de extração	45	53	40	27
Aromáticos total somente com processo de extração	10	10	12	10
Nitrogênio total somente com processo de extração	69	-	75	-

2.3.2. Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas (RUTHVEN, 1984).

Deste modo, na vizinhança da superfície do adsorvente ocorre uma mudança das propriedades da fase fluida, sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente. É conveniente considerar esta camada interfacial como sendo composta pela camada da superfície do adsorvente e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento adsortivo pode ocorrer.

Existem dois tipos de adsorção, a física e a química (Tabela 10). Define-se adsorção física como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (RUTHVEN, 1984).

Tabela 10 – Características das adsorções física e química, (RUTHVEN, 1984).

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de evaporação)	Elevado calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de evaporação)
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas
Somente significativa em temperaturas relativamente baixas	Pode ocorrer em uma grande faixa de temperatura
Rápida, sem ativação, reversível.	Ativada, podendo ser lenta e irreversível.
Sem transferência de elétrons, mas podendo ocorrer polarização do adsorbato.	Transferência de elétrons levando a formação de ligação entre o adsorbato e a superfície do adsorvente

A adsorção química (quimissorção), por outro lado, envolve uma interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou um complexo de adsorção. Neste caso, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada). (RUTHVEN, 1984)

2.3.2.1. Adsorventes

2.3.2.1.1. Argilas

A argila é uma rocha constituída essencialmente por minerais argilosos, podendo conter além desses, minerais não argilosos, bem como matéria orgânica e outras impurezas.

Bentonita é o nome genérico comercial utilizado para as argilas das famílias das esmectitas, em especial as montmorilonitas (DOMINGUEZ & SCHIFTER, 1995), e estão incluídas na classe dos minerais de maior interesse industrial. As aplicações industriais destas argilas devem-se à sua elevada área específica e elevada capacidade de troca de cátions.

A família das esmectitas é formada pelas argilas que apresentam estrutura tipo “sanduíche”, de tetraedro–octaedro–tetraedro (TOT) ou Grupo 2:1, com fórmula estrutural mínima $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, ou seja, são compostas de duas camadas de sílica tetraédrica e uma camada central de alumina octaédrica, conforme mostra a Figura 19. Normalmente, átomos de oxigênio fazem a ligação destas camadas.

Pode haver substituições isomórficas moderadas com a variação do tipo de argila esmectítica mineral, por exemplo, Al^{3+} para Si^{4+} nas camadas tetraédricas e Mg^{2+} para Al^{3+} nas camadas octaédricas. Devido a estas substituições as camadas (tetraédricas e octaédricas na proporção de 2:1) não são eletricamente neutras (elas têm uma carga negativa), com uma deficiência de cerca de 0,66 cátions monovalentes por célula unitária. A carga negativa é balanceada através da troca de cátions nas interlamelas. Essa configuração é que define a capacidade de troca catiônica das argilas esmectíticas minerais.

Em algumas aplicações, como na descoloração e no branqueamento de correntes de óleo, as bentonitas, na sua forma original, não possuem atividade e necessitam de um pré-

tratamento com ácidos minerais, em especial, o ácido clorídrico, para se transformarem em H-bentonitas. A ação dos ácidos minerais deve ser cuidadosamente controlada de modo a trocar os metais como Ca e Fe das camadas mais externas da estrutura da argila por H^+ , o que promove um aumento na área e nos sítios ácidos.

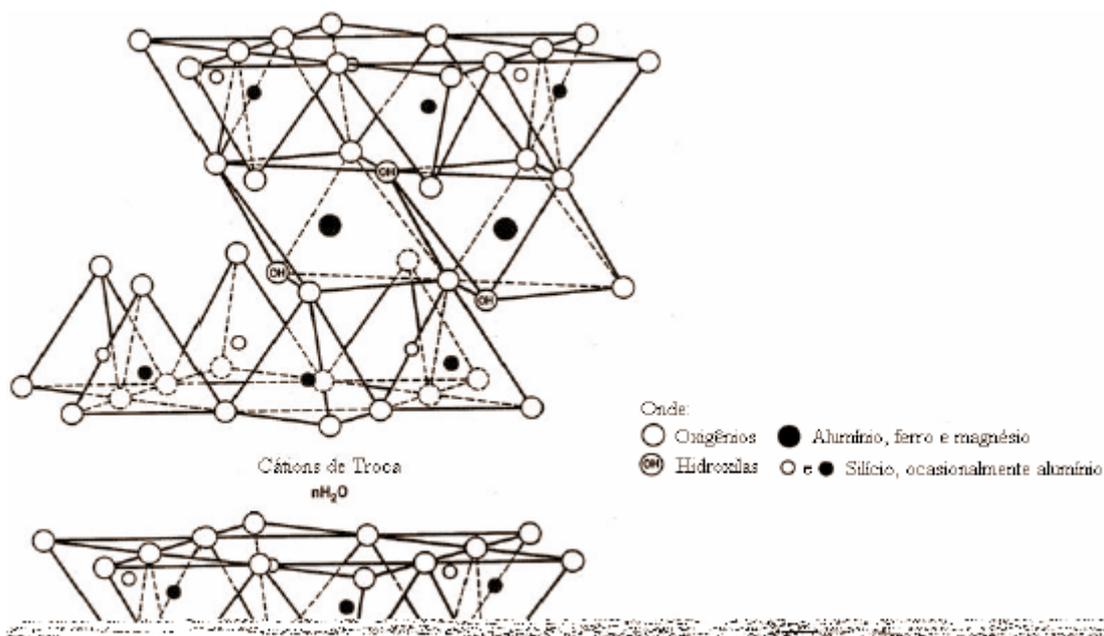


Figura 19 – Estrutura cristalina das esmectitas (PERGHER *et al.*, 2005).

As variáveis mais importantes no tratamento ácido de argilas são: temperatura, tempo de tratamento, e relação ácido/argila. Outras variáveis são: concentração do ácido, natureza do ácido inorgânico (HCl ou H_2SO_4), umidade inicial (12% -18%), tamanho de partícula da esmectita, e temperatura de secagem da argila ativada (110 °C) (DÍAZ E SANTOS, 2001).

Hart e Brown (2004) sugeriram que a acidez e a atividade estão principalmente associadas aos cátions de troca iônica presentes na superfície do catalisador. Sobre isso, Pergher *et al.* (2005) comentam que as argilas em geral possuem acidez do tipo Brønsted e do tipo Lewis. A acidez de Brønsted resulta da dissociação das moléculas de água adsorvidas no cristal. Essa dissociação é induzida pelo campo elétrico dos cátions de troca, com os quais as moléculas de água estão associadas. Outro fator que contribui para a presença de sítios tipo Brønsted é a presença de grupos silanóis (Si – OH) superficiais aos cristais. A acidez de Lewis em argilas ocorre devido a baixa coordenação dos átomos de Al

ou Mg na borda do cristal e também pela presença de cátions de troca ácidos (PERGHER *et al.*, 2005)

Com relação a argilas comerciais, Flessner *et al.* (2001) estudaram a acidez de argilas montmoriloníticas da Süd-Chemie (série K – K5, K10, K20 e K30, onde um maior valor de K indica um tratamento ácido mais intenso em termos de tempo de exposição ao ácido). Foi observado que o tratamento ácido inicial degrada as camadas octaédricas e a substituição dos íons Na^+ e Ca^{2+} (cátions interlamelares) por íons H^+ ou por íons da própria estrutura (Al^{3+}) gera um material de baixa área superficial. O aumento do tempo de exposição ao ácido elevou a área específica e o diâmetro de poros, mas a degradação das camadas octaédricas continuou ocorrendo, o que proporcionou um aumento no número de sítios ácidos de Brønsted e uma diminuição dos sítios de Lewis. Os resultados de espectroscopia no infravermelho indicaram que os sítios de Brønsted nessas argilas são relativamente fracos, com um pequeno aumento na força e na densidade de sítios de Brønsted com o tempo de tratamento ácido. Os resultados dos testes catalíticos e da TPD de amônia mostraram que a argila K5 aparentemente apresenta o maior número de sítios ácidos e incluem Brønsted e Lewis. As argilas K10 e K20 apresentam acidez similar e de força mediana. A argila K30 foi a que apresentou o maior número de sítios ácidos de Brønsted além da maior força ácida, mas dispõe de poucos sítios ácidos de Lewis.

2.3.2.1.2. Alumina

Alumina é um óxido anfotérico e tem um importante papel na catálise heterogênea e na área de adsorção.

A alumina ativada é produzida a partir de uma alumina hidratada, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, onde $n = 1$ ou 3 , por desidratação sob condições controladas até $n = 0,5$. Aluminas de vários graus de tratamento são produzidas por diversos fabricantes incluindo Alcan, Alcoa, UOP e Sasol. As diferenças estão na estrutura do cristal da alumina. Formas cristalinas estáveis não são usadas como adsorventes, pois têm baixa área específica. Ao contrário, formas de transição, como a γ -alumina e a η -alumina, apresentam uma área específica elevada, variando entre 200 e 400 m^2/g . São comercializadas na forma de esferas de 1 a 8 mm de diâmetro, grânulos, pellets extrudados de 2 a 4 mm de diâmetro, e pó (KNAEBEL, site internet).

A facilidade de preparo da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e seu baixo custo, além de suas características fundamentais como elevada área específica, alta estabilidade térmica e propriedades ácido-

atribuída à somatória de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted). Observa-se um acordo entre as duas técnicas até, aproximadamente, 60% de Al_2O_3 . A partir daí os resultados divergem. Considerando que a amônia é uma base muito forte e reage com sítios muito fracos e a piridina é uma base mais fraca e sua interação é limitada a sítios mais fortes, Berateau *et al.* sugerem que a acidez real deve estar entre as duas tendências. Destaca-se também a presença de um máximo na acidez, encontrado para sílicas-aluminas com 40% de alumina.

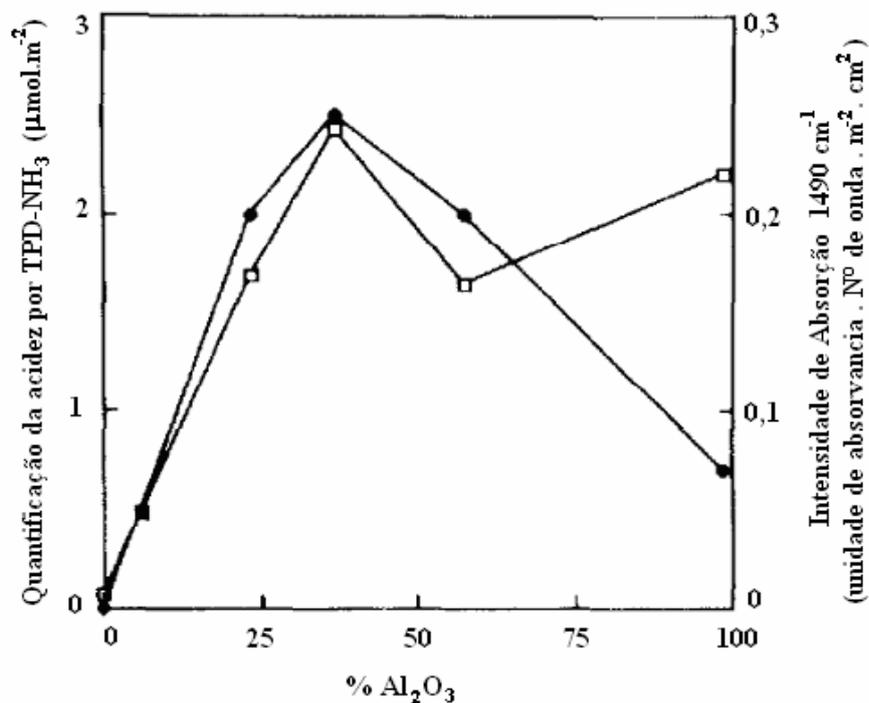


Figura 20 – Evolução da acidez determinada por TPD-NH₃ (□, 523 – 823 K) e espectroscopia de piridina adsorvida (●, degasada a 523 K) em função da fração de alumina. (BERTEAU *et al.*, 1991).

Os sítios de Brønsted e Lewis nas sílicas-aluminas são originados de uma substituição isomórfica de silício tetravalente pelo alumínio trivalente na matriz de sílica. Pelo fato dos átomos de alumínio, normalmente hexacoordenados, terem sido forçados a adotar uma estrutura tetracoordenada, o alumínio tende a adquirir um par de elétrons e comporta-se como um ácido de Lewis na ausência de água, e como um ácido de Brønsted em presença de uma molécula de água (BERTEAU *et al.*, 1991).

2.3.2.1.4. Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos constituídos pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 , em que T representa átomos de silício ou de alumínio, unidos entre si por átomos de oxigênio comuns (Figura 21). A combinação desses tetraedros gera espaços vazios (canais e cavidades), onde o acesso ao seu interior é realizado através de aberturas ou poros. Os tetraedros de silício são eletricamente neutros, enquanto os tetraedros de alumínio possuem uma carga resultante negativa, sendo então balanceada por cátions extra-estruturais denominados cátions de compensação, (GIANNETTO, 1989).

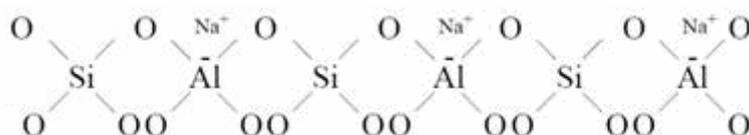


Figura 21 – Figura esquemática planar da rede de uma zeólita (JORDÃO, 2001).

A eficiência das zeólitas em catálise e em adsorção se deve a algumas características peculiares desses materiais, dentre elas (LUNA, 2001):

- (i) alta área superficial e capacidade de adsorção;
- (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas, dependendo da zeólita;
- (iii) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- (v) uma complexa rede de canais que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma.

Em virtude da mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação, as zeólitas podem ser submetidas a um processo de troca iônica, e assim gerar sítios ativos dentro dos canais e cavidades (GIANNETTO, 1989). Este fato combinado à alta capacidade de adsorver hidrocarbonetos, produz uma espécie única de catalisador, que por si só pode ser considerada como um micro reator catalítico (CORMA, 1995).

A zeólita Y (Figura 22), que pertence à família das faujasitas, possui um sistema tridimensional cúbico. Esta zeólita apresenta um parâmetro de cela unitária que pode variar entre 24,18 e 25,00 quando a mesma está na forma sódica ou hidratada, dependendo da razão Si/Al, (BRECK, 1974).

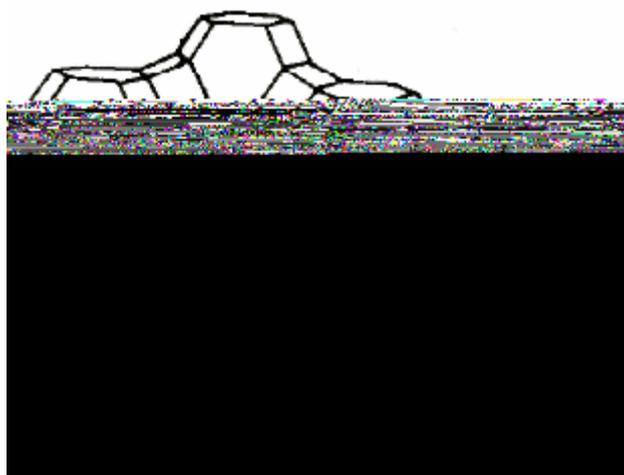


Figura 22 – Estrutura cristalina da zeólita Y, (BRECK, 1974).

A resistência da estrutura zeolítica a tratamentos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas aumenta pelo decréscimo da quantidade de alumínio reticular, ou seja, pelo aumento da razão Si/Al estrutural ou de rede. Com o intuito de remover total ou parcialmente os átomos de alumínio do esqueleto cristalino sem afetar significativamente o grau de cristalinidade do sólido, a desaluminização tem sido uma das técnicas de modificação de zeólitas mais utilizada. A zeólita Y submetida a esse processo, com uma razão Si/Al elevada, recebe o nome de zeólita Y ultra-estável ou USY (do inglês *Ultra-Stable Y*), (GIANNETTO, 1989). A zeólita USY, além da razão Si/Al, tem também sua acidez alterada. Essa mudança, caracterizada pelo aumento na força dos sítios ácidos, pode ocorrer devido a muitos fatores. Um deles seria o aumento do número de alumínios da estrutura isolados que, aparentemente, são mais ácidos que os estruturais com os correspondentes vizinhos. Também se deve considerar que a desaluminização gera alumínios extra-rede, que são sítios fortes de Lewis, que podem afastar a densidade eletrônica próxima aos sítios ácidos de Brønsted, causando um aumento na força desses sítios (KUEHNE, 1998).

2.3.2.2. Processos de adsorção

Industrialmente, vários processos utilizam a adsorção como etapa principal e no que concerne a remoção de compostos heterocíclicos do óleo diesel, existem patentes e publicações científicas que tratam do assunto, tendo como objetivo propor uma rota alternativa para o alcance de um óleo diesel com níveis mínimos de enxofre.

Conforme discutido anteriormente, a remoção de sulfurados e nitrogenados do óleo diesel pode ser realizada através de uma etapa de hidrotreamento que, apesar de efetiva, envolve custos muito elevados. Considerando que os níveis admissíveis desses compostos heterocíclicos estão cada vez mais baixos devido a restrições cada vez mais severas na legislação ambiental, torna-se necessário uma adequação do processo. Uma das possibilidades é a realização de uma etapa de adsorção que antecede o HDT para diminuir a severidade do processo ou uma etapa após o HDT, para atingir a especificação desejada, como processo de acabamento.

Considerando que esses compostos (nitrogenados e sulfurados) têm valor agregado e podem ser utilizados industrialmente, estudos estão sendo realizados no sentido de se buscar o processo mais simples, de menor impacto para as refinarias e economicamente viável que remova e dê uma aplicação para esses compostos contendo enxofre e nitrogênio em sua constituição.

Nesse sentido, Min *et al.* (2004) elaboraram uma patente voltada para a remoção de compostos heterocíclicos (N, S e O) como fenóis, ácidos naftênicos, piridinas, pirróis, tiofenos, quinolinas e carbazóis de correntes de temperaturas de destilação médias (100 – 400 °C) por adsorção a baixa temperatura (50°C).

Neste processo foram utilizadas duas torres de adsorção contendo sílica gel que operam em paralelo, alternando entre as etapas de adsorção e dessorção. A escolha da sílica gel em detrimento a adsorventes conhecidos como alumina e bauxita, foi explicada pelo fato da sílica, apesar de menos efetiva no início do processo, manter sua eficiência adsorptiva por um maior período de tempo. Além disso, a sílica gel apresenta diâmetros de poros na faixa de 40 a 100Å e razão volume de poros pelo volume total de 0,40 ou superior, estando dentro da faixa desejável.

A escolha do solvente de regeneração do leito foi realizada buscando um solvente que apresentasse uma maior compatibilidade com a sílica e não a degradasse após o processo de regeneração. O solvente escolhido foi o MTBE (metil-terc-butil éter) em detrimento a acetona e ao metanol. No final do processo, obteve-se uma corrente de

gasóleo leve tratada e uma corrente de solvente concentrada nos compostos heterocíclicos concentrados.

Visando otimizar o processo foi proposto um método de concentração da corrente rica em compostos heterocíclicos, denominado copurga, que desloca os hidrocarbonetos coadsorvidos no processo de adsorção. Esse procedimento consiste em percolar a coluna com a fração rica em compostos heterocíclicos, gerada em um estágio anterior, que naturalmente terá mais afinidade pelo adsorvente que os hidrocarbonetos, deslocando-os. Dessa forma, minimiza-se a geração da corrente rica em compostos heterocíclicos, que sai mais concentrada e majora-se a recuperação dos hidrocarbonetos.

O processo como um todo envolve, resumidamente, uma etapa de adsorção, uma de copurga e uma de regeneração, conforme esquematizado na Figura 23.

Em testes realizados para medir a efetividade de remoção de compostos nitrogenados, Min *et al* (2004) definiram a quantidade de carga a ser tratada como VFA (razão volumétrica da carga tratada pela quantidade de adsorvente carregada na coluna adsorvedora). De acordo com seus estudos, verificou-se que a razão de remoção de nitrogenados tende a ser inversamente proporcional ao logaritmo de VFA. Em outras palavras, quanto mais gasóleo leve for adsorvido na sílica gel, menos efetivo se torna o adsorvente. Uma série de experimentos foi realizada com valores de VFA de 3, 5 e 10. Os resultados são apresentados na Tabela 11. Observa-se que para se ter uma remoção de nitrogenados superior a 80%, o VFA não deve ser maior que 5.

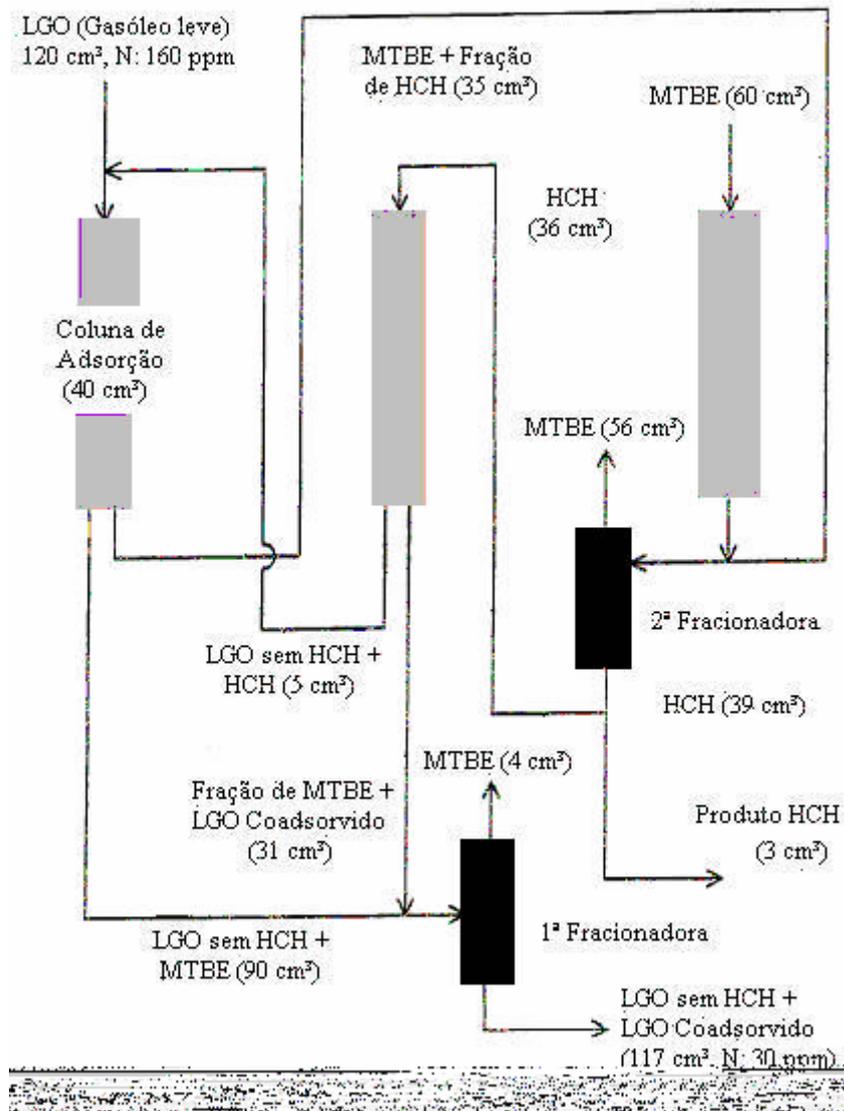


Figura 23 – Esquema de colunas usadas no processo de adsorção proposto por Min *et al.* (2004). (HCH – Compostos heterocíclicos em hidrocarbonetos)

Tabela 11 - Efetividade de remoção de compostos nitrogenados, Min *et al.* (2004).

VFA	Efluente da adsorvedora	Volume de compostos heterocíclicos	Compostos nitrogenados removidos
3	90 cm ³	30 cm ³ (25%)	81%
5	170 cm ³	30 cm ³ (15%)	75%
10	370 cm ³	30 cm ³ (7,5%)	61%

Os autores enfatizam que as vantagens dessa tecnologia são várias: queda de 60% no teor de compostos nitrogenados, adsorvente regenerável por um período de tempo importante, solvente (MTBE) economicamente recuperável devido seu baixo calor latente, não degradando o adsorvente, hidrocarbonetos co-adsorvidos deslocados de forma eficiente pelo método da copurga, resultando em pequena quantidade de produto rico em compostos heterocíclicos (ao redor de 2% do que foi tratado). Esse produto contém ao redor de 1,5 e 10 vezes o teor de enxofre e nitrogênio de entrada, respectivamente, e pode, segundo os autores, ser aplicado na produção de combustível marítimo ou fluido de aquecimento.

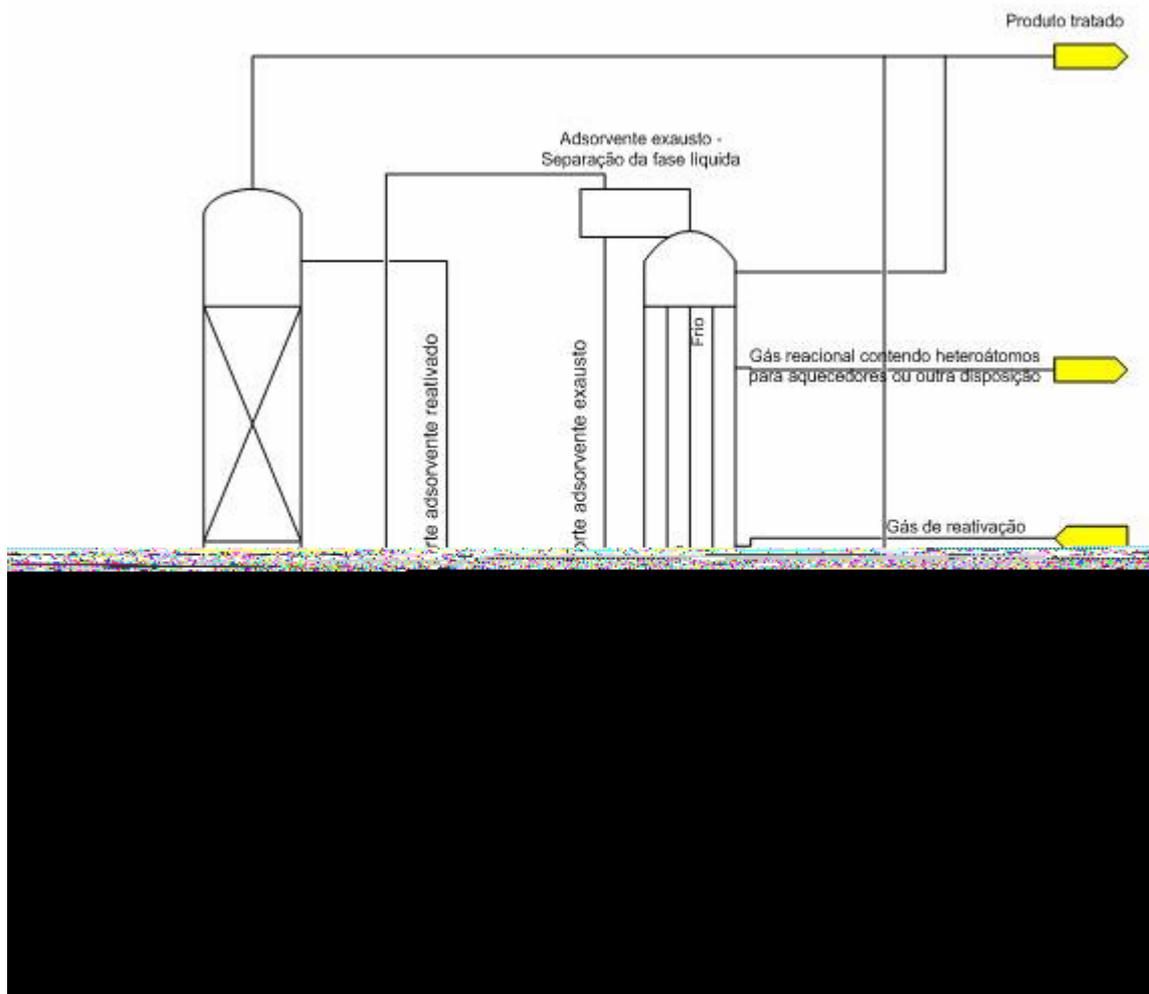


Figura 24 – Fluxograma de processo IrvAd (referencia 24).

Com a mesma ênfase, mas voltados para a remoção de compostos sulfurados, Xue *et al.* (2005) estudaram a adsorção seletiva em zeólitas de tiofeno (TP) e benzotiofeno (BTP) em heptano, simulando uma gasolina hidrotratada. Os autores constataram que a substituição do metal Na em zeólitas NaY por íons Ag^+ , Cu^{2+} e Ce^{3+} , e a do grupo amônio em zeólitas NH_4Y por Ce^{3+} , geram zeólitas modificadas que apresentam uma grande capacidade de adsorção de TP e BTP. A ordem crescente de capacidade adsorptiva para ambos os compostos sulfurados foi a seguinte: zeólita CuY (Na) < zeólita AgY (Na) < zeólita CeY (Na). Foram testadas três temperaturas de adsorção, 25, 50 e 80°C, obtendo-se uma remoção de sulfurados da ordem de 70, 80 e 99%, respectivamente.

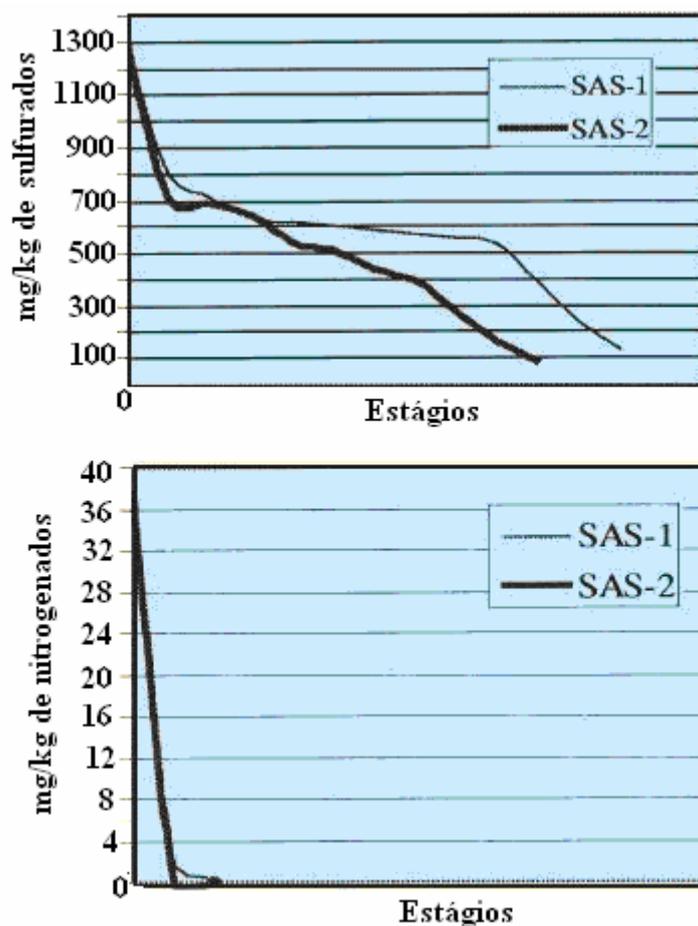


Figura 25 – Remoção de compostos nitrogenados e sulfurados pelas duas gerações de adsorventes da Alcoa Industrial Chemicals para uma corrente de gasolina oriunda do processo de FCC (referência 24).

No estudo realizado foram obtidas isotermas de adsorção (Figura 26a e 26b) a 80°C. A adsorção de TP e de 1-BTP pode ser explicada pelo modelo de adsorção em monocamadas de Langmuir. A capacidade adsortiva encontrada para o 1-BTP foi 1,5 vezes maior que a do TP, concordando com estudos realizados por outros autores, por exemplo, Ma *et al.* (2002) e Velu *et al.* (2003).

Compostos de enxofre podem ser removidos de combustíveis ou pela formação de uma ligação direta σ -metal ou por complexação π (VELU *et al.*, 2003). Trabalhos envolvendo zeólitas Y, Cu(I)Y e AgY, mostram que o mecanismo de adsorção envolve complexação π . No caso de zeólitas trocadas por Ce, Velu *et al.* (2003) provam, através de experimentos envolvendo compostos com e sem nuvem eletrônica π , que o bom desempenho desses adsorventes está associado à ligação direta σ -Ce.

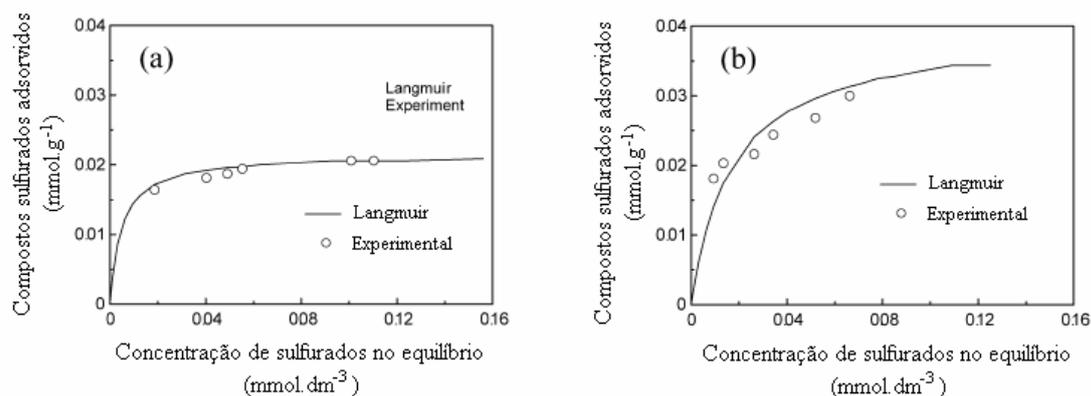


Figura 26 – Isotermas para adsorção de (a) TP e (b) 1-BTP em zeólita CeY (Na) a 80 °C; massas de adsorvente 0,01 – 0,08 g; volume da solução modelo: 10 mL; concentração de compostos sulfurados 0,156 mM; tempo de contato 4 h (XUE *et al.*, 2005).

O trabalho de Velu *et al.* (2003) mostra que alguns parâmetros podem afetar de forma diferente alguns aspectos importantes do fenômeno da adsorção. Assim, analisando a Figura 27, com o aumento da temperatura observou-se uma melhor remoção de compostos sulfurados, fato este que ocorreu provavelmente, por problemas cinéticos. Por outro lado, pela Figura 28, um aumento na razão combustível/adsorvente aumenta a capacidade de adsorção de enxofre no adsorvente, mas diminui a remoção de enxofre do efluente.



Figura 27 – Efeito da temperatura na capacidade adsorptiva de uma carga modelo de combustível para aeronaves em zeólitas modificadas por troca iônica (VELU *et al.* 2003).

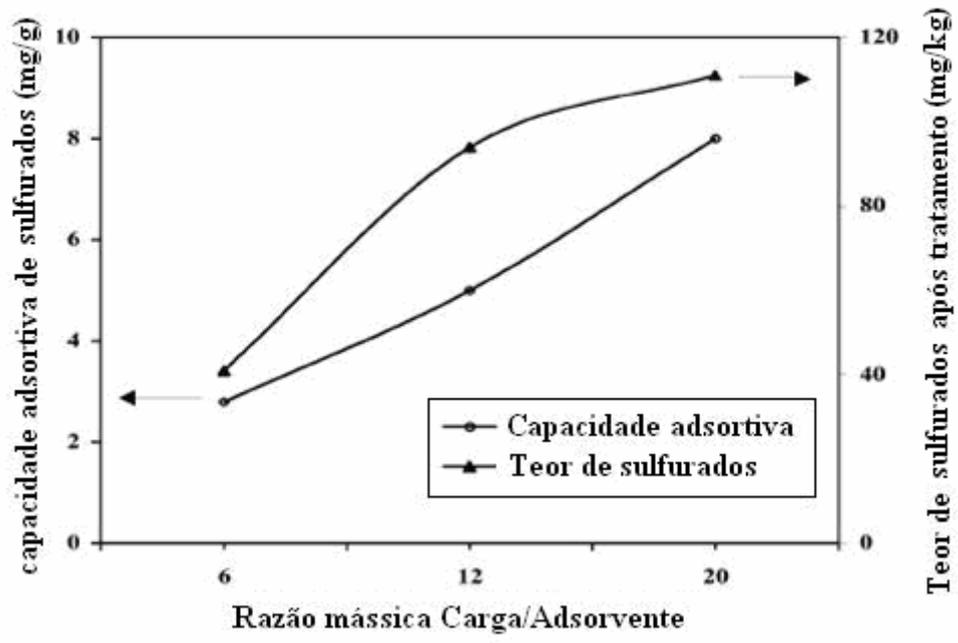


Figura 28 – Efeito razão em massa da carga/ads

A seletividade do adsorvente Ni/SiO₂-Al₂O₃ para os seis adsorbatos aumenta na seguinte ordem NAP ≈ 1-MNap < 4,6-DMDBT < DBT < quinolina < indol. Para a alumina ativada, também para os seis adsorbatos, ela aumenta na ordem NAP ≈ 1-MNap < 4,6-DMDBT ≈ DBT << indol < quinolina e para o carvão ativado a seletividade para os seis adsorbatos aumenta na seguinte ordem NAP < 1-MNap < 4,6-DMDBT < DBT < quinolina < indol.

Nas Figuras 29 e 30 são apresentadas as curvas de ruptura para os nitrogenados e sulfurados totais nos três diferentes adsorventes.

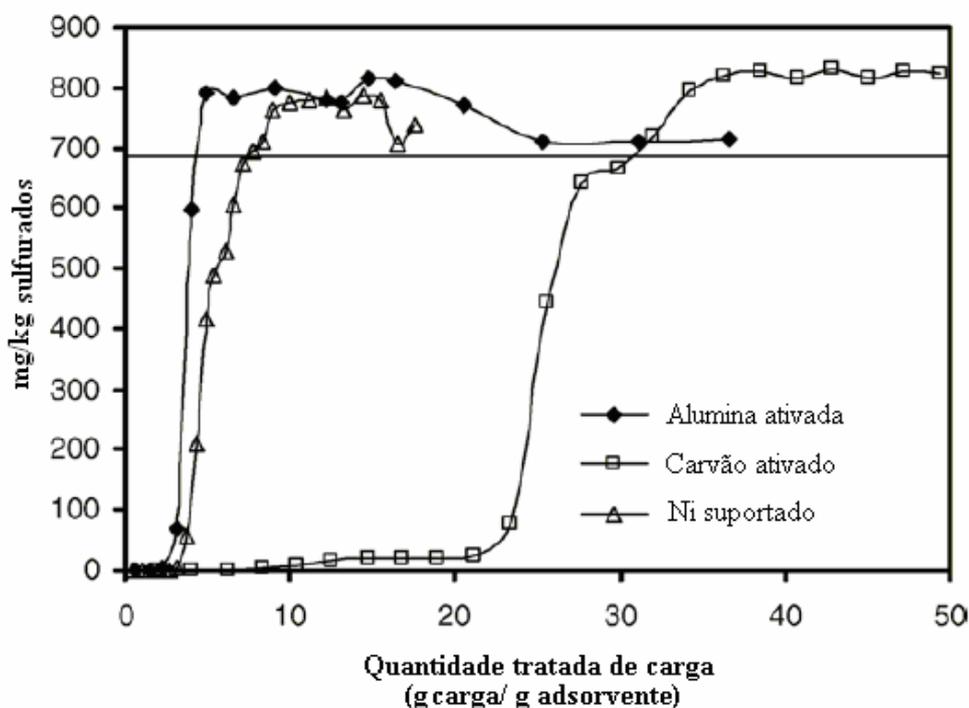


Figura 29 – Curvas de ruptura para sulfúridos totais nos três adsorventes, (KIM *et al.*, 2006).

Comparando os resultados, observa-se que o carvão ativado apresenta uma capacidade adsorptiva muito maior para a remoção de sulfúridos e nitrogenados do que a dos outros adsorventes. Os valores das capacidades de adsorção são apresentados na Tabela 13.

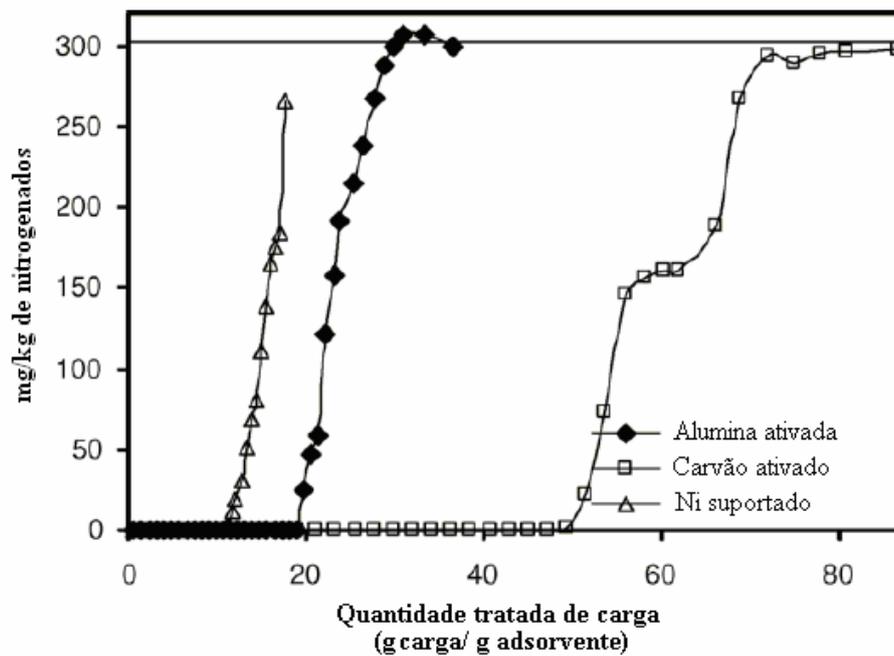


Figura 30 – Curvas de ruptura para nitrogenados totais nos três adsorventes, (KIM *et al.*, 2006).

Tabela 13 – Capacidade de adsorção para as curvas de ruptura. (KIM

superficiais podem ser responsáveis por essa eficiência na remoção de compostos sulfurados e nitrogenados.

Kim *et al.* concluíram que o adsorvente a base de níquel apresenta uma interação direta entre o heteroátomo no adsorbato e o níquel superficial, indicando que se trata de um adsorvente bom para a remoção seletiva de compostos sulfurados. A alumina ativada, por outro lado, mostrou-se eficiente na remoção seletiva de compostos nitrogenados, especialmente de compostos nitrogenados básicos, e o carvão ativado apresentou a maior capacidade de adsorção e seletividade para os compostos nitrogenados e sulfurados, especialmente para os sulfurados com grupamento metila, como o 4,6 DMDBT, uma das espécies mais refratárias ao HDT.

Outro estudo sobre remoção por adsorção de compostos nitrogenados e sulfurados de correntes de óleos diesel, foi realizado por Sano *et al.* (2004). Os autores estudaram a remoção destes compostos em uma série de carvões ativados colocados em um reator tubular de 50 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro. A Tabela 14 mostra as características destes carvões e a Figura 31, a eficiência de remoção de sulfurados e nitrogenados de três amostras de carvão estudadas.

Tabela 14 – Características dos carvões ativados, (SANO *et al.*, 2004).

Carvão	Análise elementar (% em massa)				Área superficial (cm ² /g)	Volume total de poro(cm ³ /g)
	C	H	N	O		
Maxsorb-II	85,00	0,49	0,14	14,16	2972,00	1,75
OG-20A	93,83	0,69	0,25	5,15	2000,00	1,10
MGC-B	80,11	0,60	3,23	7,27	683,00	0,59

Nota-se que, mais uma vez, o melhor desempenho foi alcançado com um carvão de área muito elevada (2972 cm²/g).

Como o objetivo do trabalho foi propor um pré-tratamento para o processo de hidrodessulfurização (HDS), na Tabela 15 são apresentados os dados comparando a hidrodessulfurização de uma corrente de gasóleo com e sem o pré-tratamento com o carvão MAXSORB-II. O processo de adsorção se mostrou muito eficiente, melhorando o HDS, reduzindo os teores de compostos sulfurados de 193 para 8 mg/kg. O processo de hidredesnitração (HDN) ocorreu juntamente com o HDS e nessas condições quase todas as espécies nitrogenadas foram removidas.

O adsorvente MAXSORB-II apresentou uma boa regeneração, com pouca perda de capacidade adsorptiva, quando se usou a técnica de extração com tolueno como solvente.

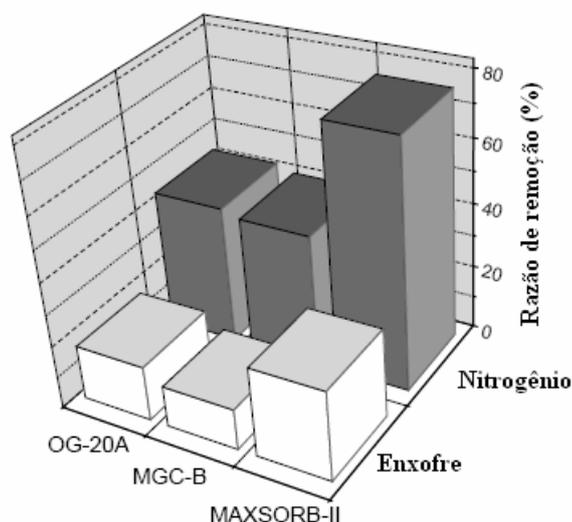


Figura 31 – Capacidades de adsorção dos carvões ativados para remoção de compostos sulfurados e nitrogenados, (SANO *et al.*, 2004).

Tabela 15 – Teor de compostos nitrogenados e sulfurados totais no gasóleo, gasóleo tratado e o teor de enxofre total depois do HDS, (SANO *et al.*, 2004).

Óleo diesel	Antes HDS (mg/kg)			Depois HDS (mg/kg)
	N total	S total	S refratário	Enxofre total
Gasóleo	250	11340	1680	193
Gasóleo tratado	20	8700	860	8

Mikhail *et al.* (2002) estudaram um método alternativo para dessulfurização de uma fração de petróleo através da remoção de compostos sulfurados por adsorção. Os adsorventes selecionados foram: caolinita acidificada, bentonita acidificada, carvão, coque de petróleo e pó de forno de cimento. Como composto modelo de enxofre para avaliar a eficiência de adsorção destes adsorventes foi usado dimetil-dissulfeto.

A bentonita acidificada mostrou ser o melhor adsorvente estudado operando à temperatura de 30°C. A elevada eficiência da argila para a adsorção de enxofre pode ser atribuída à estrutura da bentonita por possuir sítios ácidos de Brønsted. Além disso, a superfície da argila, após o tratamento ácido, apresenta sítios ácidos fortes. O aumento de sítios ácidos perturba o equilíbrio de carga nas lamelas da argila bentonítica, criando tensões que geram novos sítios ativos para adsorção, que interagem mais favoravelmente com os compostos de enxofre.

Hernández e Yang (2003) estudaram a dessulfurização de combustíveis comerciais por complexação- π a temperatura e pressão ambientes usando zeólitas Cu(I)-Y em leito fixo, além de um leito de proteção de carvão ativado.

O preparo do adsorvente utilizou a técnica de troca iônica, a partir de uma zeólita Na-Y usando uma solução aquosa (0,5 M) de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ por 48 h. A ativação foi realizada a 450°C em He puro para promover a auto-redução das espécies de Cu^{2+} a Cu^+ , o que é desejável para a complexação- π [Cu(I)-Y].

O leito de proteção de carvão ativado serve não só para pré-adsorver compostos aromáticos, mas também os compostos sulfurados de elevado peso molecular, assim estendendo a capacidade da zeólita Cu(I)-Y para compostos sulfurados de baixo peso molecular.

Para uma carga de gasolina contendo 335 mg/kg de enxofre, a zeólita Cu(I)-Y produziu 14,7 mL de gasolina livre de enxofre/g de adsorvente. Ao usar carvão ativado como um leito de proteção (15% em massa do leito), 19,6 mL de gasolina livre de enxofre/g adsorvente combinado foi produzido, e para o óleo diesel, 34,3 mL de óleo diesel "livre de enxofre", ou seja, com teor de enxofre inferior a 10 mg/kg, foi produzido por 1 g de adsorvente combinado.

2.4. Conclusões do tópico

A revisão bibliográfica realizada permitiu conhecer uma série de aspectos importantes com relação aos compostos heterocíclicos presentes em correntes de óleo diesel. Assim, foi possível identificar os principais compostos heterocíclicos, especialmente nitrogenados e sulfurados, nas principais correntes utilizadas como carga em seu processo de produção (AGO – gasóleo atmosférico e LCO – gasóleo leve). Além disso, dentre estes compostos, identificou-se os que são mais difíceis de serem eliminados

nos processos de hidrotreamento e os compostos denominados refratários, dentre eles os dibenzotiofenos *di* e *tri* substituídos e os carbazóis *di* e *tri* substituídos. Pode-se também observar o impacto destes compostos heterocíclicos nas emissões de processos de refino, na inibição e auto-inibição causadas por estes compostos heterocíclicos nos processos de hidrorrefino, no envenenamento dos catalisadores e nas alterações da qualidade dos produtos finais dos processos.

Verificou-se o emprego de processos alternativos para a remoção destes compostos heterocíclicos de correntes de óleo diesel, processos como a extração por solvente e o processo adsortivo. Nestes processos foram empregados diversos solventes (MTBE, γ -butirolactona, N,N-dimetilformamida (DMF), etc.) e adsorventes (carvões ativados, aluminas ativadas, argilas, etc.) encontrando-se resultados satisfatórios em ambos os processos.

3. Materiais e métodos

3.1. Adsorventes

3.1.1. Argilas

Neste trabalho foram testadas argilas comerciais de dois fabricantes, Süd-Chemie e Engelhard. A seguir, apresentam-se as principais características desses adsorventes fornecidas pelos respectivos fabricantes.

3.1.1.1. Tonsil

Neste trabalho, foram utilizadas argilas comerciais cedidas pela empresa Süd-Chemie com o nome de Tonsil - “Tonsilikate”. São bentonitas modificadas provenientes da Alemanha, Indonésia, México, Peru e Brasil, comercializada no formato de grãos. Na Tabela 16, são apresentados dados do fornecedor sobre a argila Tonsil CO 626G (TCO 626G).

Tabela 16 - Características da argila TONSIL[®] conforme dados do fabricante.

TONSIL [®]	TCO 626G
Volume de poros (mg/L)	0,28
Tamanho de partícula	75% na faixa de 0,85 a 0,25 mm
Acidez livre (mg KOH/g)	2,5
Acidez total (mg KOH/g)	11,8
Aplicação	Remoção de olefinas, nitrogenados em benzeno e xilenos

3.1.1.2. Engelhard

A argila ácida F-24, foi adquirida junto à empresa Engelhard e também foi utilizada neste trabalho. Segundo dados do fabricante, esta bentonita, comercializada na forma de grânulos de diâmetro equivalente 0,66 mm, têm sua composição apresentada na Tabela 17 e é utilizada para remover cataliticamente olefinas na produção de benzeno, tolueno e xileno.

Apresenta-se numa coloração entre o cinza e o branco. Sua densidade é de 2,0, sua porosidade é de 38% em volume e seu pH é de 3,5 (acidez livre)

Tabela 17 - Características da argila Grade F-24 conforme dados do fabricante.

Ingrediente	Composição (% em massa)
Aluminossilicato	97
Sílica, cristalina (quartzo).	1 - 3

3.1.2. Alumina CCI

A alumina utilizada neste trabalho foi fabricada pela Süd-Chemie e recebe a denominação de alumina CCI. Trata-se de uma alumina de alta área específica (γ -alumina), fornecida na forma de extrudados.

3.1.3. Sílica-alumina

A Sasol dispõe de um amplo conjunto de sílicas-aluminas, conforme apresentado na Tabela 18. Para a realização deste trabalho, considerando a importância da acidez do adsorvente, foi selecionada a Siral 40 que, pelos resultados de Berteau *et al.* (1991), é a que apresenta o maior número de sítios ácidos, conforme discutido no item.2.3.2 1.

3.1.4. Zeólita

Foi utilizada uma zeólita Y ultraestável (USY) cedida pelo CENPES-PETROBRAS.

Tabela 18 – Características das sílicas-aluminas SIRAL produzidas pela SASOL (fase alumina: boemita) [Sasol, site internet]

Propriedades físico-químicas típicas		SIRAL 1	SIRAL 5	SIRAL 10	SIRAL 20	SIRAL 28M	SIRAL 30	SIRAL 40
Loose bulk density	[kg/m ³]	600 - 800	450 - 650	400 - 600	300 - 500	250 - 450	250 - 450	250 - 450
Tamanho de partícula (d ₅₀)	[mm]	50	50	50	50	50	50	50
Área superficial BET após ativação a 550 °C por 3 h	[m ² /g]	280	370	400	420	470	470	500
Volume de poros após ativação a 550 °C por 3 h	[mL/g]	0,5	0,7	0,75	0,75	1,4	0,8	0,9
Composição		SIRAL 1	SIRAL 5	SIRAL 10	SIRAL 20	SIRAL 28M	SIRAL 30	SIRAL 40
Al ₂ O ₃ + SiO ₂	[%]	75	75	75	75	75	75	75
LOI	[%]	25	25	25	25	25	25	25
Al ₂ O ₃ : SiO ₂	[%]	99 :1	95 :5	90 :10	80 :20	72 :28	70 :30	60 :40
C	[%]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fe ₂ O ₃	[%]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Na ₂ O	[%]	0,002	0,005	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01

3.2. Óleo diesel modelo

Com base na revisão bibliográfica realizada, observou-se a interferência de compostos nitrogenados e sulfurados nos processos de HDS e HDN e a auto-inibição destes compostos nos seus processos de hidrorrefino. Segundo Zeuthen *et al.* (2001), os carbazóis são os compostos orgânicos nitrogenados não básicos mais resistentes ao HDN (mais refratários) e os compostos sulfurados menos reativos são os dibenzotiofenos dimetil alquilados (por exemplo 4,6-dimetil-dibenzotiofeno). Laredo *et al.* (2001) em seus estudos observaram que os compostos nitrogenados não básicos (indol e carbazol) representam cerca de 70% da carga de gasóleo atmosférico (uma das principais correntes componente do óleo diesel), e os 30% remanescente sendo compostos básicos (quinolina). Hua *et al.* (2003) observaram que boa parte dos compostos sulfurados presentes em cargas do processo de obtenção de óleo diesel, pertencem aos grupos dos benzotiofenos e dos dibenzotiofenos.

Esses aspectos associados à disponibilidade desses compostos modelo, definiram para este estudo o uso dos seguintes compostos: quinolina, carbazol e benzotiofeno (Figura 32).

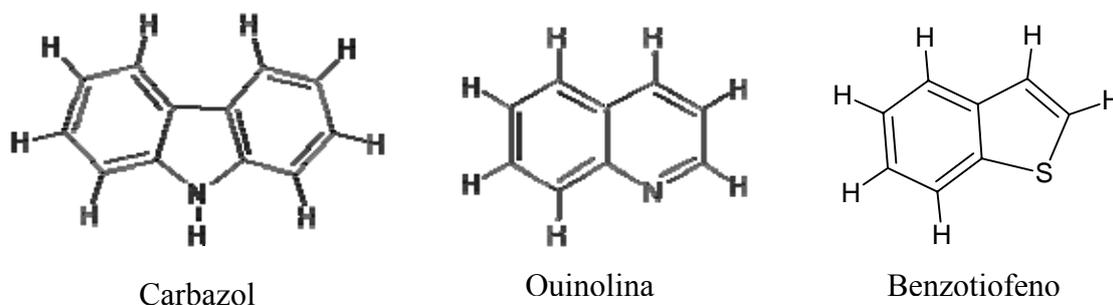


Figura 32 – Moléculas modelo

Com o uso do programa gratuito ChemSketch da ACD Labs, foi possível ter uma previsão da maior distância interatômica nas duas direções das moléculas modelo. Estas distâncias são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 – Distâncias interatômicas nas moléculas modelo

Moléculas	Distâncias (Å)	
	Horizontal	Vertical
Carbazol	8,85	5,34
Quinolina	7,15	4,83
Benzotiofeno	6,85	4,86

Os dados dos reagentes utilizados e das soluções preparadas são apresentados nas Tabelas 20 e 21, respectivamente.

Tabela 20 – Dados dos reagentes

Reagente	Origem	Pureza
1-Benzotiofeno	Fluka Chemie GmbH	95% (GC)
Carbazol	Fluka Chemie GmbH	96% (GC)
n-Hexadecano	Vetec Química Fina LTDA	99% (GC)
Quinolina	Sigma-Aldrich	98% (GC)
Xileno	Carlo Erba	Comercial
Óleo Diesel	REDUC, unidade 2700	-

Tabela 21 – Soluções modelo preparadas

Solução modelo	Teor N ou S (mg/kg)	Solvente	Proporção n-C ₁₆ :Xileno
Carbazol	100	n-C ₁₆ e Xileno	4 : 1
Quinolina	500	n-C ₁₆	
Quinolina + Carbazol	500 + 100	n-C ₁₆ e Xileno	4 : 1
Carbazol + Quinolina + Benzotiofeno	100 + 600 + 600	n-C ₁₆ e Xileno	4 : 1

Os teores de nitrogenados e sulfurados foram definidos com base na literatura e pelas limitações de solubilidade dos compostos. A quinolina e o benzotiofeno são muito solúveis em n-hexadecano (nC_{16}), enquanto o carbazol é pouco solúvel. Dessa forma, foi necessária a adição de um outro solvente de maior polaridade, como o xileno, para a solubilização deste em uma quantidade aceitável para a realização do trabalho. Foi considerada a pureza dos reagentes fornecida pelo fabricante no cálculo dos teores de enxofre e nitrogênio.

3.3. Metodologia: Caracterização do adsorvente

3.3.1. Análise Química por Fluorescência de Raios X

As análises de FRX foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), e na determinação dos elementos foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) Philips PW 2400 com alvo de ródio (Rh) e software SuperQ/Quantitative PW2450 Version 2.1D (Philips). As amostras foram fundidas com tetraborato de lítio, diluição 1:5 e os resultados foram obtidos através do método da varredura semi-quantitativa

3.3.2. Caracterização Estrutural por Difração de Raios X

Para determinar as fases cristalinas presentes nos adsorventes, foi utilizada a análise por difração de raios X (DRX). As análises de DRX foram realizadas no CENPES-PETROBRAS. Os difratogramas de raios X das amostras, obtidos pelo método do pó (amostras secas a $120^{\circ}/12h$) foram obtidos em equipamento PHILIPS PW-1710, com anodo de Cu e monocristal de grafite. As medidas foram realizadas na radiação K α do Cu, voltagem de 40 KV, corrente de 20 mA, faixa de 2 a 70° e velocidade de varredura de $4^{\circ}/min$. A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com dados da literatura.

3.3.3. Caracterização Textural

As análises de caracterização textural foram realizadas no CENPES-PETROBRAS. A caracterização textural dos adsorventes incluiu a determinação da área específica, da área de microporos, do volume e do diâmetro médio de poros (método BJH).

Esses parâmetros foram determinados por adsorção-dessorção de nitrogênio à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), em um equipamento ASAP 2400 da Micromeritics. As amostras foram submetidas à degasagem sob vácuo (50 mtorr) a temperatura de 300°C por uma hora. A área específica foi calculada utilizando-se o formalismo desenvolvido por Brunnauer, Emmet e Teller (BET).

3.3.4. Caracterização da Acidez

3.3.4.1. Dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)

Os experimentos de TPD-NH₃ foram realizados na Universidade do Estado do Rio de Janeiro, na unidade apresentada na Figura 33. Foi utilizada uma massa aproximada de 200 mg de adsorvente em uma granulometria definida, -20+30 mesh. O pré-tratamento do adsorvente consistiu em aquecê-lo a 500 °C por uma hora, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com fluxo constante de hélio a, aproximadamente, 30mL/min. Feito o pré-tratamento, iniciou-se a adsorção de amônia com a passagem de uma mistura contendo 2,91% de amônia em hélio à temperatura constante de 150 °C, com fluxo de 30 mL/min. Após o adsorvente estar saturado, foi realizada uma dessorção à mesma temperatura, com o uso de uma vazão de hélio de 30 mL/min. Este processo adsorção-dessorção foi realizado duas vezes, tendo por objetivo remover a amônia fisissorvida. Após a segunda dessorção, se programava uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C com fluxo de hélio a 30 mL/min, iniciando-se então a dessorção a temperatura programada de amônia.



Figura 33 – Vistas frontal e lateral direita da unidade de TPD-NH₃

A quantificação dos sítios ácidos foi feita pela diferença das áreas das duas adsorções, quantificado-se os sítios ácidos adsorvidos por fisissorção e por quimissorção.

3.3.4.2. Espectroscopia no infravermelho (IV) de piridina adsorvida

As amostras, previamente calcinadas a 480°C e moídas até granulometria igual ou inferior a 0,044 mm (325 mesh), foram prensadas em forma de pastilhas auto-suportadas, com massa entre 10 e 15 mg e diâmetro de 14 mm. As pastilhas foram tratadas em fluxo de oxigênio à vazão aproximada de 70 mL/min e à temperatura de 450°C por uma hora para calcinação de carbonatos e demais impurezas provenientes do processamento da amostra. A seguir, as pastilhas foram ativadas a 450°C, em vácuo por quatro horas. O vácuo final deve ser da ordem de 10⁻⁶mbar. Em seguida, as pastilhas foram resfriadas à temperatura ambiente para a leitura dos espectros de IV relativos às amostras pré-tratamento.

Efetuiu-se a adsorção de piridina a partir de dosagens de 0,55 Torr direcionadas a cada pastilha. Concluída esta etapa, elevou-se a temperatura à 150°C para a dessorção de piridina fisissorvida na amostra, condição mantida por duas horas. Em seguida, realizou-se nova etapa de vácuo (10⁻⁶ mbar). Por fim, à temperatura ambiente, coletou-se os espectros referentes à piridina adsorvida pelas amostras.

A coleta dos espectros foram realizadas no CENPES-PETROBRAS, em um espectrômetro FT-IR Nicolet, modelo Magna 760. As janelas utilizadas são de fluoreto de cálcio e os espectros são coletados com resolução de 4 cm^{-1} e varredura de 128 *scans*.

Os valores de área das bandas foram determinados utilizando-se o programa OMNIC desenvolvido pela Nicolet. Para efetuar a quantificação, todos os espectros foram normalizados para a massa de 10 mg de amostra.

3.4. Metodologia: Caracterização das Misturas Padrão por Cromatografia Gasosa

3.4.1. Determinação de quinolina, carbazol e benzotiofeno

Para determinar a concentração de cada componente da mistura, antes e após o teste de adsorção, foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (DIC).

O uso de um método não referenciado mostrou-se necessário uma vez que a análise de nitrogênios totais não permite observar a seletividade dos adsorventes quando temos diferentes compostos nitrogenados numa mesma amostra. Para evitar que diferentes técnicas interferissem na comparação dos resultados, optou-se por usar a cromatografia na maioria dos experimentos, mesmo quando havia apenas um dos nitrogenados em solução. Em apenas alguns testes iniciais, destacado no procedimento experimental, foi utilizada a análise de nitrogênios totais (ASTM D4629-91), quando foi utilizado um analisador da marca ANTEK.

3.4.1.1. Condições de realização das análises de misturas envolvendo quinolina e carbazol

Para determinação da mistura quinolina e carbazol foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas:

Coluna: HP-5 (30,0 m x 0,32 mm x 0,25 μm)

Gás de Arraste: Hélio

Temperatura do Injetor: 290 °C

Volume Injetado: 1 μL

Taxa de divisão: 1:50

Vazão do gás de arraste: 2,0mL/min

Rampa de Temp.: Temp. Inicial: 100 °C (mantém por 30 s.);
Taxa de aquecimento de 8 °C/min até 220 °C.

Temperatura do Detector: 300 °C

Vazão de H₂: 30 mL/min

Vazão de N₂: *Make-up*

Vazão de Ar Sintético: 400 mL/min

Os tempos de retenção dos compostos sob estas condições cromatográficas, fornecidos pelo equipamento são: quinolina: 5,26 minutos; carbazol: 13,23 minutos.

Para determinar o limite de quantificação dos compostos heterocíclicos nas soluções modelo, foram realizadas diluições sucessivas com análise por cromatografia. No momento que a razão sinal/ruído era igual a 3, tinha-se o limite de detecção do composto heterocíclico. O limite de quantificação (LQ) adotado foi o de três vezes o limite de detecção do composto modelo. Para o carbazol o LQ do método é de 0,1 mg/kg de nitrogênio e apresenta linearidade na faixa de concentração de 0,1 a 35,0 mg/kg de nitrogênio. As curvas de calibração utilizadas apresentaram coeficientes de correlação entre 0,9996 e 1. Para a quinolina o LQ do método é de 0,1 mg/kg de nitrogênio e apresenta linearidade na faixa de concentração de 0,1 a 100 mg/kg de nitrogênio. As curvas de calibração utilizadas apresentaram coeficientes de correlação entre 0,9992 e 0,9999.

3.4.1.2. Condições de realização das análises de misturas envolvendo benzotiofeno, quinolina e carbazol.

Para determinação da mistura benzotiofeno, quinolina e carbazol foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas:

Coluna: DB-17 (60,0m x 250 um x 0,25 um)

Gás de Arraste: Hélio

Temperatura do Injetor: 290 °C

Volume Injetado: 1µL

Taxa de divisão: 1:50

Vazão do gás de arraste: 2,0mL/min

Rampa de Temp.: Temp. Inicial: 60 °C (mantém por 1 min);

Taxa de aquecimento de 4 °C/min até 240 °C.

Temperatura do Detector: 300 °C

Vazão de H₂: 30 mL/min

Vazão de N₂: *Make-up*

Vazão de Ar Sintético: 400 mL/min

Os tempos de retenção dos compostos sob estas condições cromatográficas são: benzotiofeno: 22,61 minutos; carbazol: 21,72 minutos; quinolina: 24,78 minutos.

Para o benzotiofeno o LQ do método é de 1,0 mg/kg de enxofre e apresenta linearidade na faixa de concentração de 1,0 a 300 mg/kg de enxofre. As curvas de calibração utilizadas apresentaram coeficientes de correlação entre 0,9993 e 0,9996. Para o carbazol e para a quinolina os limites de quantificação são os mesmos utilizados anteriormente.

3.5. Metodologia: Caracterização do óleo diesel real por combustão oxidativa e detecção por quimiluminescência (ANTEK)

As análises das cargas reais de óleo diesel foram realizadas no Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica (LETPP), na UERJ. Para as análises foi utilizado um método referenciado, ASTM D4629-91, em um analisador de nitrogênio e enxofre totais da marca ANTEK, modelo 9000NS, com desvio padrão (RSD) máximo das análises de 2,0%.

3.6. Metodologia: Experimentos de Adsorção

3.6.1. Estudos Preliminares

Os estudos cinéticos e os estudos das isoterms de adsorção de compostos nitrogenados foram realizados em um banho Dubnoff termostaticado com agitação orbital (Figura 34), devidamente calibrado. Com relação à granulometria, para adsorventes estudados, menos para a zeólita USY (que se encontrava na forma de pó), os adsorventes foram moídos e peneirados com uso de peneiras de granulometria mesh 20 ($d = 0,841$ mm) e mesh 30 ($d = 0,594$ mm), separando a alíquota -20+30 para a realização destes experimentos.



Figura 34 – Banho termostatizado (vista frontal)

3.6.1.1. Seleção da Agitação

Após a realização de uma avaliação técnica do banho, onde foi observada uma variação máxima de temperatura de $\pm 0,6$ °C para as temperaturas de estudo de 40 e 70 °C, tiveram início os testes visando a escolha da agitação mínima do banho onde seriam eliminados os efeitos difusionais externos do sistema. Neste estudo, foi utilizada uma solução contendo um teor elevado de quinolina em n-hexadecano (870 mg/kg) e, como adsorvente a argila TCO 626G. As análises nesses experimentos preliminares foram feitas em um analisador total de nitrogênio e enxofre (ANTEK 9000NS). Foram escolhidas as velocidades 3, 5 e 7 indicadas no botão seletor, equivalentes a 90, 155 e 220 ciclos por minuto. Com base em experimentos prévios (SILVA JUNIOR et al., 2004), os tempos selecionados para a retirada das amostras foram 5, 10, 20, 50, 90 e 120 minutos. A Figura 35 apresenta a influência da agitação no estudo cinético. Nota-se que, a partir da agitação 5 não se observou mais a influência do nível de agitação nos resultados do experimento cinético. A partir desses resultados definiu-se a agitação de 155 ciclos por minuto, como padrão nos estudos de adsorção.

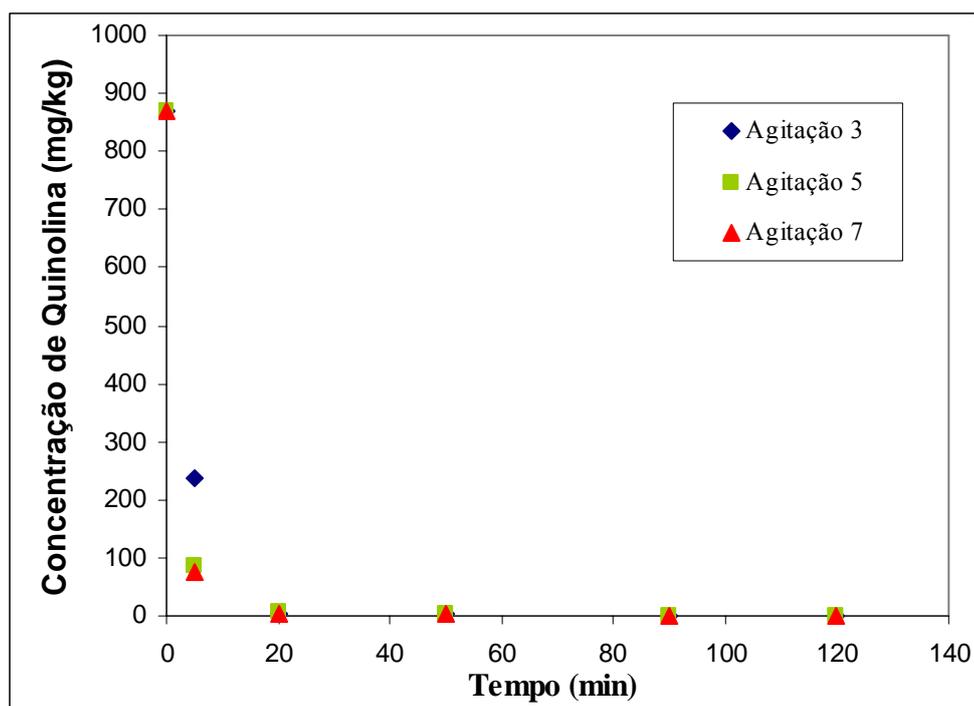


Figura 35 – Estudo da agitação do banho termostatzado

3.6.1.2. Seleção da Temperatura

O efeito da temperatura na remoção de nitrogenados foi verificado anteriormente usando uma corrente de óleo diesel e a argila TCO 626G como adsorvente (SILVA JUNIOR et al., 2005a). Isotermas de adsorção obtidas para as temperaturas 40 e 70°C mostraram um aumento da eficiência de remoção a 70°C. Tendo em conta que a adsorção é um processo exotérmico e, portanto, favorecido a baixas temperaturas, realizou-se um novo experimento onde a temperatura do banho era variada de 40 para 70 e retornava a 40°C. Os resultados mostraram que elevando-se a temperatura para 70°C e depois retornando a 40°C, os resultados foram diferentes e indicaram que a 40°C a adsorção era mais efetiva. Uma possível explicação para esse fenômeno, foi atribuída à diminuição da viscosidade do óleo diesel modelo a 70 °C. Assim, quando se elevou a temperatura para 70°C a adsorção foi maior pois com o aumento da fluidez do óleo diesel modelo, ele conseguiu permear mais o adsorvente eliminando o ar retido nos poros. Quando se retornou a 40°C, apesar da maior viscosidade da solução, os poros estavam desbloqueados e permitiram o acesso da mesma, melhorando ainda mais a remoção dos compostos nitrogenados.

De forma a confirmar o observado para a argila, optou-se por testar, neste caso, a zeólita USY.

Nesse estudo foram colocados três erlenmeyers contendo 10 mL da solução mãe de 475 mg/kg de quinolina no banho termostaticado com a temperatura estabilizada em 40°C. Após atingirem o equilíbrio térmico, adicionou-se a massa de 0,0250 g de zeólita USY em cada frasco e iniciou-se a cronometragem. Ao final de duas horas foi retirado um dos erlenmeyers, cujo conteúdo foi filtrado e o líquido guardado para análise. No término das primeiras duas horas, o valor de referência do banho foi elevado para 70°C, esperou-se a temperatura do banho estabilizar neste valor e foi iniciada outra cronometragem de 2 h. Ao final destas duas horas foi retirado um segundo erlenmeyer, cujo conteúdo foi filtrado e o líquido guardado para análise. Após esse procedimento, o valor de referência do banho foi reduzido para 40°C, esperou-se a temperatura do banho estabilizar neste valor e foi iniciada outra cronometragem de 2 h. Ao final destas duas horas foi retirado o último erlenmeyer, cujo conteúdo foi filtrado e o líquido guardado para análise. Na Tabela 22 são apresentados os resultados destas análises, realizadas por GC-FID.

Tabela 22 - Estudo da influência de temperatura de adsorção em zeólita USY, após 2 h com agitação orbital de 155 ciclos por minuto.

Solução (quinolina em nC ₁₆)	Concentração de nitrogênio (mg/kg)
Inicial	474
40°C.1	386
70°C	324
40°C.2	307

Pelos resultados, confirmou-se que com o aumento da temperatura, houve uma melhora na remoção de quinolina, provavelmente

3.6.2. Estudos Cinéticos

Antes da execução de um experimento cinético, realizou-se um pré-tratamento do adsorvente escolhido em estufa por um período de uma hora a 150 °C, visando remover água fisissorvida. A realização dos experimentos inclui a disposição de seis frascos (um para cada tempo de análise) no banho, aguardando-se a estabilização térmica do mesmo. Com todo o sistema na mesma temperatura, adicionava-se, com o auxílio de um funil de teflon, dois gramas de adsorvente em cada erlenmeyer na ordem inversa de retirada na amostragem (primeiro 120 min, depois 90 min e assim por diante), de modo a se ter uma menor influência desse procedimento nos tempos de retirada mais baixos. Após adição dos dois gramas de adsorvente no último frasco, iniciava-se a agitação e a cronometragem do tempo. Quando se atingia o tempo de retirada de cada erlenmeyer, a agitação era suspensa e reiniciada em seguida. O conteúdo de cada erlenmeyer era vertido no funil de Buchner para filtração. O filtrado era armazenado em frasco âmbar com tampa, etiquetado adequadamente e enviado para análise cromatográfica.

3.6.3. Obtenção das Isotermas de Adsorção

Para as isotermas de adsorção realizadas a 40°C, foram utilizadas entre 4 e 6 massas de adsorventes diferentes para o mesmo tempo de equilíbrio, 2 h. As massas usadas foram: 0,0250; 0,0500; 0,1300; 0,2500; 0,5000; 1,0000 e 2,0000 g. O procedimento experimental foi o mesmo utilizado na obtenção das curvas cinéticas, ou seja, usou-se o mesmo banho e as mesmas condições de temperatura e agitação. A solução contendo o composto heterocíclico individual foi a mesma para todos os ensaios, variando-se apenas as massas do adsorvente. O tempo dos experimentos foi selecionado nos experimentos de estudos cinéticos, que garantiram a ocorrência de equilíbrio após as 2 h de teste. Após esse tempo as misturas eram filtradas e o líquido coletado era enviado para análise cromatográfica.

3.7. Tratamento dos Dados

3.7.1. Dados resultantes do Estudo Cinético e das Isotermas de Adsorção

Para a modelagem da cinética foram utilizadas as equações 2 e 3 para calcular as concentrações experimentais no líquido e no sólido, respectivamente.

$$C = \frac{x_{ppm} \rho_{Amostra}}{1000} \quad (2)$$

$$q = \frac{(C_0 - C)R}{\rho_{Amostra}} \quad (3)$$

onde q é a concentração de heteroátomos no adsorvente (mg/g), C_0 é a concentração inicial da solução modelo (mg/mL), C é a concentração de nitrogenados na solução modelo (mg/mL), R é a razão entre a massa da solução modelo e a massa de adsorvente, $\rho_{Amostra}$ é a massa especificada solução modelo e $x_{mg/kg}$ é a concentração de nitrogenados na solução modelo medida, em mg/kg.

O modelo criado foi baseado na transferência de massa da fase bulk (solução modelo) para o sólido (SILVA JUNIOR *et al.*, 2005b). Neste trabalho, os autores desenvolveram duas equações diferenciais de balanço de massa dos heteroátomos, uma para o sólido, outra para a solução modelo. A equação 4 mostra o balanço de massa para a fase líquida:

$$\frac{dm_{N,O}}{dt} = -Ak_C(C - C_E) \quad (4)$$

onde $m_{N,O}$ é a massa de heteroátomos na solução modelo (g), A é área superficial do adsorvente (m^2), k_C é o coeficiente de transporte e C e C_E são as concentrações dos heteroátomos (g/L) na fase bulk, próximo à superfície do adsorvente, no tempo t e no equilíbrio, respectivamente.

A área superficial pode ser substituída pelo produto entre a área específica (a_{esp} em m^2/g) e a massa do adsorvente (m_{ADS} em g):

$$\frac{dm_{N,O}}{dt} = -a_{esp} m_{ADS} k_C (C - C_E) \quad (5)$$

Dividindo-se a equação pelo volume da amostra ($V_{Amostra}$, em mL), obtém-se:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{a_{esp} m_{ADS} k_C}{V_{Amostra}} (C - C_E) \quad (6)$$

Substituindo-se $V_{Amostra}$ por $\frac{m_O}{\rho_{Amostra}}$ e R , chega-se a equação final do balanço no

líquido:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{a_{esp} \rho_{Amostra} k_C}{R} (C - C_E) \quad (7)$$

A equação 8 mostra o balanço de massa para a fase sólida:

$$\frac{dm_{N,A}}{dt} = Ak_C (C - C_E) \quad (8)$$

onde $m_{N,A}$ é a massa decompostos heteoatômicos no adsorvente.

Substituindo A por $a_{esp} \cdot m_{ADS}$ e dividindo a equação por m_{ADS} , obtém-se a forma final da equação do balanço no sólido:

$$\frac{dq}{dt} = a_{esp} k_C (C - C_E) \quad (9)$$

onde q é a concentração do soluto no adsorvente (g/kg).

A concentração de equilíbrio (C_E) é calculada pela solução dos sistemas formados pela equação do balanço de massa (Eq. 3) e pela equação da isoterma mais adequada para cada sistema. Assim, para o sistema Langmuir é usada a equação 10 e para o sistema Freundlich é usada a equação 11.

$$R = \frac{q_s \rho_{Amostra} K C_E}{(C_0 - C_E)(1 + K C_E)} \quad (10)$$

$$R = \frac{\rho_{Amostra} K C_E^n}{(C_0 - C_E)} \quad (11)$$

Para facilitar o cálculo de C_E , no programa Microsoft Excel™ foi usada a ferramenta ATINGIR META para R , estimando C_E .

A ferramenta **Atingir Meta** faz parte do conjunto de comandos chamados de ferramentas de análise hipotética, que nada mais é que um processo de alteração dos valores em células para saber como essas alterações afetam o resultado de fórmulas na planilha. Quando se conhece o resultado desejado de uma fórmula, mas não se conhece o valor de entrada que a fórmula precisa para determinar o resultado, pode-se usar este recurso que está disponível através do clique, em **Atingir Meta**, no menu Ferramentas do programa Excel. Este método é utilizado para encontrar um valor específico para uma célula ajustando o valor de outra. Quando a meta é atingida, o programa Microsoft Excel varia o valor em uma célula específica até que uma fórmula dependente daquela célula retorne o resultado desejado.

Para a modelagem no Excel, foi feita uma integração numérica das duas equações de balanço de massa e o coeficiente de transporte foi estimado pelo método dos mínimos quadrados, resultando na função objetivo (FO):

$$FO = \sum_{i=1}^n (C_{exp_i} - C_{calc_i})^2 + \sum_{i=1}^n (q_{exp_i} - q_{calc_i})^2 \quad (12)$$

onde C_{exp} e q_{exp} são dados experimentais, calculados pelas equações 2 e 3, respectivamente, C_{calc} e q_{calc} foram calculados pela integração numérica das equações 7 e 9, respectivamente.

Aplicando a integração numérica à equação 7, obtemos:

$$\frac{C_{t+\Delta t} - C_t}{t + \Delta t - t} = -\frac{a_{esp} \rho_{Amostra} k_C}{R} (C_t - C_E) \quad (13)$$

Rearranjando fica:

$$C_{t+\Delta t} = C_t - \frac{a_{esp} \rho_{Amostra} k_C}{R} (C_t - C_E) \Delta t \quad (14)$$

Da mesma forma, para a equação 9, a forma final fica:

$$q_{t+\Delta t} = q_t + a_{esp} k_C (C - C_E) \Delta t \quad (15)$$

A função objetivo foi minimizada utilizando o módulo SOLVER do programa Microsoft Excel™ que usa o método de convergência de Newton.

3.7.2. Modelagem dos Dados de Equilíbrio

A modelagem dos dados de equilíbrio (isotermas de adsorção) foi feita segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, que serão apresentados a seguir.

3.7.2.1. Isoterma de Langmuir

O modelo mais simples das isotermas de adsorção é o modelo de Langmuir. A teoria de Langmuir assume que todas as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem uma reação química. Este modelo tem as seguintes considerações implícitas:

- ✘ Sistema ideal;
- ✘ Moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada;
- ✘ Cada sítio só acomoda uma única molécula;
- ✘ A energia da molécula adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, a interação entre as moléculas adsorvidas é desprezível.

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

$$q = q_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \quad (16)$$

onde q é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, q_{∞} é a saturação da superfície, C a concentração no fluido e K é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto. (CIOLA, 1981).

3.7.2.2. Isoterma 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:

$$q = KC^{1/n} \text{ ou } \log q = (1/n) \log C + \log K \quad (17)$$

sendo que q e C têm o mesmo significado já definido para a isoterma de Langmuir. K e n são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981). A expressão de Freundlich é empírica, mas tem encontrado considerável uso na prática industrial, particularmente em casos de adsorção de líquidos.

3.7.2.3. Isoterma de Temkin

Este modelo é uma tentativa de eliminar a suposição de equivalência energética proposta por Langmuir. O modelo de Temkin, apresentado abaixo, introduz as constantes α e β cujos valores dependem da entalpia de adsorção inicial e supõe uma diminuição linear da entalpia de adsorção com o grau de recobrimento do adsorvente.

$$q = \alpha \ln(\beta C) \quad (18)$$

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise Química por Fluorescência de Raios X

Os resultados de análise química dos adsorventes estudados por fluorescência de raios X são apresentados na Tabela 23. Observa-se que as argilas TCO 626G e F-24 apresentam praticamente os mesmos óxidos em teores relativamente próximos. A zeólita USY utilizada apresenta uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR químico) obtida pela análise de FRX de 3,2, além de um teor de sódio significativo. A sílica-alumina Siral 40 é constituída basicamente de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em uma razão de 0,67. A alumina CCI é constituída basicamente por óxido de alumínio (99%), com impurezas presentes em teores baixos. Esclarece-se que a zeólita USY usada foi submetida a apenas um tratamento ácido, o que justifica o teor significativo de sódio ainda presente.

Tabela 23 – Resultados da análise química por fluorescência de raios X (% em massa)

	Fe_2O_3	Mn_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Na_2O
Bentonita*	9,23	0,06	0,97	1,5	0,42	17,18	64,52	3,51	2,46
TCO 626G	2,34	0,05	0,29	2,04	0,72	16,09	72,08	6,08	0,29
F-24	1,47	0,1	0,24	1,03	0,22	16,31	74,85	5,57	<0,1
USY	-	-	0,02	-	0,02	22,7	72,7		4,65
Siral 40	-	-	0,02	-	-	61,2	38,9	-	<0,05
CCI	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	99,99	<0,01	<0,01	<0,05

* Bentonita inserida para comparação. Esclarece-se que não se trata da bentonita precursora às argilas comerciais utilizadas neste trabalho.

4.2. Caracterização Estrutural por Difração de Raios X

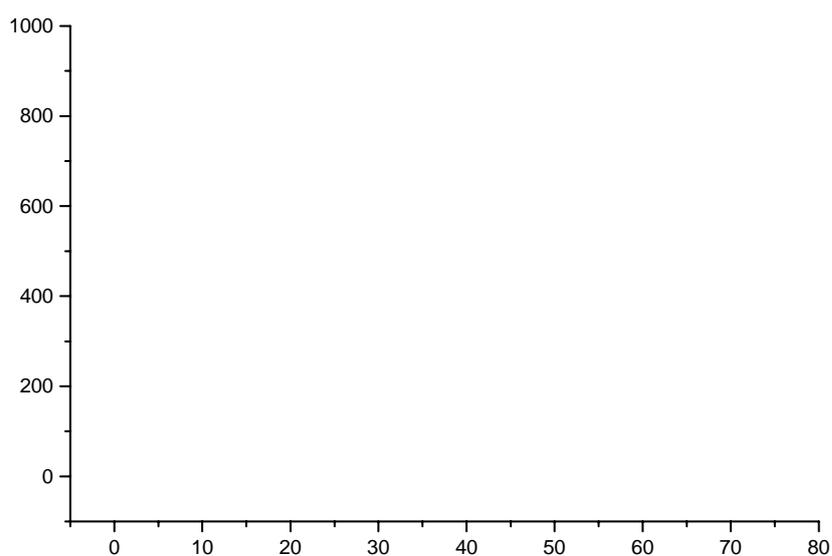
Os resultados de difração de raios X dos adsorventes estudados são apresentados nas Figuras 36 a 40.

As setas na Figura 36 indicam os picos característicos para a alumina (Al_2O_3). Picos equivalentes foram observados por Simionato & Assaf (2003).

Nas Figuras 37 e 38 estão os difratogramas das argilas comerciais. Nota-se que as argilas TCO 626G e a F-24 apresentam os principais picos de DRX de uma bentonita comercial. As setas indicadas pela letra E são referentes a picos de esmectita e pela letra Q são referentes ao quartzo. Desses componentes, a esmectita é classificada como o principal componente argiloso presente nas bentonitas (FOLLETO *et al.*, 2001). Vale ressaltar o fato de a argila acidificada TCO 626 apresentar uma maior intensidade do pico 001 do que a bentonita sem tratamento.

Na Figura 39, observa-se que a zeólita USY (a) apresenta os mesmos picos característicos de uma zeólita HY preparada em laboratório (b).

Na Figura 40 é apresentado o difratograma da Siral 40, mostrando se tratar de uma sílica-alumina praticamente amorfa.



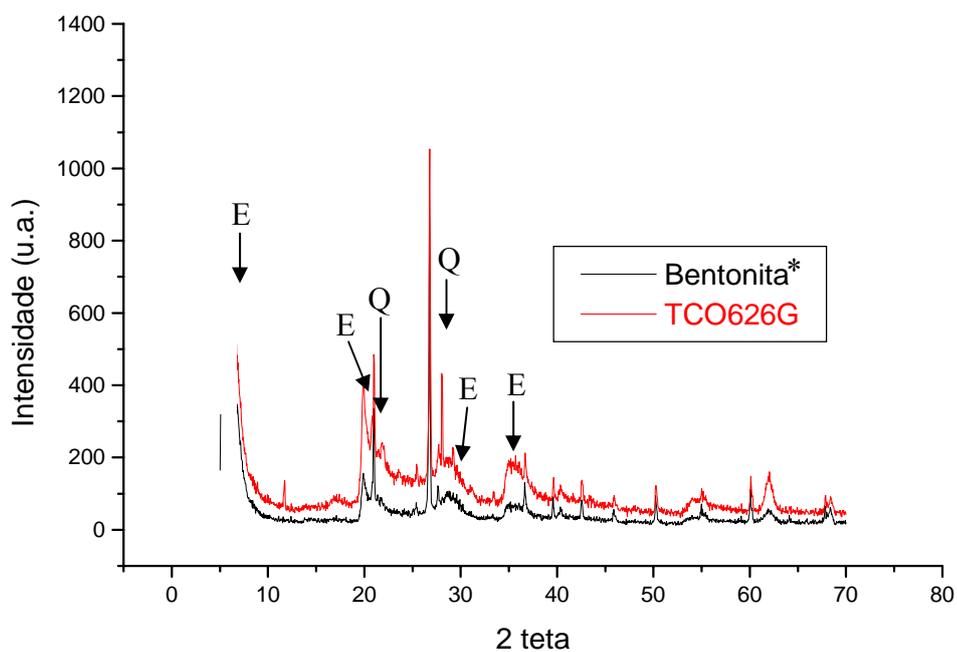


Figura 37– Difratoograma de raios X da argila TCO 626G (* Bentonita inserida para comparação.

Esclarece-se que não se trata da bentonita precursora às argilas comerciais utilizadas neste trabalho.)

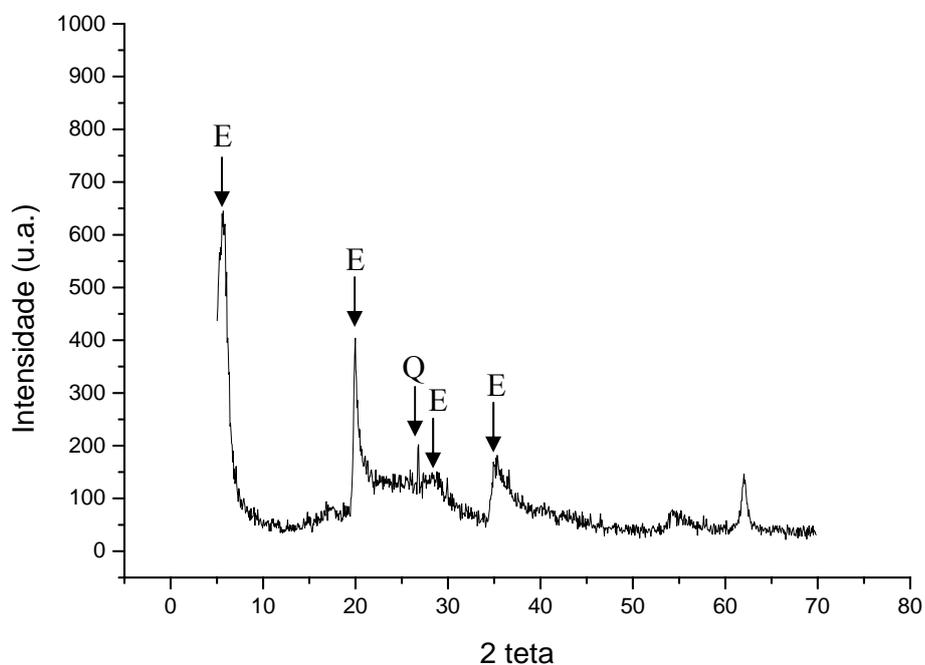
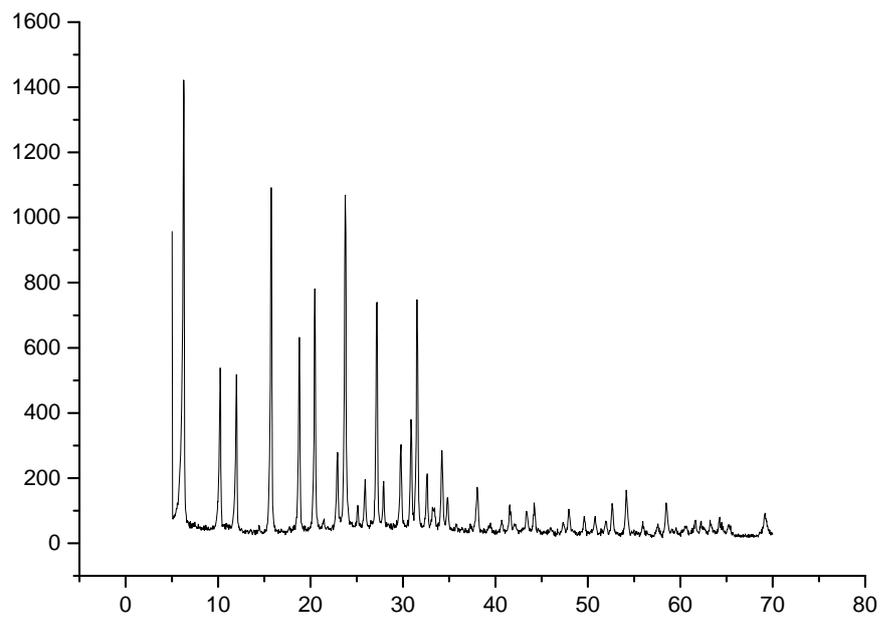
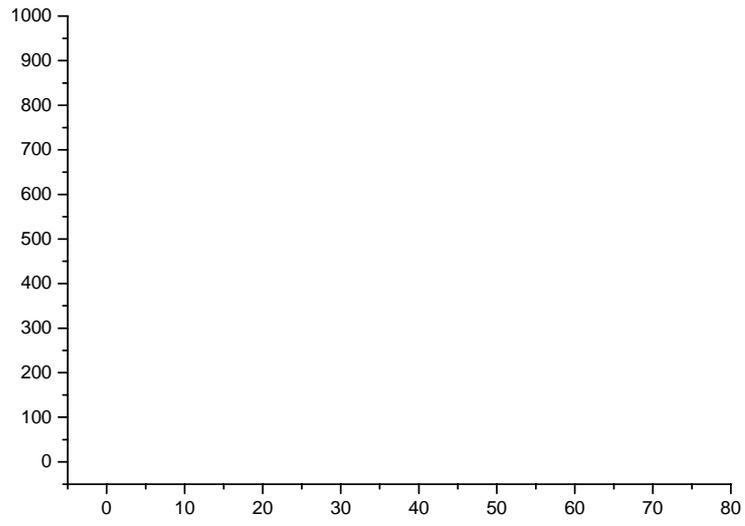


Figura 38 – Difratoograma de raios X da argila F-24 da Engelhard.





As argilas apresentaram os menores volumes de poros. A alumina apresentou o maior diâmetro e o maior volume de poros. Observa-se que nenhum dos adsorventes apresentou um diâmetro médio de poro menor do que a maior distância interatômica estimada para os compostos modelo (Tabela 19).

4.4. Caracterização da Acidez

4.4.1. Dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)

Pela técnica de TPD-NH₃ foi possível observar a força ácida de cada um dos adsorventes estudados, bem como o número de sítios ácidos presentes em cada amostra.

A Figura 41 apresenta as curvas de dessorção de amônia em função da temperatura.

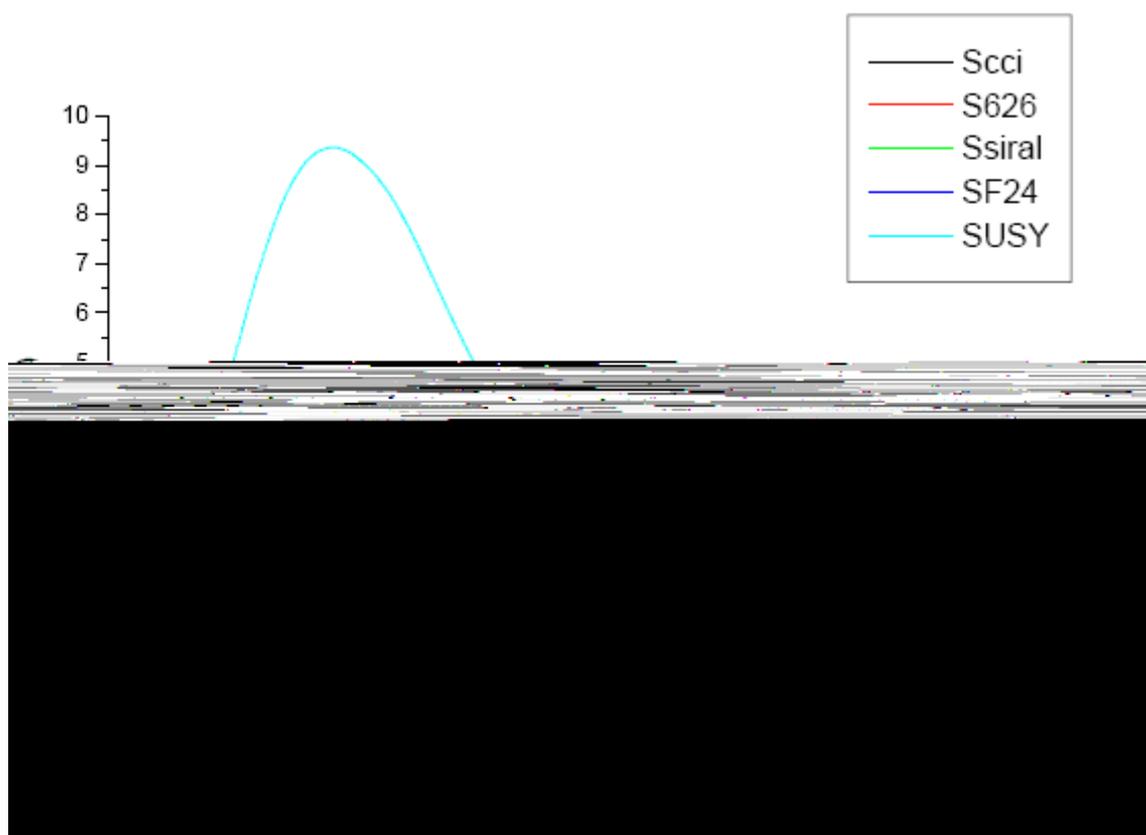


Figura 41 – Curvas de TPD-NH₃ dos adsorventes

Nota-se que a força ácida, definida pela posição de ponto máximo das curvas, praticamente não se altera com a mudança do adsorvente. As pequenas diferenças

observadas podem ser resultantes da intensidade do sinal que varia muito de amostra para amostra. De forma a se analisar esse aspecto com mais critério, optou-se por fazer a decomposição dos picos de dessorção usando o programa Origin 5.0™, como indicado nas Figuras 42 a 46.

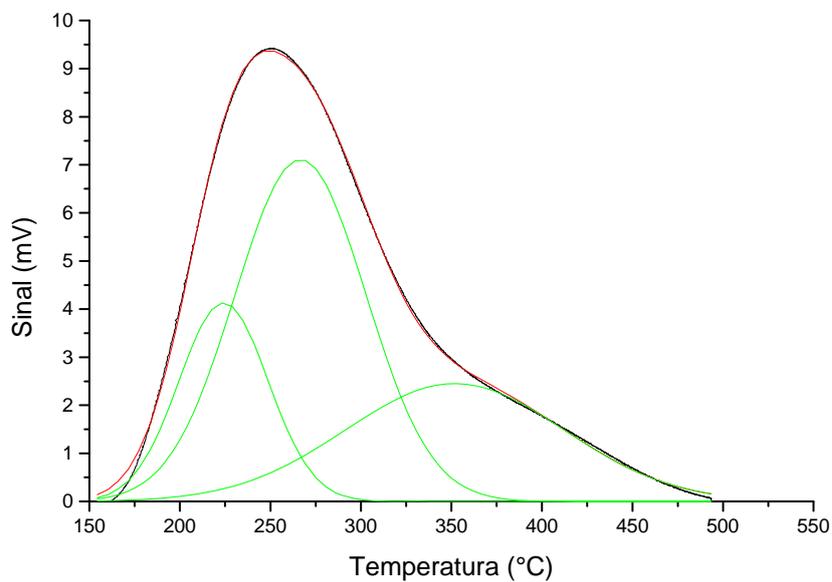


Figura 42 – Decomposição dos picos e TPD-NH₃ para a zeólita USY.

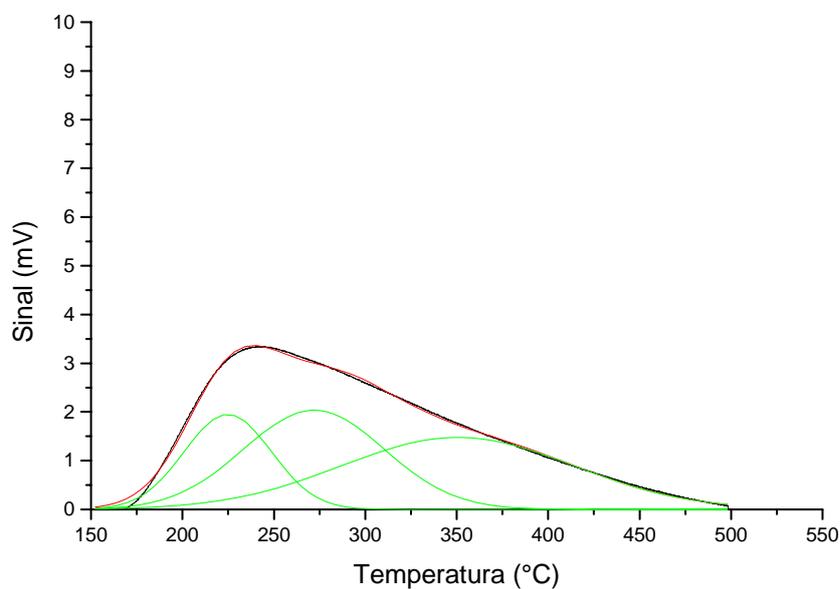


Figura 43 – Decomposição dos picos e TPD-NH₃ para a sílica-alumina Siral 40.

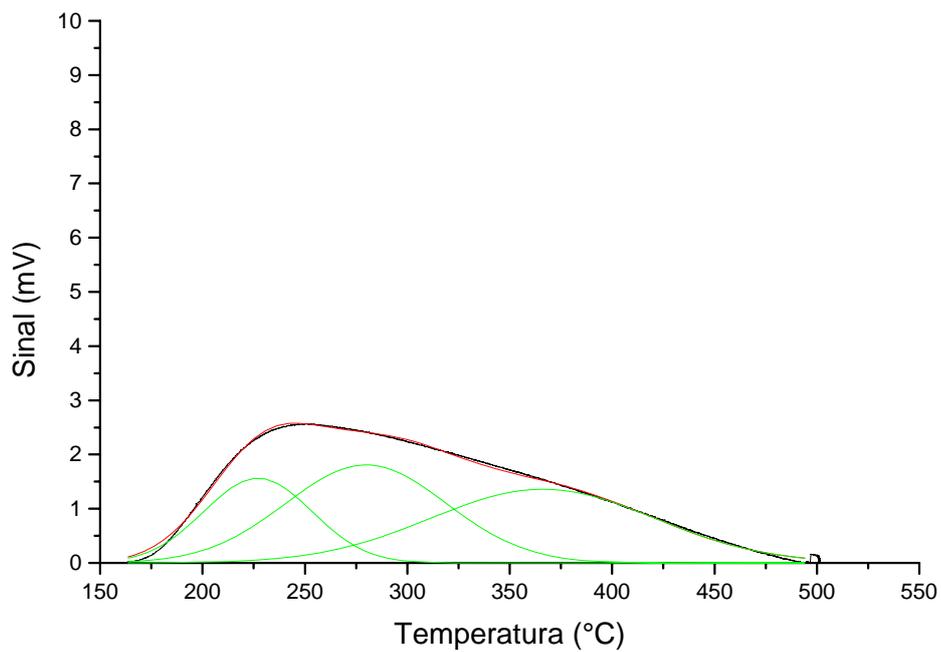


Figura 44 – Decomposição dos picos e TPD-NH₃ para a alumina CCI.

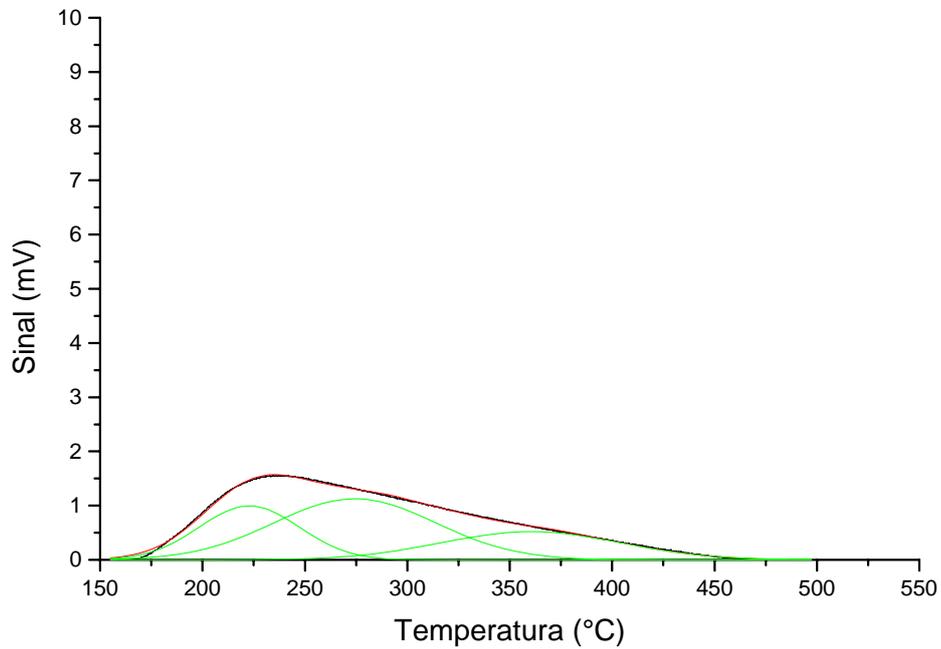


Figura 45 – Decomposição dos picos e TPD-NH₃ para a argila F-24.

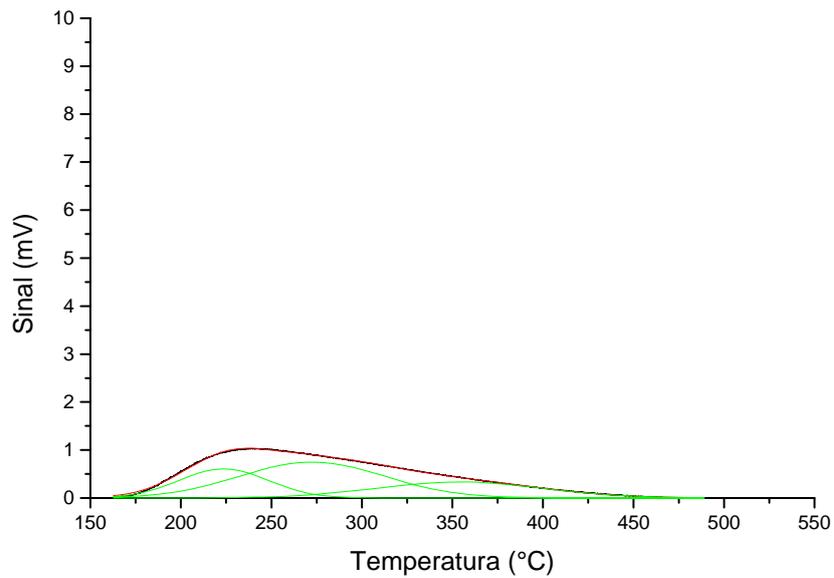


Figura 46 – Decomposição dos picos e TPD-NH₃ para a argila TCO 626G.

Foi possível separar os sítios ácidos em sítios fracos, sítios médios e sítios fortes. Observa-se que o primeiro pico de dessorção, os que saem em temperaturas mais baixas (sítios fracos) tiveram uma pequena variação, ficando entre 223 e 227 °C. Os picos intermediários saíram entre 265 e 280 °C (sítios médios) e os últimos picos saíram entre 350 e 366 °C (sítios fortes).

Na figura 47 é apresentada a quantificação desses sítios ácidos e na Tabela 25 está indicado o número total de sítios em $\mu\text{mol/g}$ e $\mu\text{mol/m}^2$.

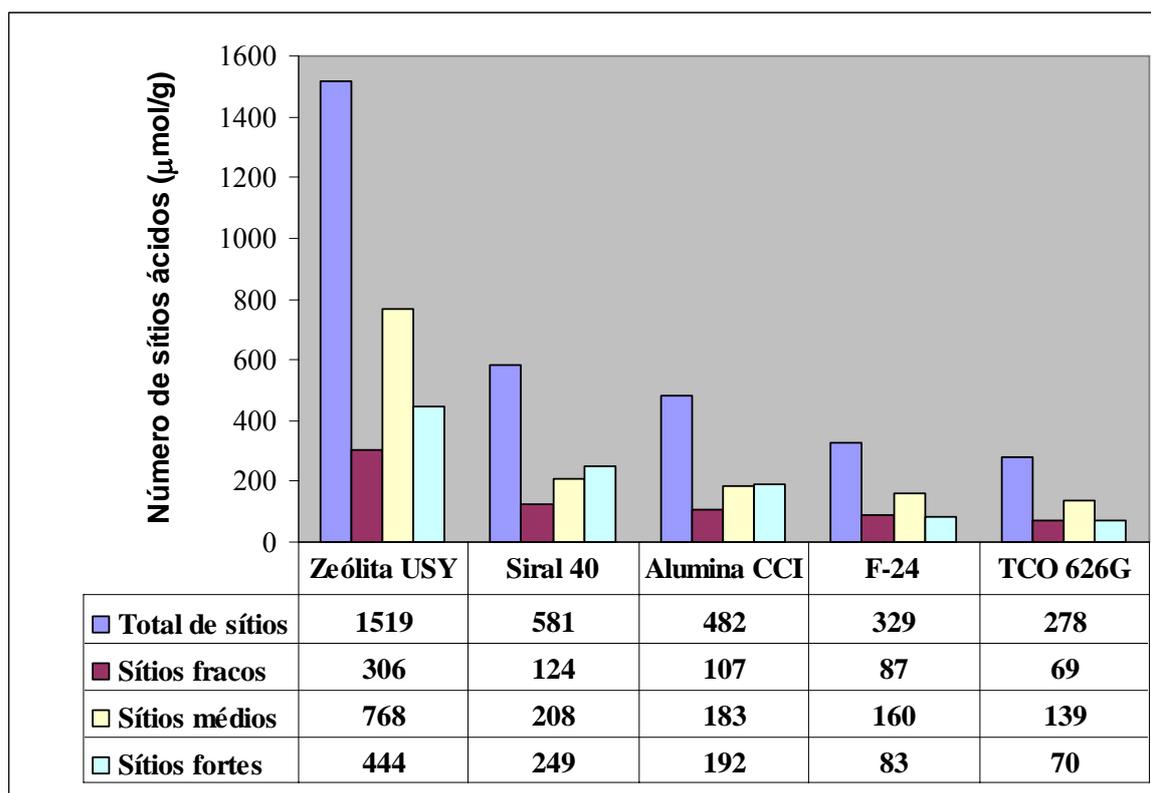


Figura 47 – Quantificação do número de sítios ácidos pela decomposição dos picos obtidos por TPD-NH₃, em μmol/g.

Tabela 25 – Quantificação do número de sítios ácidos nos adsorventes por TPD-NH₃

Adsorvente	Nº total de sítios (μmol/g)	Nº total de sítios (μmol/m ²)
Zeólita USY	1518,74	2,24
Alumina CCI	482,26	1,91
Siral 40	581,05	1,42
F-24	328,66	1,14
TCO 626G	277,77	1,03

Nota-se que a zeólita USY possui o maior número de sítios ácidos para todas as categorias, sendo os médios, os que se encontram em maior quantidade. A alumina e a sílica-alumina apresentaram distribuição semelhante, com maior quantidade de sítios médios e fortes. As duas argilas também apresentaram distribuição semelhante, com maior

quantidade de sítios médios. As argilas, dentre os adsorventes, aparecem com o menor número de sítios ácidos.

4.4.2. Espectroscopia no infravermelho de piridina adsorvida (IV-Py)

4.4.2.1. Região das hidroxilas

Grupos OH estão sempre presentes na superfície de sólidos como as sílicas, as aluminas, as sílicas-aluminas, as argilas e também as zeólitas, onde o procedimento de desaluminização é acompanhado por um aumento dos grupos silanóis (YAN *et al.*, 2003). A princípio, não se fazia distinção entre os grupos silanóis presentes na sílica e os presentes nas zeólitas, que por IV apar

espécies Si-OH-Al estruturais fortemente ácidas coordenadas a espécies de alumínio não estruturais (MENEZES *et al.*, 2001). Observa-se que a quantidade de grupos silanóis é pequena na zeólita USY.

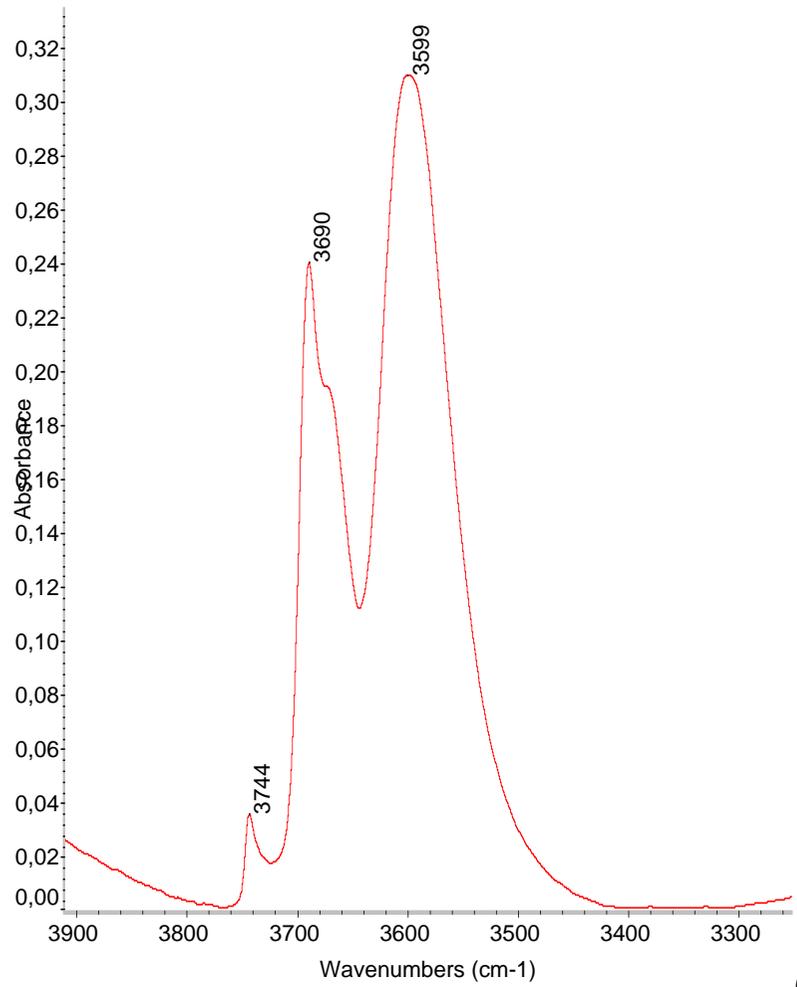
Para a sílica-alumina, Figura 48 (b), uma vez que se trata de um material praticamente amorfo, a análise da região das hidroxilas é mais incerta comparada à análise de materiais cristalinos como as zeólitas, devido a não homogeneidade dos sítios.

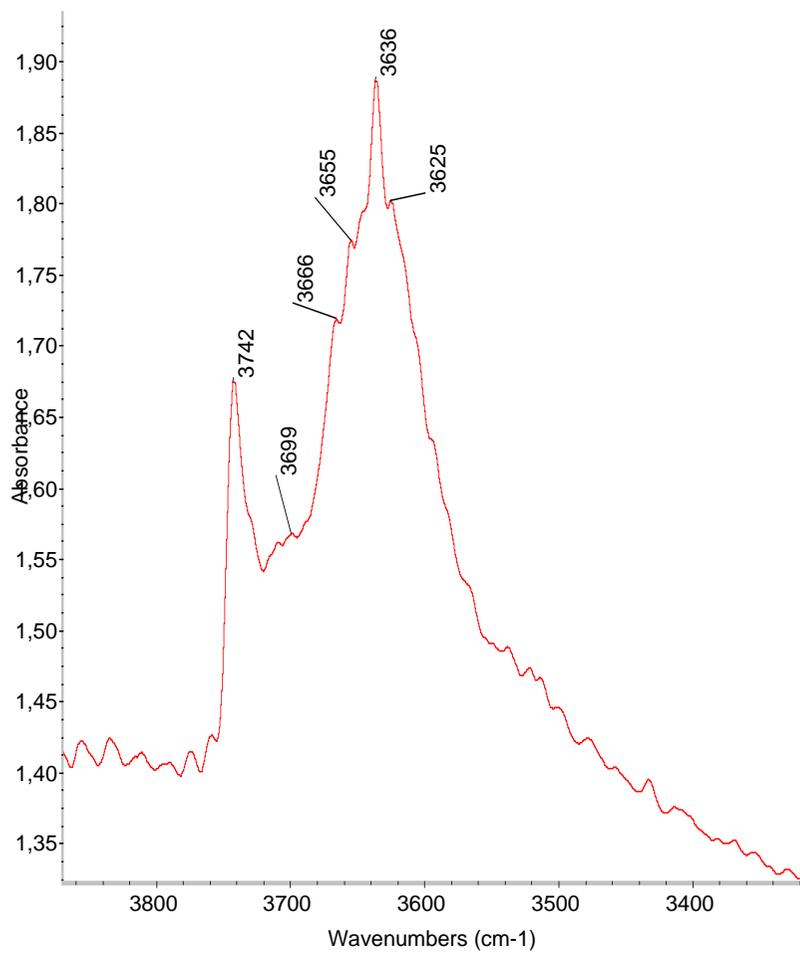
O espectro obtido apresenta um pico bem definido a 3742 cm^{-1} que, segundo Ahmad *et al.* (1998) deve-se a grupos silanóis. Esses grupos podem ser de silanóis individuais (ou geminados) isolados, que são menos suscetíveis a influências do meio (BURNEAU *et al.*, 1990). Esse espectro é acompanhado por uma região mal resolvida entre 3000 e 3700 cm^{-1} , provavelmente com contribuições de outros grupos silanóis e grupos OH de H_2O .

Os resultados relativos às duas argilas, TCO 626G e F-24, estão apresentados nas Figuras 49 (a) e (b), respectivamente. Esses espectros apresentam um sinal com ruídos, o que dificulta a definição dos principais picos. Os identificados pelo equipamento foram as bandas em 3742 , 3699 , 3662 , 3655 , 3636 e 3625 cm^{-1} para a TCO 626G e 3740 , 3695 , 3660 e 3595 cm^{-1} para a F-24. Segundo Flessner *et al.* (2001), todas as amostras de argilas comerciais estudadas por eles apresentavam duas bandas principais: uma a 3742 cm^{-1} , atribuída a grupos silanóis (Si-OH) expostos na camada superficial externa em sítios defeituosos e outra, uma banda mais dispersa e centrada próximo a 3640 cm^{-1} , associada a grupos Al_2OH na região interlamelar. Essas duas bandas podem ser identificadas nas amostras em estudo, ou seja, a banda em 3640 cm^{-1} pode representar o envelope de picos encontrados em ambas as argilas comerciais.

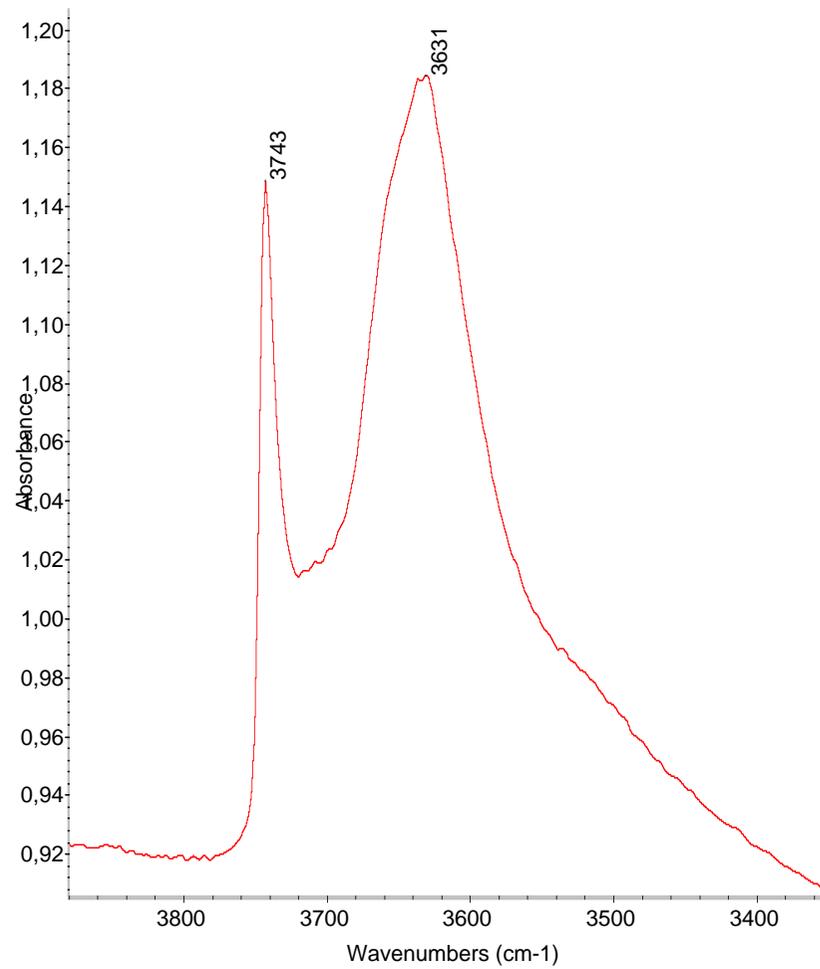
Finalmente, para a alumina (Figura 50), o espectro indica picos em 3770 , 3726 e 3672 cm^{-1} . Segundo a literatura (FINOCCHIO *et al.*, 1997), a banda em 3770 cm^{-1} para alumina está associada a grupos OH terminais sobre íons Al tetraedricamente coordenados em uma vizinhança próxima da vacância de um cátion, a banda em 3730 cm^{-1} é atribuída a OH terminal sobre um íon de alumínio octaedricamente coordenado, enquanto a banda em 3680 cm^{-1} (dispersa) deve-se a ligação entre grupos OH.

Esses resultados indicaram a presença de grupos silanóis em todos os adsorventes, com exceção da alumina. Segundo Flessner *et al.* (2001), eles respondem pela acidez das argilas. Eventualmente, nos outros adsorventes, podem também estar contribuindo com a acidez total. Estudos mais detalhados deverão ser realizados visando avaliar essa hipótese.





(a)



(b)

Figura 49 – Bandas de OH obtidas na análise de espectroscopia na região do infravermelho para os adsorventes: (a) argila TCO 626G e (b) argila F24.

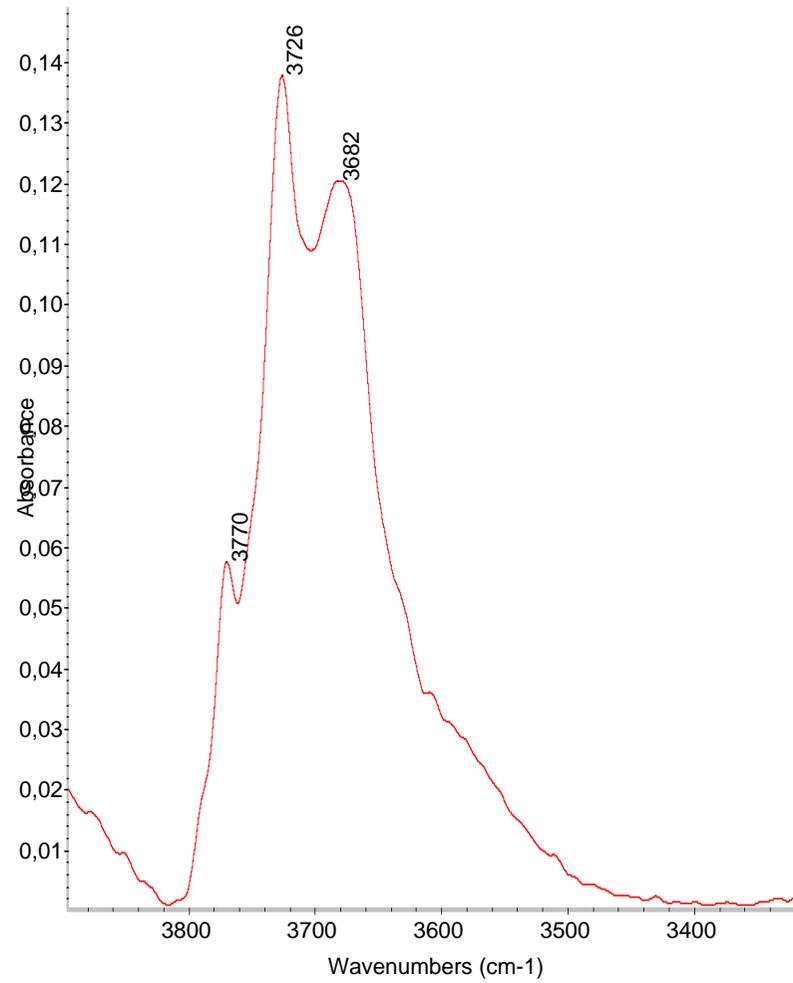


Figura 50 – Bandas de OH obtidas na análise de espectroscopia na região do infravermelho para a alumina CCI.

4.4.2.2. Região da piridina

As Figuras 51 a 55 mostram os espectros de adsorção de piridina na região do infravermelho, na faixa de 1350 a 1700 cm^{-1} . Os principais picos de adsorção da molécula sonda piridina, apresentaram-se para os números de onda de 1638, 1620, 1612, 1545, 1490, 1455 cm^{-1} . As bandas em 1620, 1612 e 1455 cm^{-1} são comumente ligadas a sítios ácidos de Lewis. A banda em 1490 cm^{-1} é atribuída à influência conjunta de sítios de Lewis e de Brönsted. O pico em 1545 cm^{-1} e um pico em 1638 cm^{-1} são referentes aos sítios ácidos de Brönsted. Bandas semelhantes foram observadas por diversos autores, como Wang *et al.* (2006), Xing *et al.* (2005), Chae *et al.* (2001), dentre outros.

Na Tabela 26, estão indicados os valores referente a uma semi-quantificação dos sítios ácidos de Lewis e de Bronsted.

Tabela 26 – Quantificação dos sítios ácidos por adsorção de piridina na região do infravermelho

Adsorventes	Sítios Ácidos (u.a.)		Número Total de Sítios
	Lewis	Brönsted	
Zeólita USY	1,226	3,352	4,578
Siral 40	2,621	0,297	2,918
CCI	3,043	-	3,043
F-24	0,231	0,538	0,769
TCO 626G	0,685	0,138	0,823

Conforme o esperado, estes dados apontam a zeólita USY como o adsorvente com o maior número de sítios ácidos de Brönsted seguida pelas argilas F-24 e TCO 626G e, finalmente, pela Siral 40. A alumina CCI não apresentou sítios de Brönsted, o que está de acordo com o observado por Berteau *et al.* (1991).

Em termos de sítios ácidos de Lewis, a alumina CCI dispõe do maior número de sítios, seguida pela Siral 40, pela zeólita USY, pela TCO 626G e finalmente pela F-24.

Comparando o conteúdo de sítios ácidos por TPD-NH₃ e por IV-Py, observa-se que os adsorventes ficam divididos em três grupos:

- ✘ Grupo 1: Zeólita USY.
- ✘ Grupo 2: Sílica-alumina Siral 40 e Alumina CCI.
- ✘ Grupo 3: Argilas F-24 e TCO 626G.

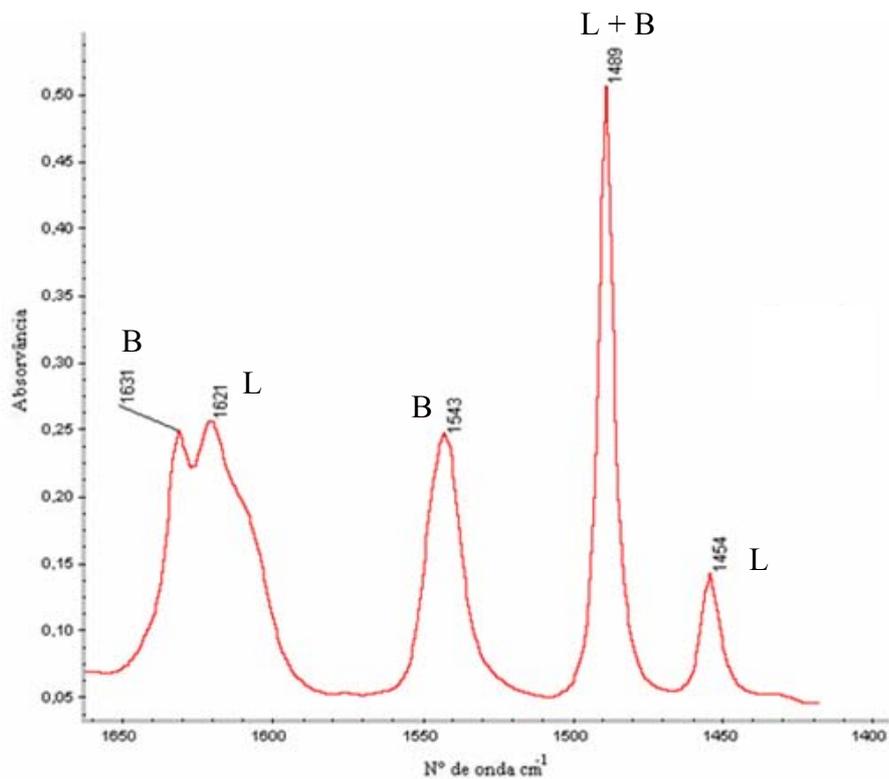


Figura 51 – Espectro de adsorção de piridina na região do infravermelho a 150 °C para o adsorvente zeólita USY (Onde: B = sítio de Brønsted, L = sítio de Lewis, L + B = combinação de sítios de Brønsted e de Lewis.).

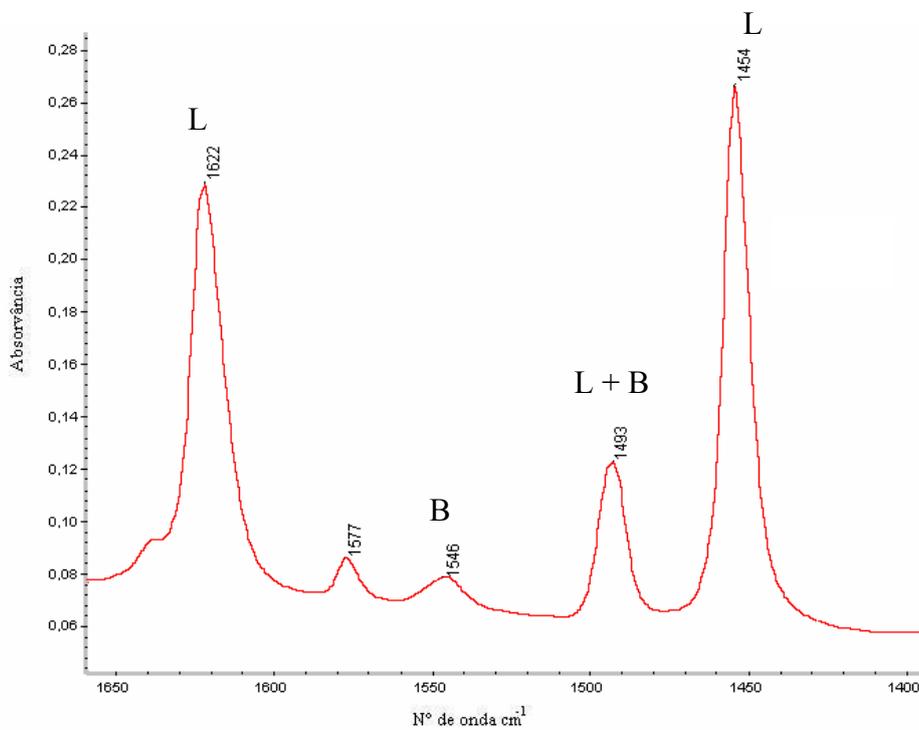


Figura 52 – Espectro de adsorção de piridina na região do infravermelho a 150 °C para o adsorvente sílica alumina Siral 40. (Onde: B = sítio de Brønsted, L = sítio de Lewis, L + B = combinação de sítios de Brønsted e de Lewis.).

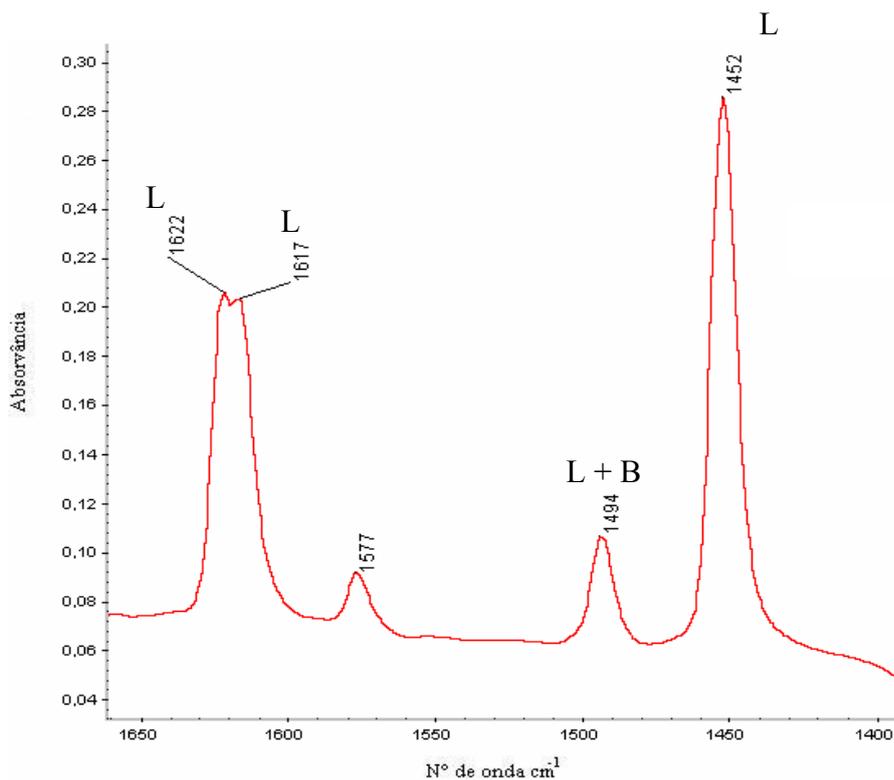


Figura 53 – Espectro de adsorção de piridina na região do infravermelho a 150 °C para o adsorvente alumina CCl. (Onde: L = sítio de Lewis, L + B = combinação de sítios de Brönsted e de Lewis.).

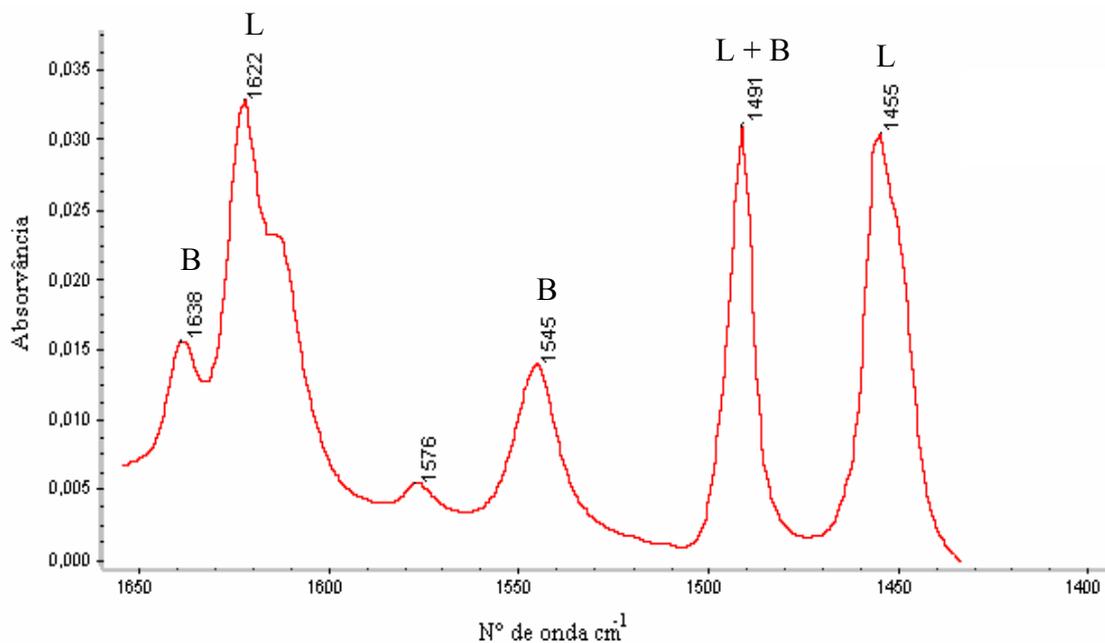


Figura 54 – Espectro de adsorção de piridina na região do infravermelho a 150 °C para o adsorvente argila F-24. (Onde: B = sítio de Brönsted, L = sítio de Lewis, L + B = combinação de sítios de Brönsted e de Lewis.).

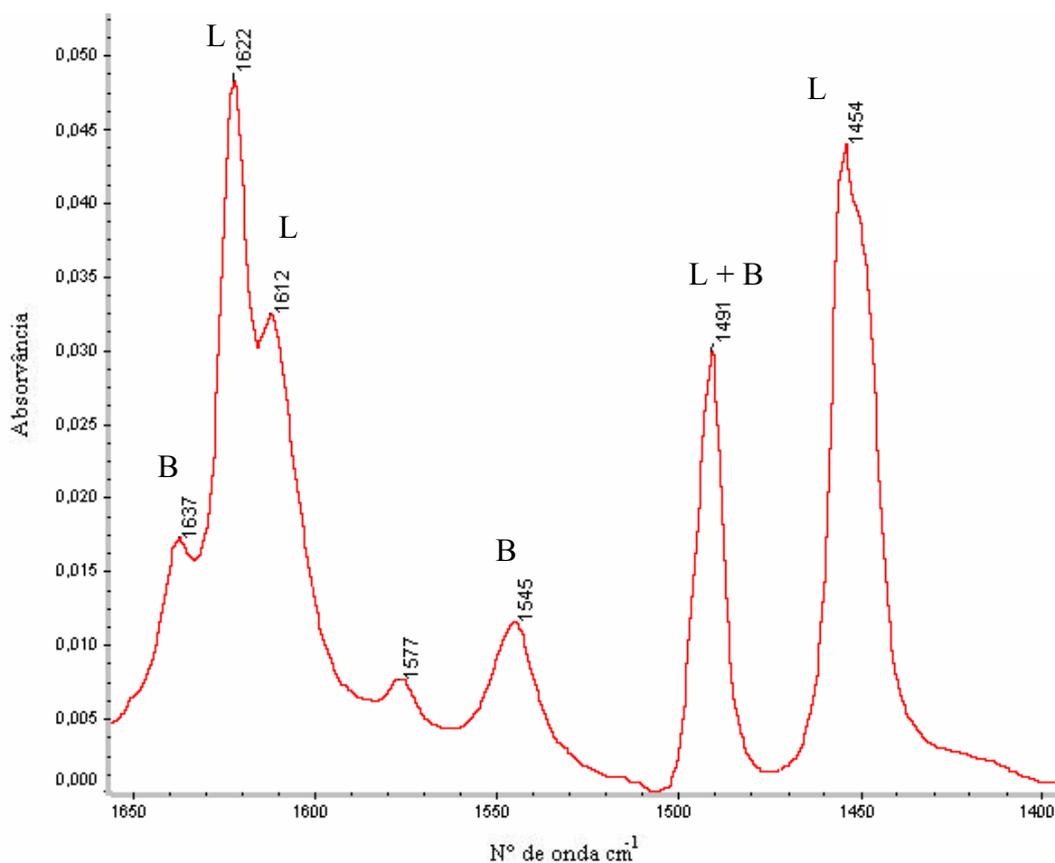


Figura 55 – Espectro de adsorção de piridina na região do infravermelho a 150 °C para o adsorvente argila TCO 626G. (Onde: B = sítio de Brønsted, L = sítio de Lewis, L + B = combinação de sítios de Brønsted e de Lewis.).

4.5. Determinação das curvas cinéticas de adsorção

4.5.1. Soluções contendo compostos nitrogenados individuais e em dupla

Antes da apresentação dos resultados, cabe um comentário em relação à massa de adsorvente usada. Conforme descrito nas condições experimentais, nessa primeira etapa do trabalho usou-se a razão massa de adsorvente/volume da mistura de 1:5, ou seja, para um volume de 10 mL usou-se 2 g de adsorvente (SILVA JUNIOR *et al.*, 2004). Esse valor foi estabelecido com base nos resultados obtidos para correntes de óleo diesel real, testadas anteriormente no Laboratório. Porém, como visualizado pelos resultados, a cinética do processo é muito rápida e isso pode ser consequência de uma quantidade muito grande de adsorvente em solução. Chegou-se a essas conclusões apenas no final dos testes, quando

todas as análises foram realizadas, o que impediu mudanças no protocolo do ensaio. De qualquer forma, para a situação mais geral (com três compostos heterocíclicos) foram feitos testes onde a massa de adsorvente foi alterada de 2 g para 0,1g, resultados esses que serão apresentados e discutidos ao final deste tópico.

A curva cinética de adsorção da quinolina, individualmente, é apresentada na Figura 56 e os dados na Tabela 27.

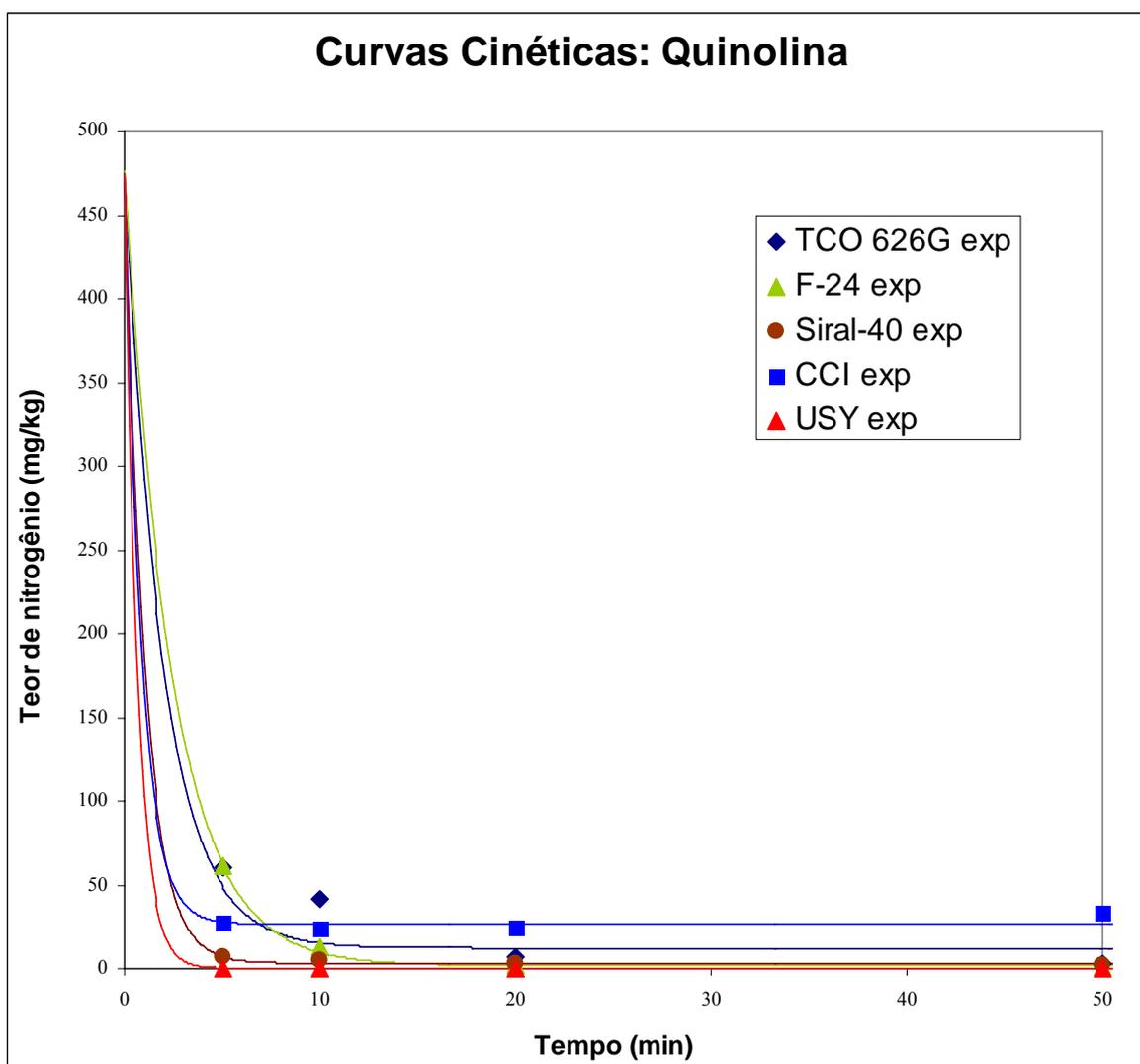


Figura 56 – Curvas cinéticas de adsorção para os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), sílica-alumina Siral 40 (Siral-40), alumina CCI 335 (CCI) e zeólita USY (USY), para uma solução de quinolina em n-hexadecano de concentração inicial de nitrogênio de 475 mg/kg. Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo.

Tabela 27 – Teores de nitrogênio (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados na Figura 56

	Tempo (min)	TCO 626G	F-24	SIRAL-40	CCI	USY
Solução Mãe	0	475,0	475,0	475,0	475,0	475,0
	5	60,2	61,7	7,1	28,0	0,3
	10	42,0	13,1	5,3	23,3	0,1
	20	6,8	2,2	3,4	24,4	0,1
	50	2,8	1,2	2,2	33,4	<0,1
	90	1,2	0,3	3,3	31,7	<0,1
	120	0,7	1,2	1,8	20,8	<0,1

influencia é a presença de xileno na solução de carbazol, composto este que poderia estar competindo pelos sítios ácidos de adsorção do adsorvente.

Nos primeiros 5 minutos, para a situação menos favorável, a adsorção de carbazol foi de apenas 45% enquanto que para a quinolina a remoção foi superior a 85% para todos os adsorventes considerando o mesmo tempo de contato. Esse comportamento se manteve após os 10 minutos iniciais. A exceção foi a zeólita USY e a alumina CCI que para ambas as soluções, promoveram a remoção de mais de 97% nos 5 minutos iniciais, ou seja, praticamente atingiram o equilíbrio nesse tempo.

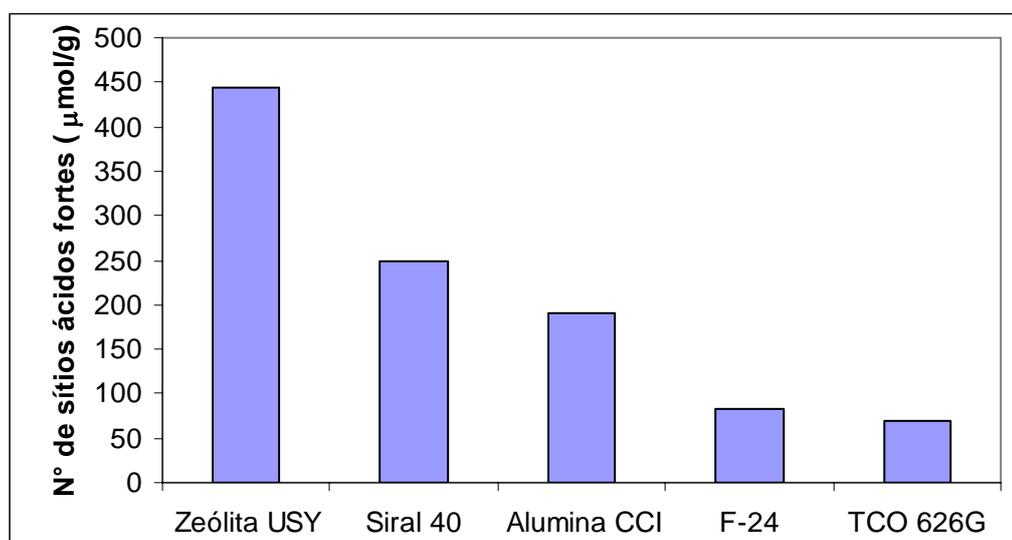


Figura 57 – Quantidade de sítios fortes nos adsorventes

Assim, desconsiderando-se a adsorção de xileno em relação a adsorção de carbazol, a ordem dos adsorventes que promovem uma remoção mais rápida de carbazol inicia-se com a zeólita USY e a alumina CCI. Em seguida vêm as argilas e a Siral 40. Esse comportamento não segue diretamente os resultados de acidez, o que se esperava uma vez que, quimicamente, o carbazol difere da quinolina pois não é básico (seu par de elétrons não está disponível, devido a ressonância do anel aromático) e, assim, a acidez pode não ser determinante. Considerando o fato do carbazol ser uma molécula grande, a maior das moléculas estudadas, espera-se que a geometria dos poros e a área específica tenham sido os parâmetros determinantes da cinética observada.

O estudo cinético da mistura quinolina + carbazol é apresentado nas Figuras 59 e 60 e na Tabela 29.

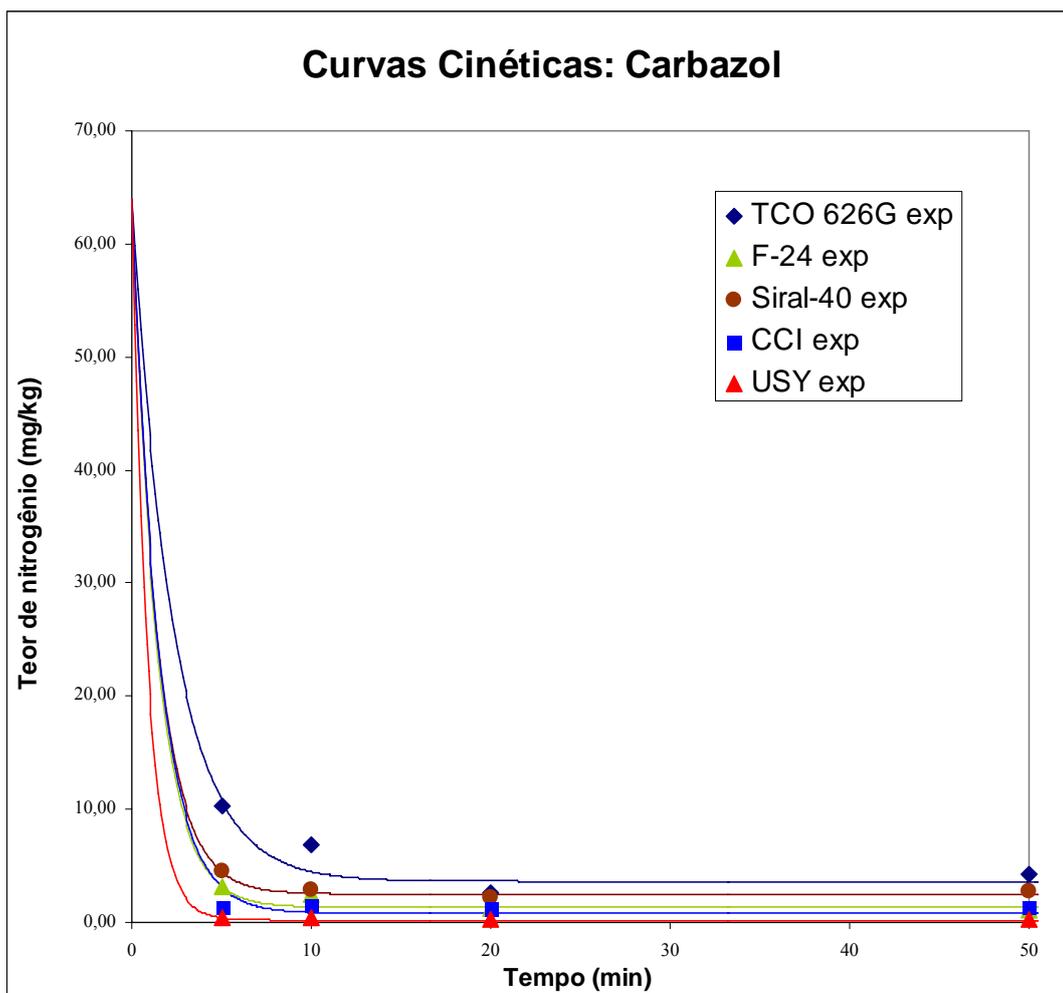


Figura 58 – Curvas cinéticas de adsorção para os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), sílica-alumina Siral 40 (Siral-40), alumina CCI 335 (CCI) e zeólita USY (USY), para uma solução de carbazol em n-hexadecano e xileno (4:1) de concentração inicial de nitrogênio de 64 mg/kg. Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo.

Tabela 28 – Teores de nitrogênio (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados na Figura 57

	Tempo (min)	TCO 626G	F-24	SIRAL-40	CCI	USY
Solução mãe	0	64,0	64,0	64,0	64,0	64,0
	5	13,8	8,5	35,0	1,4	0,4
	10	10,2	3,1	4,5	1,5	0,4
	20	6,9	2,4	2,9	1,3	0,3
	50	2,6	1,3	2,2	1,4	0,3
	90	4,2	1,1	2,7	2,3	<0,1
	120	2,2	0,7	2,3	3,7	<0,1

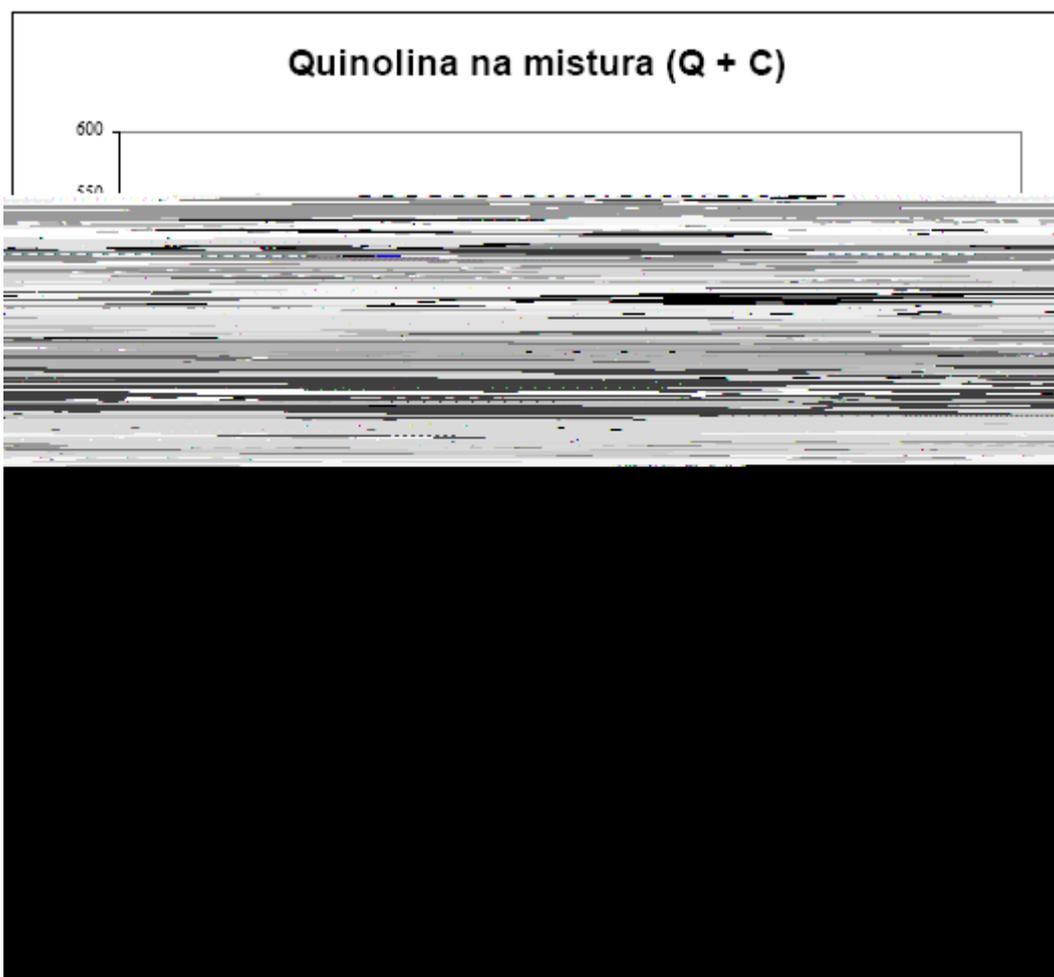


Figura 59 – Curvas cinéticas relativas à remoção de quinolina para uma solução contendo quinolina e carbazol em hexadecano e xileno (4:1) de concentração inicial total de nitrogênio de 584 mg/kg, usando os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), sílica-alumina Siral 40 (Siral-40), alumina CCI 335 (CCI) e zeólita USY (USY). Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo.

Pela Figura 59 observa-se que, na situação menos favorável, em 5 minutos de corrida, 80% da carga inicial havia sido adsorvida e em 20 minutos mais de 90%. Assim, comparada à adsorção da quinolina pura, a presença de carbazol, de modo geral, dificultou muito pouco a velocidade de remoção da quinolina. Salienta-se, no entanto, que principalmente para a alumina, foi observado uma queda na capacidade de adsorção de quinolina. A explicação para esse fenômeno pode estar em uma possível ocorrência de competição entre a quinolina e o carbazol, lembrando-se de fato que na solução de quinolina não há xileno, pelos mesmos sítios de adsorção na alumina CCI. Pode-se sugerir que a alumina apresenta maior afinidade pelo carbazol. Assim, os melhores adsorventes em termos de rapidez de remoção da quinolina foram a zeólita USY, a Siral 40 e a alumina

CCI, com cinéticas muito rápidas, seguidas pelas argilas F-24 e TCO 626G. Dessa forma, a seqüência de melhores adsorventes em termos de velocidade de remoção de quinolina não sofreu modificações pela introdução do carbazol, seguindo a ordem do maior número de sítios ácidos, como determinado por TPD de amônia.

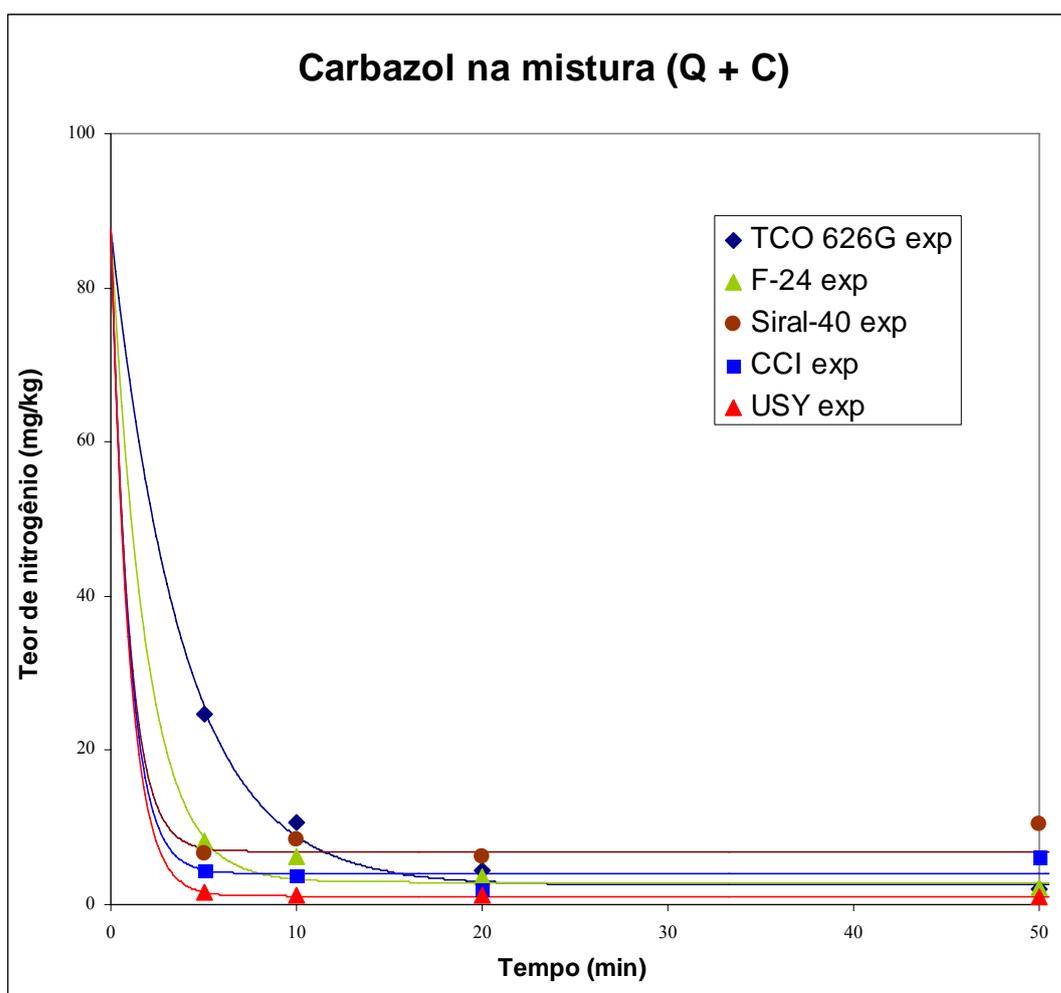


Figura 60 – Curvas cinéticas relativas à remoção de carbazol para uma solução contendo quinolina e carbazol em hexadecano e xileno (4:1) de concentração inicial total de nitrogênio de 584 mg/kg, usando os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), sílica-alumina Siral 40 (Siral-40), alumina CCI 335 (CCI) e zeólita USY (USY). Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo.

Tabela 29 – Teores de nitrogênio (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados nas Figuras 58 e 59.

Adsorventes	Tempo	Quinolina (mg/kg)	Carbazol (mg/kg)	Total
	0	496,6	87,5	584,1
USY	5	0,41	1,6	2
	10	0,35	1,2	1,6
	20	0,27	1,2	1,5
	50	0,1	1	1,1
	90	0	1	1
	120	0	1,1	1,1
	CCI	5	72,8	4,5
10		65,3	3,9	69,2
20		40	2	42
50		73,2	6,2	79,4
F-24	5	16,9	8,2	25,1
	10	10,2	6,3	16,5
	20	3,6	3,7	7,3
	50	2	2,3	4,3
	90	0,7	1,5	2,2
	120	0,6	1,5	2,1
SIRAL 40	5	8,1	6,6	14,7
	10	11	8,4	19,4
	20	5,6	6,3	11,9
	50	7,4	10,5	17,9
	90	6,7	10,7	17,4
	120	4,1	9,6	13,7
TCO 626G	5	93,3	24,7	118
	10	36,8	10,6	47,4
	20	12,8	4,5	17,3
	50	3,2	2,1	5,3
	90	1,3	1,8	3,1
	120	0,6	1,4	2

Com relação ao carbazol (Figura 60 e Tabela 29) observa-se que não foram identificadas alterações significativas em termos cinéticos após a introdução da quinolina. A seqüência de melhores adsorventes em termos de rapidez de remoção do carbazol continuou a mesma. Notou-se apenas que a capacidade de remoção de alguns adsorventes foi ligeiramente reduzida, como o caso da Siral 40 e provavelmente também pode indicar competição entre as moléculas estudadas. Nesse caso, para a sílica-alumina, observou-se a tendência de maior afinidade pela quinolina do que pelo carbazol, talvez pelo fato de apresentar sítios de Brönsted que estão ausentes na alumina CCI que tem apenas sítios ácidos de Lewis.

4.5.2. Soluções contendo compostos nitrogenados e sulfurados

Nas Figuras 61 a 63 e na Tabela 30, são apresentados as curvas cinéticas e seus dados, respectivamente, relativos à adsorção de uma mistura modelo contendo carbazol, quinolina e benzotiofeno nos adsorventes zeólita USY e argilas TCO 626G e F-24. Esses adsorventes foram escolhidos dentre os cinco iniciais, considerando o fato de a zeólita USY ter dado os melhores resultados e as argilas serem tradicionalmente usadas no tratamento de correntes de hidrocarbonetos nas refinarias de petróleo e já se apresentarem em uma forma de comercialização mais adequada à aplicação industrial.

Analisando-se as figuras correspondentes, observa-se que todos os três adsorventes atuam melhor na remoção de compostos nitrogenados (quinolina e carbazol). Além disso, como se tem observado nos outros testes, a cinética de adsorção da quinolina foi muito rápida para a USY e mais lenta para as argilas. Para o carbazol, a cinética foi rápida para os três e pode ser reflexo do baixo teor de carbazol na mistura. Para o benzotiofeno, a cinética foi muito rápida, principalmente para a USY. Para as argilas, as curvas cinéticas são semelhantes e demora-se aproximadamente 20 minutos para o equilíbrio ser alcançado. Com relação à possíveis efeitos de competição entre as moléculas envolvidas, nota-se que entre os nitrogenados não há indícios desse fenômeno. Eles foram totalmente removidos da solução indicando que a presença de sulfurado não afetou o processo. Como não se dispõe da curva cinética de benzotiofeno individualmente, não se pode afirmar se houve ou não impacto na sua remoção devido aos nitrogenados presentes, porém, não é de se esperar que haja uma remoção significativa de sulfurados pela zeólita USY, como comenta Xue *et al.* (2005) que estudou a adsorção seletiva de tiofeno e benzotiofeno em zeólita Y trocada por um metal como Ce^{3+} , Cu^{2+} e Ag^+ . A remoção de sulfurados pode ocorrer via ligações π ou

σ . O tiofeno pode atuar como um doador tipo n onde doa pares de elétrons, que se encontram no plano do anel, para o adsorvente (ligação direta S-M σ , onde M é o metal), ou como doador do tipo π , onde os elétrons π deslocalizados do anel aromático (ligação π) são usados para formar um complexo tipo π com os íons metálicos. Como a zeólita USY usada não tem metais, a remoção observada, é relativamente pequena e provavelmente deve-se a uma interação física entre a zeólita e o benzotiofeno

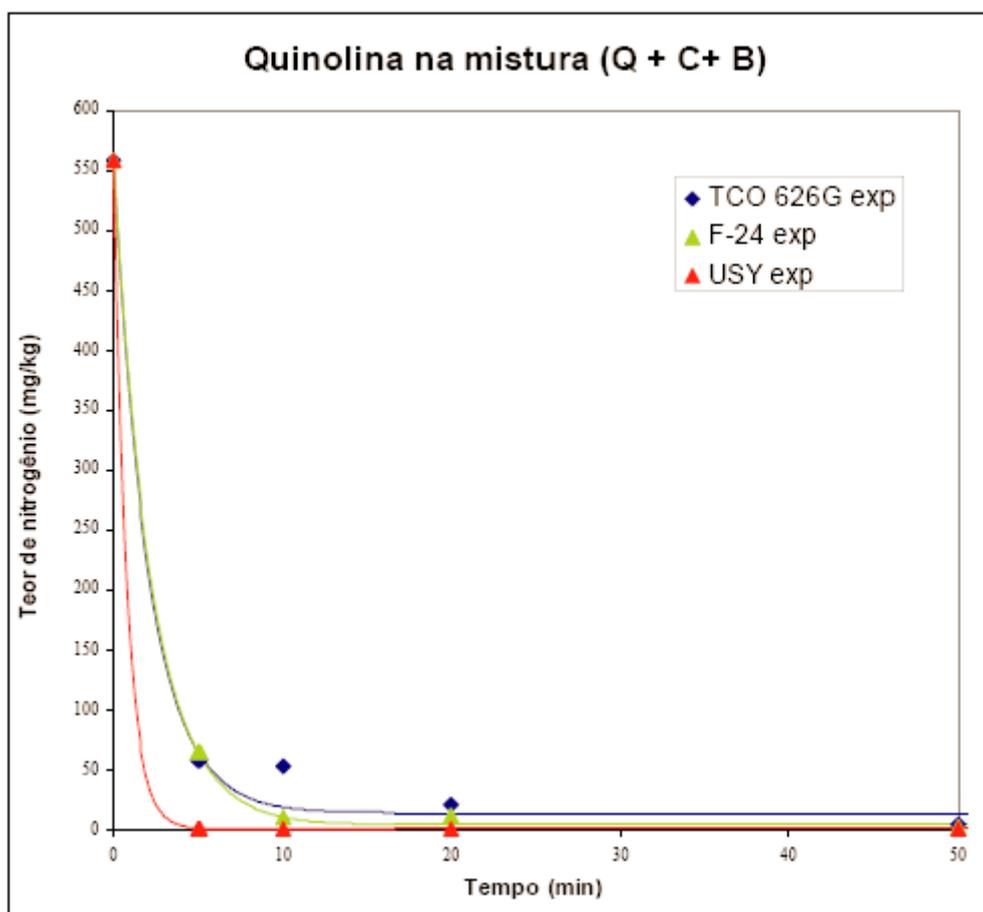


Figura 61 - Curvas cinéticas relativas à remoção de quinolina para uma solução contendo quinolina, carbazol e benzotiofeno em hexadecano e xileno (4:1) de concentração inicial total de nitrogênio de 571,3 mg/kg, usando os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), e zeólita USY (USY). Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo.

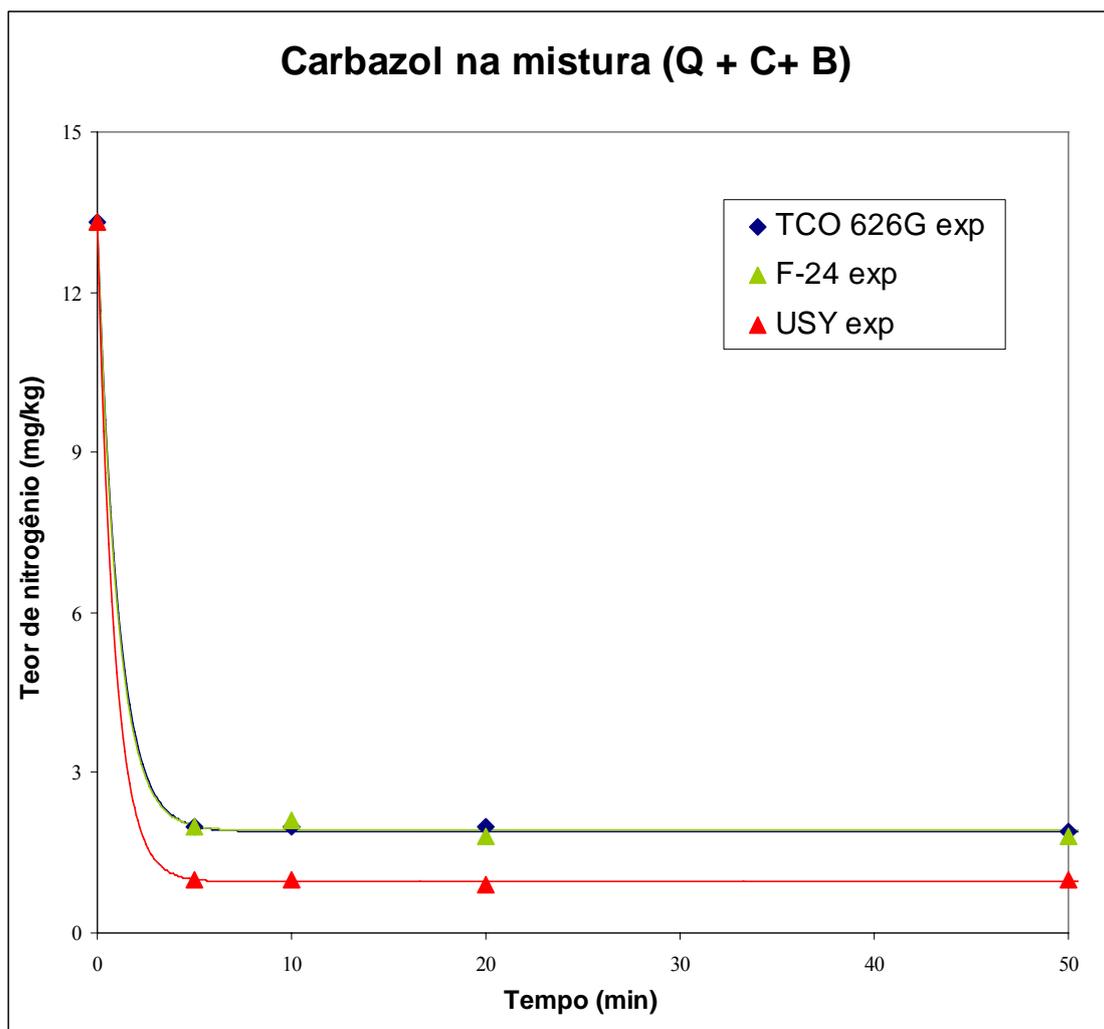


Figura 62 - Curvas cinéticas relativas à remoção de carbazol para uma solução contendo quinolina, carbazol e benzotiofeno em hexadecano e xileno (4:1) de concentração inicial total de nitrogênio de 571,3 mg/kg, usando os adsorventes Tonsil CO 626G (TCO 626G), Grade F-24 (F-24), e zeólita USY (USY). Massa de adsorvente 2 g para 10 mL de solução modelo.

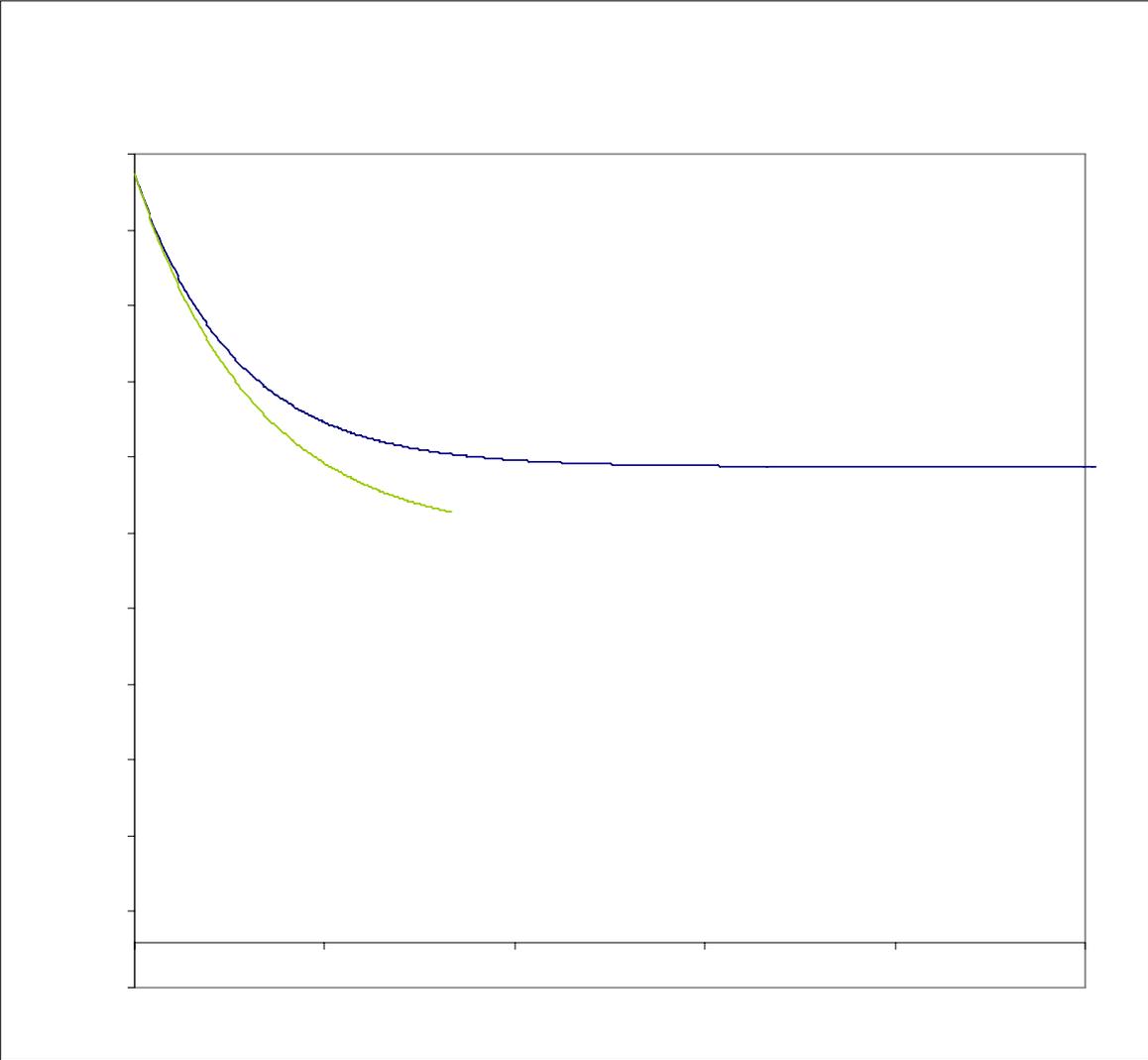


Tabela 30 – Teores de nitrogênio e enxofre (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados nas Figuras 61, 62 e 63

	Tempo	Quinolina	Carbazol	Nitrog.	Benzotiofeno
Adsorventes	0	558	13,3	571,3	506,4
USY	5	1,7	1,0	2,7	284,7
	10	0,7	1,0	1,7	262,4
	20	0,7	0,9	1,6	210,8
	50	0,7	1,0	1,7	279,5
	90	1,3	1,0	2,3	269,4
	120	0,7	0,9	1,6	244,9
		5	64,7	2,0	66,7
	10	10,6	2,1		

Na Tabela 32, são apresentados os dados das curvas de carbazol puro, da mistura quinolina e carbazol e da mistura quinolina, carbazol e benzotiofeno originais e normalizados. Observa-se que para as duas argilas, TCO 626G e F-24, e para a zeólita USY a adsorção de carbazol praticamente não compete com a adsorção de quinolina. Para a alumina CCI e para a sílica alumina Siral 40, a presença de quinolina interfere ligeiramente na adsorção de carbazol. Pelos resultados, apesar da presença do benzotiofeno indicar um efeito inibidor na remoção do carbazol, como os teores desse composto são muito baixos na solução usada (13 mg/kg), outros estudos devem ser realizados para comprovar a tendência. Além disso, é importante deixar claro que as diferenças observadas não estão relacionadas à cinética, mas sim à capacidade do adsorvente remover o carbazol, como comentado anteriormente.

4.5.3. Breve estudo sobre a influência da massa de adsorvente

Conforme comentado no início deste tópico, apresenta-se a seguir os resultados obtidos usando uma menor massa de adsorvente (0,1 g) à utilizada nos testes de adsorção (2 g em 10 mL de solução) visando verificar até que ponto os resultados anteriores estão comprometidos.

Nas Figuras 64 e 65, e na Tabela 33 são apresentadas as curvas cinéticas e os dados relativos à remoção dos compostos modelo quinolina e benzotiofeno em uma mistura contendo os três compostos, desta vez realizada com 0,1 g em 10 mL de solução. Salienta-se que a avaliação do carbazol não foi realizada, pois a dissolução do mesmo foi muito baixa e inviabilizou a análise. A análise dos resultados indica que as curvas cinéticas são muito semelhantes às anteriores realizadas com 2 gramas de adsorvente, com base na remoção da quinolina e do benzotiofeno

Como se observa, nos experimentos foi incluído um ponto após 2 min de adsorção para permitir um melhor acompanhamento do processo cinético. Nota-se que o equilíbrio, tanto para a USY como para a alumina CCI, foi atingido muito rapidamente, como observado nos experimentos com maior massa de adsorvente. As diferenças estão na capacidade total de adsorção do sistema, que obviamente é afetado pelo uso de uma massa menor.

Conclui-se, assim, que provavelmente o fato de se usar uma massa importante de adsorvente não descaracterizou o processo cinético observado nos experimentos anteriores.

Tabela 31 – Teores de nitrogênio e enxofre (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos de adsorção de quinolina.

TEMPOS (min)	CINÉTICA QUINOLINA (mg/kg)												
	TCO 626G			F-24			SIRAL 40		CCI		USY		
	PURO	Q + C	Q + C + B	PURO	Q + C	Q + C + B	PURO	Q + C	PURO	Q + C	PURO	Q + C	Q + C + B
0	475	496,6	558	475	496,6	558	475	496,6	475	496,6	475	496,6	558
5	60,2	93,3	58,4	61,7	16,9	64,7	7,1	8,1	28	72,8	0,3	0,41	1,7
10	42	36,8	53,5	13,1	10,2	10,6	5,3	11	23,3	65,3	0,1	0,35	0,7
20	6,8	12,8	21,8	2,2	3,6	11,4	3,4	5,6	24,4	40	0,1	0,1	0,7
50	2,8	3,2	4,5	1,2	2	2,8	2,2	7,4	33,4	73,2	< 0,1	< 0,1	0,7
90	1,2	1,3	2,3	0,3	0,7	2,3	3,3	6,7	-	-	< 0,1	< 0,1	1,3
120	0,7	0,6	1,8	1,2	0,6	1,2	1,8	4,1	-	-	< 0,1	< 0,1	0,7

TEMPOS (min)	CINÉTICA QUINOLINA (mg/kg)												
	TCO 626G			F-24			SIRAL 40		CCI		USY		
	PURO	Q + C	Q + C + B	PURO	Q + C	Q + C + B	PURO	Q + C	PURO	Q + C	PURO	Q + C	Q + C + B
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,000
5	0,13	0,19	0,10	0,13	0,03	0,12	0,01	0,02	0,06	0,15	0,00	0,00	0,003
10	0,09	0,07	0,10	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,05	0,13	0,00	0,00	0,001
20	0,01	0,03	0,04	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05	0,08	0,00	0,00	0,001
50	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,07	0,15	-	-	0,001
90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	-	-	-	-	0,002
120	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	-	-	-	-	0,001

Tabela 32 – Teores de nitrogênio e enxofre (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos de adsorção de carbazol.

TEMPOS (min)	CINÉTICA CARBAZOL (mg/kg)												
	TCO 626G			F-24			SIRAL 40		CCI		USY		
	PURO	Q + C	Q + C + B	PURO	Q + C	Q + C + B	PURO	Q + C	PURO	Q + C	PURO	Q + C	Q + C + B
0	64	87,5	13,3	64	87,5	13,3	64	87,5	64	87,5	64	87,5	13,3
5	13,8	24,7	2	8,5	8,2	2	35	6,6	1,4	4,5	0,39	1,6	1
10	10,2	10,6	2	3,1	6,3	2,1	4,5	8,4	1,5	3,9	0,37	1,2	1
20	6,9	4,5	2	2,4	3,7	1,8	2,9	6,3	1,3	2	0,32	1,2	0,9
50	2,6	2,1	1,9	1,3	2,3	1,8	2,2	10,5	1,4	6,2	0,28	1	1
90	4,2	1,8	1,8	1,1	1,5	2	2,7	9,6	2,3	-	< 0,1	1	1
120	2,2	1,4	1,8	0,7	1,5	1,9	2,3	24,6	3,7	26,2	< 0,1	1,1	0,9

TEMPOS (min)	CINÉTICA CARBAZOL (mg/kg)												
	TCO 626G			F-24			SIRAL 40		CCI		USY		
	PURO	Q + C	Q + C + B	PURO	Q + C	Q + C + B	PURO	Q + C	PURO	Q + C	PURO	Q + C	Q + C + B
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
5	0,22	0,28	0,15	0,13	0,09	0,15	0,55	0,08	0,02	0,05	0,01	0,02	0,08
10	0,16	0,12	0,15	0,05	0,07	0,16	0,07	0,10	0,02	0,04	0,01	0,01	0,08
20	0,11	0,05	0,15	0,04	0,04	0,14	0,05	0,07	0,02	0,02	0,01	0,01	0,07
50	0,04	0,02	0,14	0,02	0,03	0,14	0,03	0,12	0,02	0,07	0,00	0,01	0,08
90	0,07	0,02	0,14	0,02	0,02	0,15	0,04	0,11	0,04	-	-	0,01	0,08
120	0,03	0,02	0,14	0,01	0,02	0,14	0,04	0,28	-	-	-	0,01	0,07

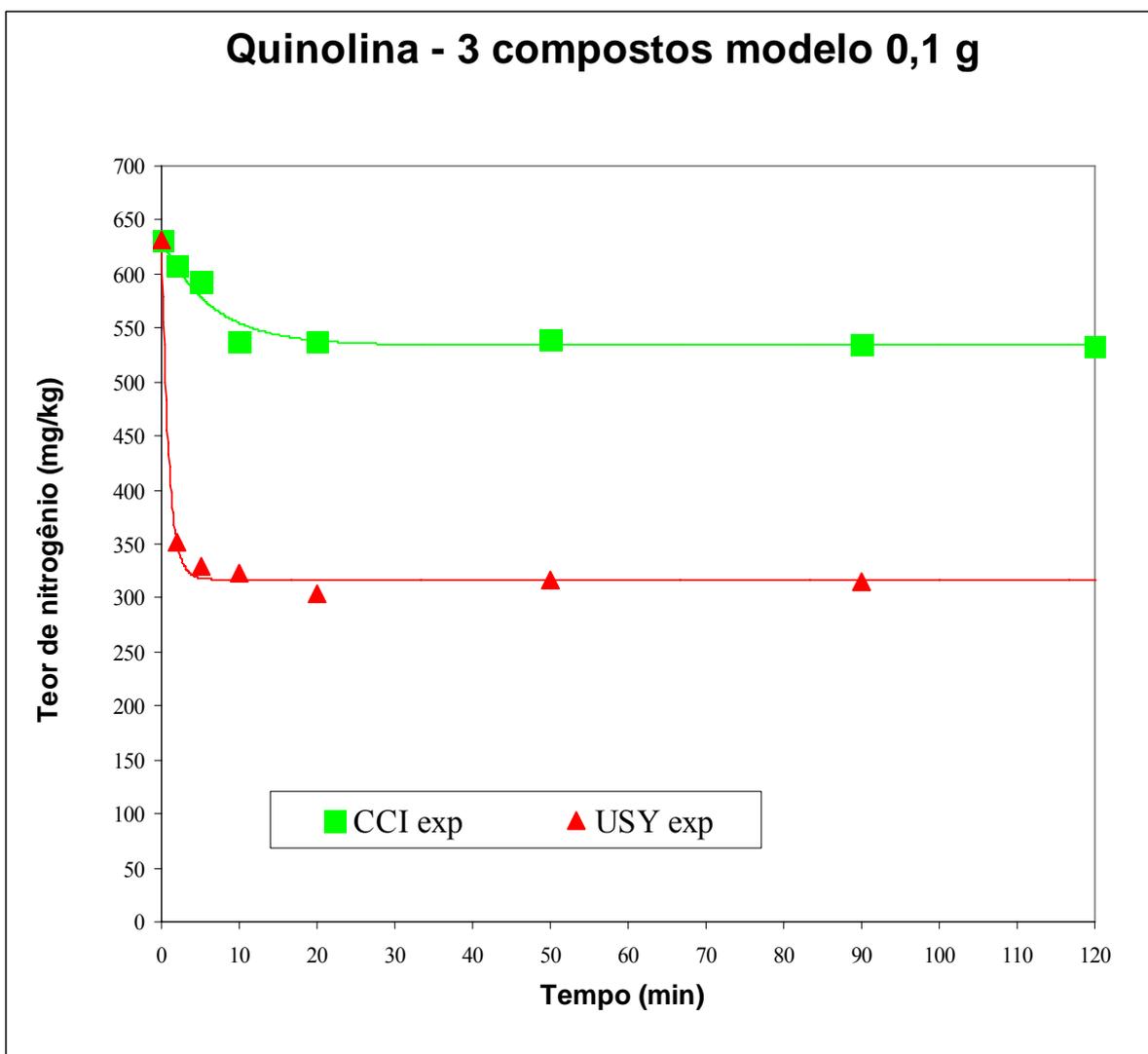


Figura 64 - Curvas cinéticas relativas à remoção de quinolina para os adsorventes alumina CCI e zeólita USY, para uma solução contendo quinolina e carbazol (concentração inicial total de nitrogênio de 655,5 mg/kg), e benzotiofeno (com concentração inicial total de enxofre de 571,1 mg/kg). Massa de adsorvente 0,1g para 10 mL de solução modelo.

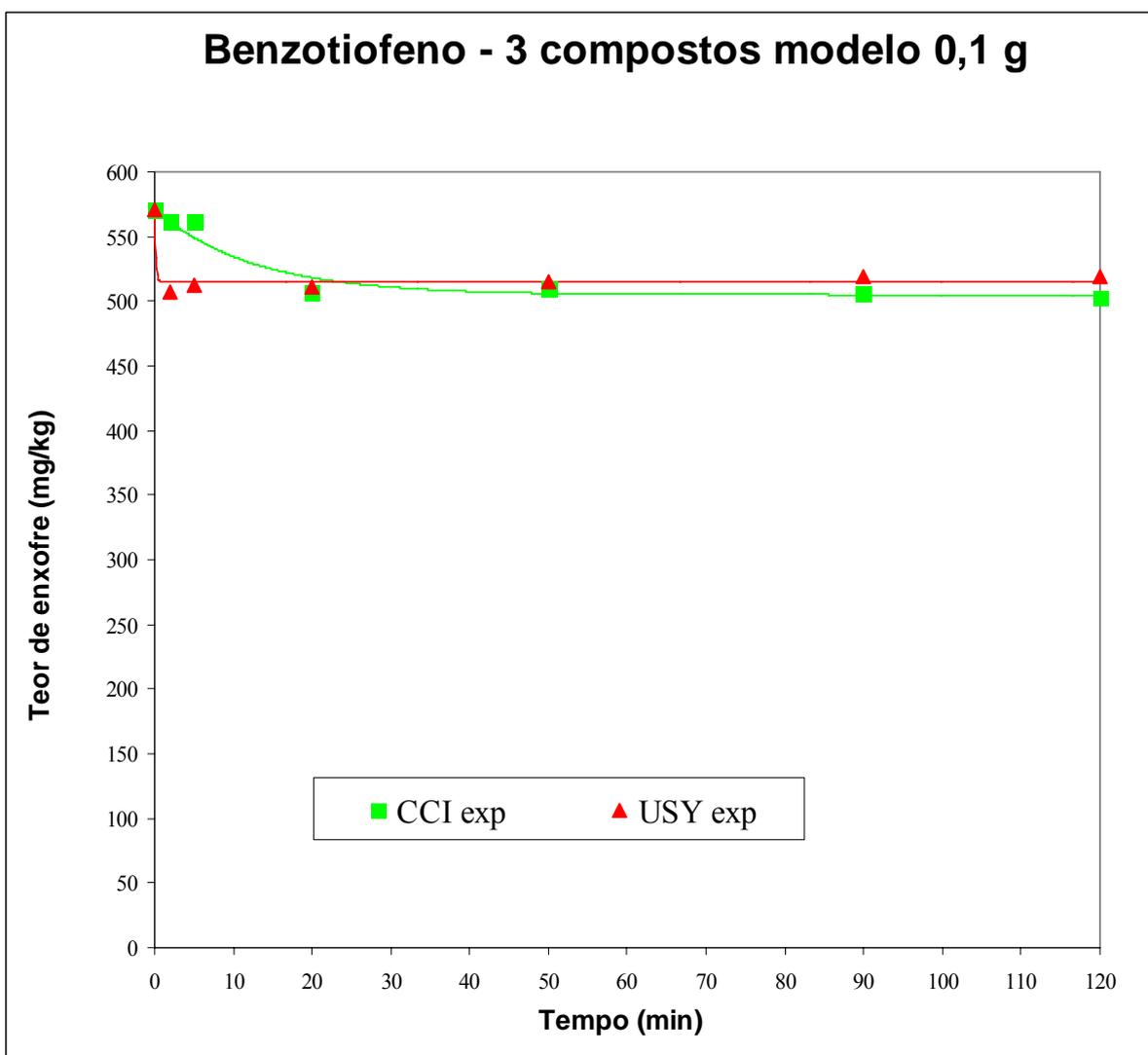


Figura 65 - Curvas cinéticas relativas à remoção de benzotiofeno para os adsorventes alumina CCI e zeólita USY, para uma solução contendo quinolina e carbazol (concentração inicial total de nitrogênio de 655,5 mg/kg), e benzotiofeno (concentração inicial total de enxofre de 571,1 mg/kg). Massa de adsorvente 0,1g para 10 mL de solução modelo.

Tabela 33 – Teores de nitrogênio e enxofre (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados nas Figuras 64 e 65

	Tempo	Quinolina	Nitrog.	Benzotiofeno	
Adsorventes	0	631,2	655,5	571,1	
	2	351,3	370,4	506,7	
	5	329,1	349,3	512,2	
	10	322,7	344,2	511,1	
	USY	20	304,3	325,6	511,1
	50	316,8	338,1	515,6	
	90	314,9	334,6	519,5	
	120	336,0	357,3	518,4	
CCI	2	607,1	624,5	570,5	
	5	594,2	609,3	561,1	
	10	537,7	552,1	509,1	
	20	537,0	551,6	507,3	
	50	538,9	554,1	510,1	
	90	535,3	549,1	506,0	
	120	533,2	547,7	503,5	

4.5.4. Estudos de adsorção usando carga real

Complementando os estudos cinéticos, foram realizados ensaios com uma carga real de óleo diesel, visando comparar os resultados obtidos com a carga modelo. Como caracterização da carga, além dos teores de compostos nitrogenados e sulfurados totais, 522,4 e 3958,8 mg/kg respectivamente, são conhecidas sua viscosidade, 4,98 cSt e sua massa específica 858,3 kg/m³. Nas Figuras 66 e 67, são apresentados os resultados das curvas cinéticas para compostos nitrogenados totais e para compostos sulfurados totais, usando a zeólita USY e a argila TCO 626G. A zeólita USY foi selecionada por ter apresentado o melhor desempenho no estudo das misturas modelo. Por outro lado a argila TCO 626G foi um dos adsorventes mais promissores juntamente com a zeólita USY em estudos anteriores com correntes reais (SILVA JUNIOR *et al.*, 2004) além do fato de se apresentarem em uma forma de comercialização mais adequada para futuros testes industriais.

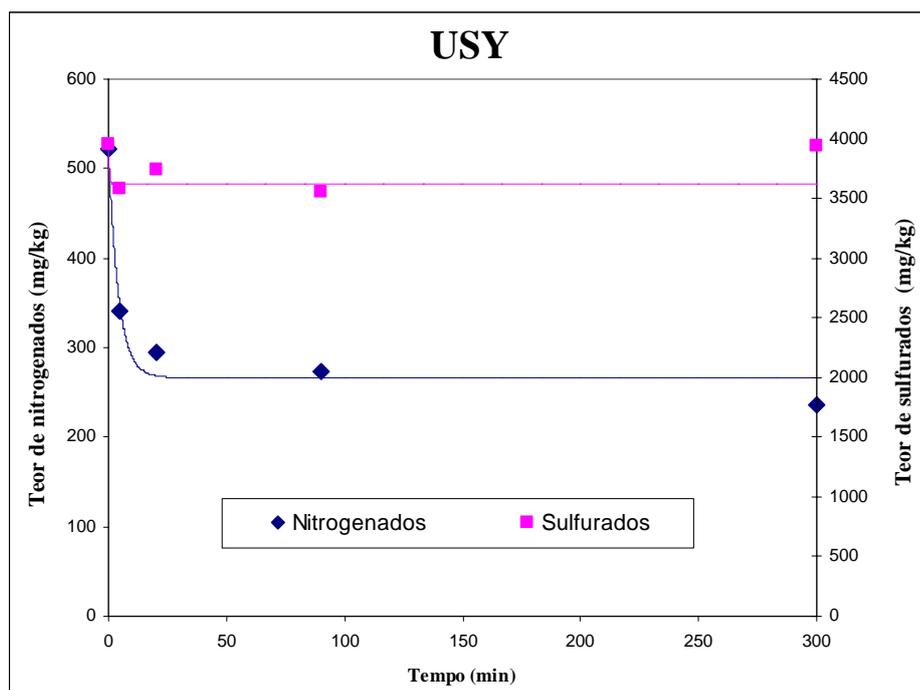


Figura 66 – Curvas cinéticas de adsorção com carga real para o adsorvente zeólita USY, com a carga real de óleo diesel U2700 com uma concentração inicial de compostos nitrogenados totais de 522,38 mg/kg e uma concentração de sulfurados totais de 3958,78 mg/kg. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL de óleo diesel.

Tabela 34 – Teores de compostos nitrogenados e sulfurados (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados na Figura 66

NITROGENADOS		SULFURADOS	
Tempo (min)	Conc. (mg/kg)	Tempo (min)	Conc. (mg/kg)
0	522,4	0	3958,8
5	341,1	5	3583,8
20	294,4	20	3735,8
90	272,5	90	3554,6
300	236,8	300	3944,7

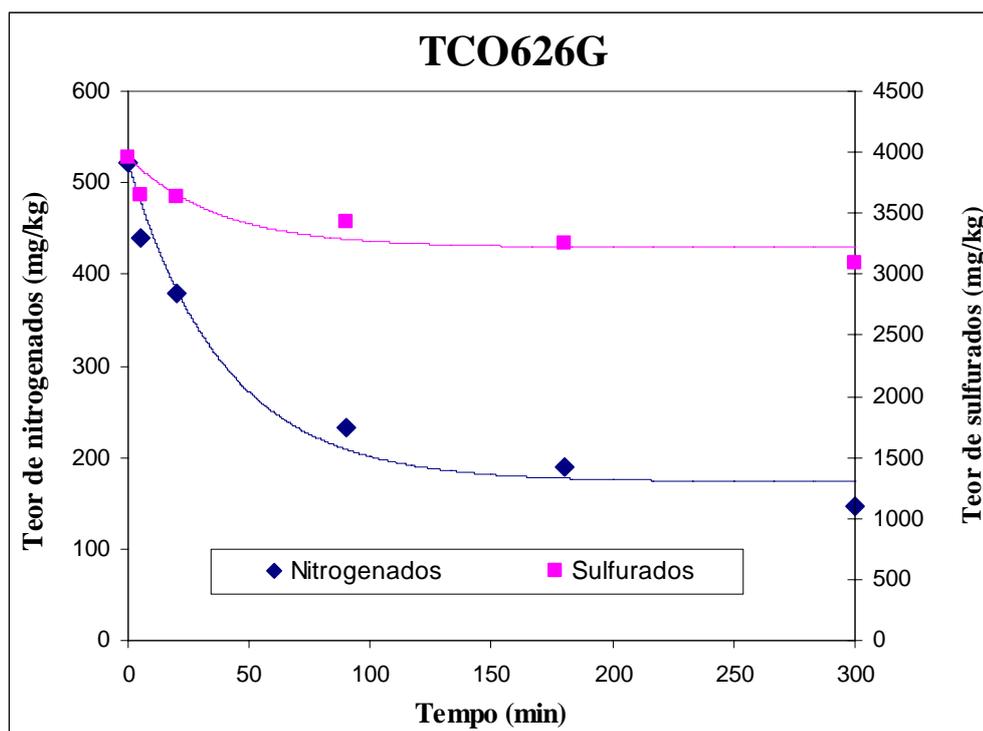


Figura 67 – Curvas cinéticas de adsorção com carga real para o adsorvente TCO 626G, com a carga real de óleo diesel U2700 com uma concentração inicial de compostos nitrogenados totais de 522,38 mg/kg e uma concentração de sulfurados totais de 3958,78 mg/kg. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL de óleo diesel.

Tabela 35 – Teores de compostos nitrogenados e sulfurados (em solução) obtidos nos experimentos cinéticos apresentados na Figura 67

NITROGENADOS		SULFURADOS	
Tempo (min)	Conc. (mg/kg)	Tempo (min)	Conc. (mg/kg)
0	522,4	0	3958,8
5	440,4	5	3649,3
20	379,1	20	3634,7
90	231,8	90	3426,1
180	189,5	180	3254,1
300	147,2	300	3100,0

Pelas Figuras 66 e 67, observa-se que a cinética relativa a adsorção de nitrogenados de uma carga real de óleo diesel usando a zeólita USY, mostra um comportamento um pouco diferente do observado em testes anteriores onde a cinética para a zeólita USY era muito rápida e em poucos minutos o equilíbrio era atingido. No caso de carga real, para a zeólita e também para a argila TCO 626G a cinética foi mais lenta o que pode indicar a ocorrência de problemas difusionais internos, talvez associados à presença de moléculas grandes que dificultam a difusão dos nitrogenados e o alcance dos sítios de adsorção, além de possivelmente também estarem competindo pelos mesmos sítios ácidos. De qualquer forma, nota-se nitidamente que a zeólita USY promoveu a maior parte da remoção durante os 20 minutos iniciais, enquanto que a argila continuou adsorvendo de forma significativa durante praticamente todo o período de análise.

Com relação à capacidade de adsorção, os dois adsorventes apresentaram uma boa remoção, mas nada comparável à remoção obtida com o uso das soluções modelo, o que era de se esperar. Um fato interessante observado, foi que, para as soluções modelo, a zeólita promoveu a maior remoção de nitrogenados, tanto de quinolina quanto de carbazol. Por outro lado, a remoção promovida pela argila TCO 626G sempre foi inferior à da USY. Neste caso, o uso da carga real de óleo diesel, inverteu esse comportamento e a argila TCO 626G apresentou o melhor desempenho. Essa inversão provavelmente é explicada, pelo fato da zeólita USY apresentar o menor diâmetro médio de poros de todos os adsorventes estudados (16 Å). Assim, como o óleo diesel real é formado por moléculas muito maiores que as estudadas nesse trabalho, por exemplo, 4,6-dimetildibenzotiofeno com 9,9 Å, o naftodibenzotiofeno, com 10,3 Å, dentre outros ainda maiores, e é razoável supor que ocorreu certo bloqueio de seus poros, o que pode ter acontecido também na argila TCO 626G, mas de forma menos intensa, uma vez que a TCO 626G apresenta um diâmetro médio de poro três vezes maior (50 Å).

Com relação aos compostos sulfurados totais, pela Figura 66 observa-se que a zeólita USY não apresentou uma boa remoção, como também observado para a carga modelo e que está de acordo com a literatura já que a zeólita USY não apresenta sítios ativos para promover a remoção de sulfurados, que ocorre através de ligações π ou σ (XUE *et al.*, 2005).

4.5.5. Modelagem cinética

Foi realizada a modelagem cinética para os adsorventes zeólita USY e argila TCO 626G nas soluções modelo contendo quinolina e carbazol puros.

A equação do balanço no líquido:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{a_{esp} \rho_{Amostra} k_C}{R} (C - C_E)$$

A equação do balanço no sólido:

$$\frac{dq}{dt} = a_{esp} k_C (C - C_E)$$

Os valores das constantes são apresentados na Tabela 36, e as curvas cinéticas modeladas nas Figuras 68 a 71.

Tabela 36 – Valores de Kc para o modelo cinético adotado.

Adsorvente	$Kc \cdot 10^{-3}$ (coef.global de transporte)	
	Quinolina	Carbazol
USY	8,59	6,34
TCO 626G	6,73	5,22

Os coeficientes de transferência de massa estimados pelo modelo confirmam que a cinética de adsorção para a zeólita USY é mais rápida quando comparada à da argila. As Figuras 68 a 71 mostram o bom ajuste dos pontos experimentais promovido pelo modelo.

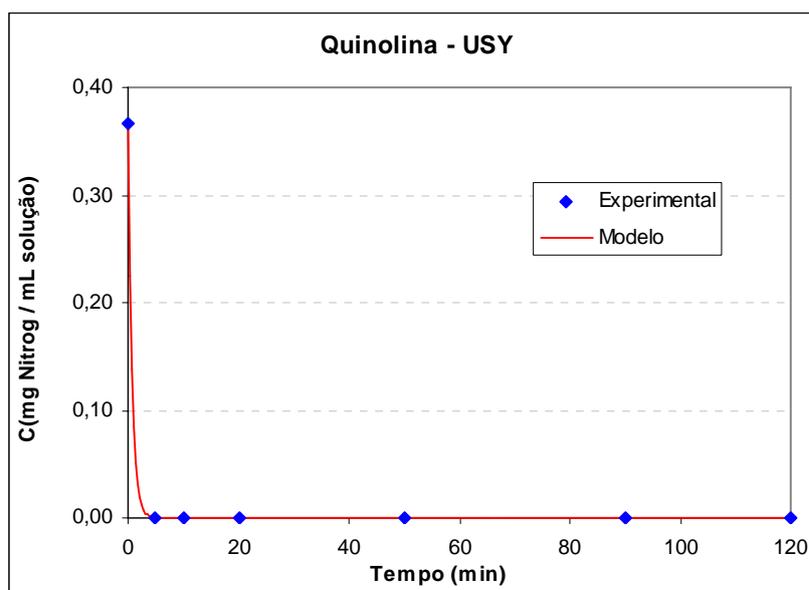


Figura 68 – Modelagem cinética para solução contendo 475 mg/kg de quinolina para o adsorvente zeólita USY. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL da solução modelo.

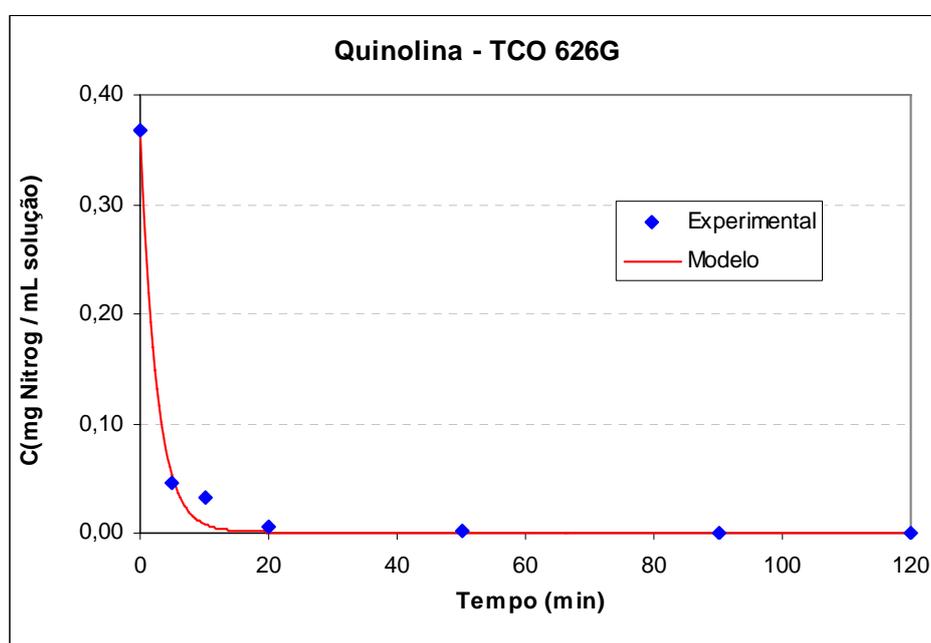


Figura 69 – Modelagem cinética para solução contendo 475 mg/kg de quinolina para o adsorvente TCO 626G. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL da solução modelo.

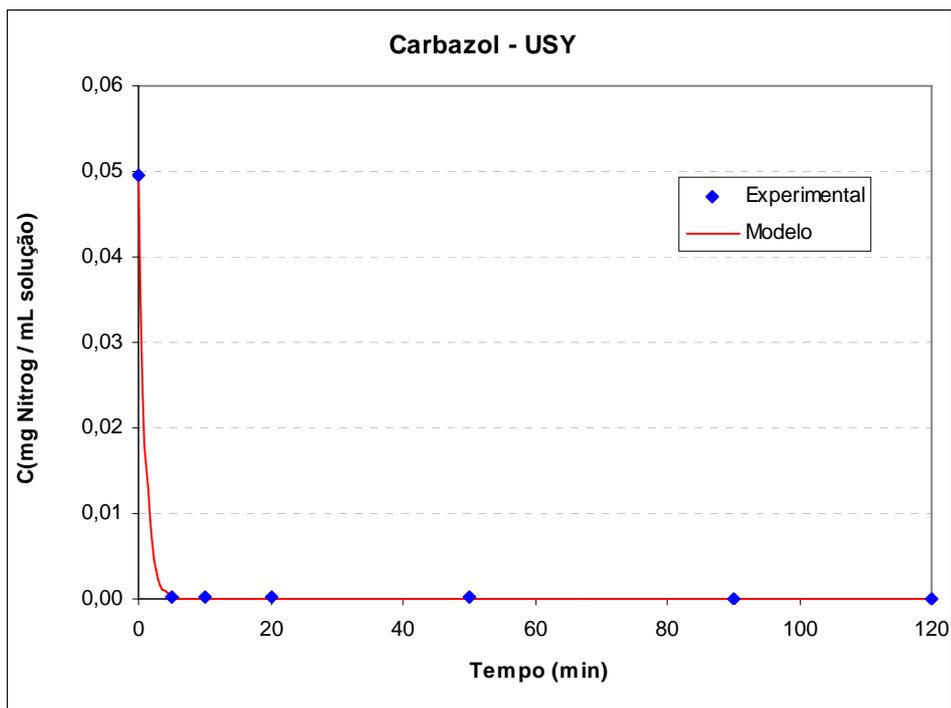


Figura 70 – Modelagem cinética para solução contendo 64 mg/kg de carbazol para o adsorvente zeólita USY. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL da solução modelo.

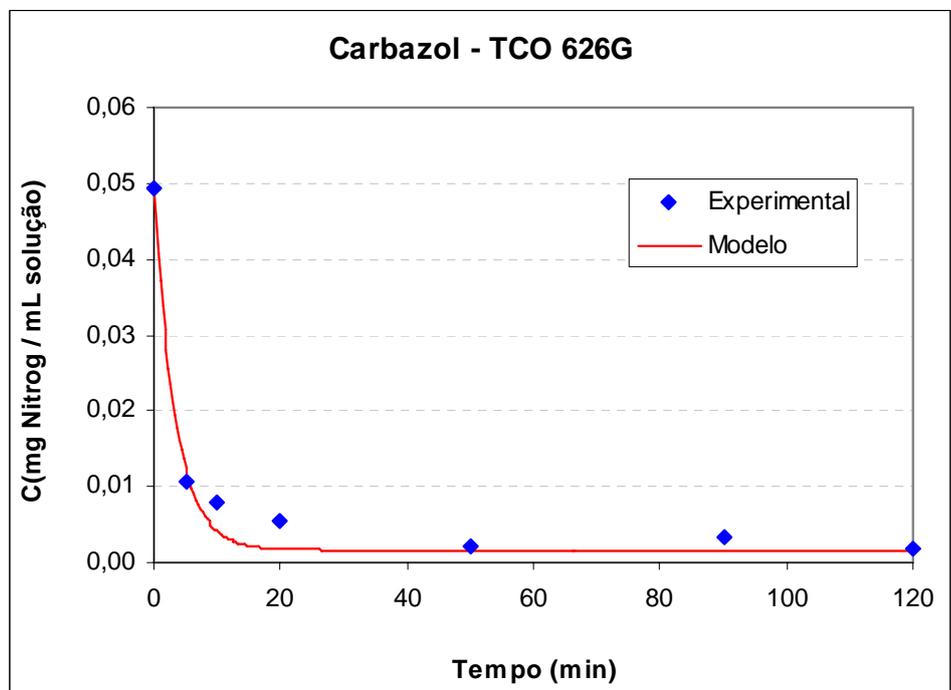


Figura 71 – Modelagem cinética para solução contendo 64 mg/kg de carbazol para o adsorvente TCO 626G. Massa de adsorvente de 2,0 g para 10 mL da solução modelo.

4.5.6. Isotermas de adsorção

Pelos mesmos motivos citados anteriormente, optou-se por realizar os estudos de equilíbrio com a zeólita USY e a argila TCO 626G, incluindo o bom desempenho que elas apresentam no estudo cinético e, no caso da argila, também a sua conformação apropriada para estudos em maior escala e em coluna.

Os resultados dos experimentos das isotermas de adsorção para a zeólita USY e para a argila TCO 626G, tanto para a quinolina quanto para o carbazol, são apresentados nas Figuras 72 e 73, respectivamente. Nessas figuras, observou-se que a zeólita USY apresentou uma maior capacidade de adsorção que a argila, independente do composto nitrogenado. Salienta-se que, para a quinolina, a capacidade de adsorção da zeólita é o dobro da capacidade da TCO 626G e no caso específico do carbazol, enfatiza-se que zeólita remove, em média, 10 vezes o removido pela argila. Esse resultado está de acordo com o estudo cinético apresentado anteriormente, que mostrou a zeólita removendo quantidades significativas quase que de forma instantânea.

As isotermas de adsorção foram ajustadas segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. O modelo que ajustou melhor os resultados foi o de Freundlich, como pode ser observado pelo ajuste indicado nos gráficos. Essa isoterma é muito utilizada para expressar dados de adsorção em fase líquida (KHAN *et al.*, 2000). O significado físico dos parâmetros K e n foi estudado por Yang (1998) que usou a mecânica estatística para interpretar as constantes. Segundo seus estudos, o parâmetro K pode ser interpretado como a cobertura promovida no adsorvente na concentração unitária. O parâmetro n, por outro lado, está associado à velocidade de aumento da fração coberta com o aumento de C.

A Tabela 37 apresenta os valores de K e n para os adsorbatos/adsorventes estudados. Nota-se que, tanto para a quinolina como para o carbazol, o maior K foi obtido usando-se a zeólita USY. Esses resultados traduzem o que se observa nos dados experimentais, ou seja, para uma dada concentração (admitamos a unitária), a fração ocupada da zeólita é maior do que a da argila, indicando o melhor desempenho da USY na remoção dos nitrogenados. Com base nos resultados de n, sempre menor na zeólita pode-se concluir que com o aumento da concentração de adsorbato no meio, a argila mostra-se mais promissora em captar mais nitrogenados. Provavelmente, isso ocorre devido aos poros pequenos da zeólita que geram restrições cada vez maiores na medida em que a concentração de adsorbato no meio aumenta.

Tabela 37 – Parâmetros da isoterma de Freundlich para os sistemas estudados.

Composto Modelo	Adsorvente	K	n
Quinolina	USY	9,6	0,21
	TCO626G	2,2	0,32
Carbazol	USY	4,0	0,34
	TCO626G	0,2	0,49

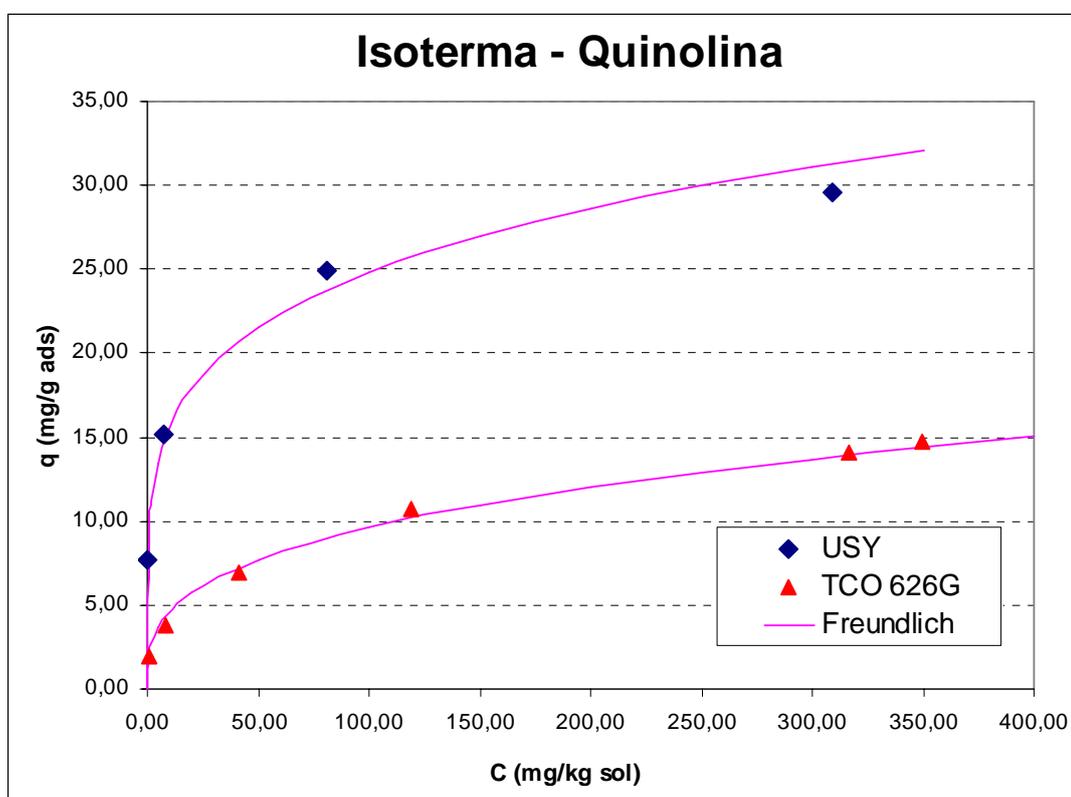


Figura 72 – Dados de equilíbrio para adsorção de quinolina.

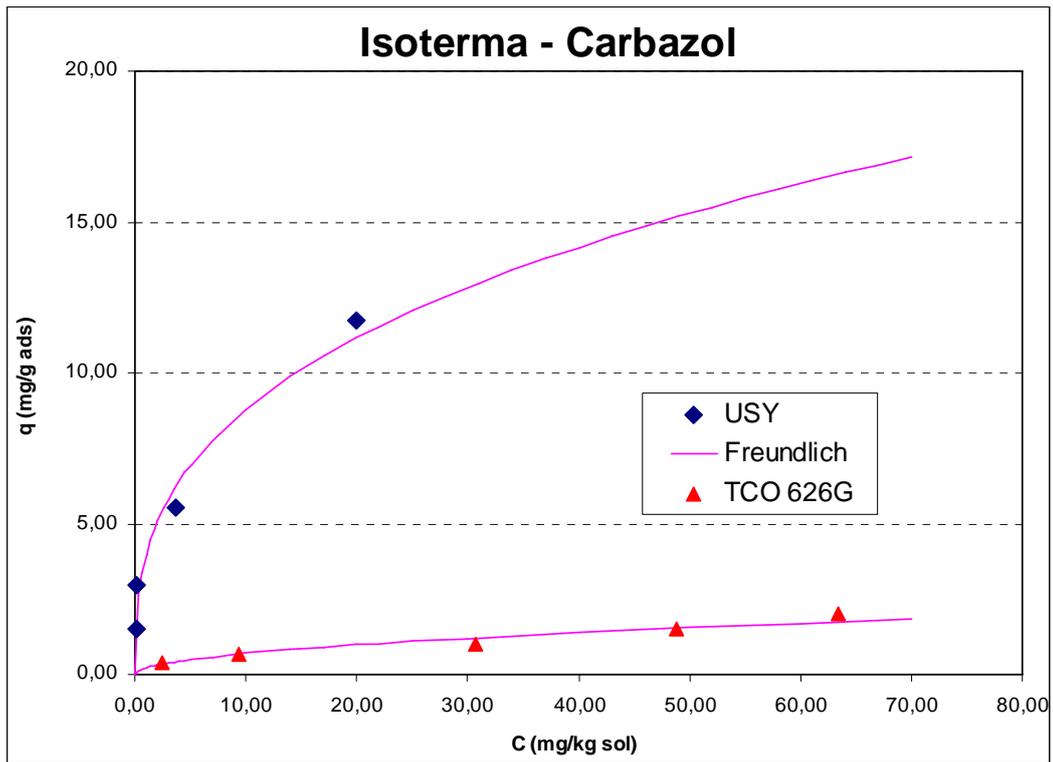


Figura 73 – Dados de equilíbrio para adsorção de carbazol.

5. Conclusão

Este trabalho buscou estudar o comportamento de diversos adsorventes comerciais, em termos de remoção de compostos heterocíclicos de soluções modelo contendo compostos nitrogenados e sulfurados

A seguir apresenta-se um resumo das principais conclusões obtidas neste trabalho.

- ✘ Foi mostrado pelos estudos cinéticos que a quinolina é adsorvida rapidamente, independente do adsorvente. Dentre eles, a zeólita USY apresentou a maior capacidade adsortiva. Observou-se que a ordem decrescente de melhor adsorvente na remoção desse nitrogenado seguiu a mesma ordem da quantidade total de sítios ácidos encontrada por TPD-NH₃, possivelmente pelo fato da quinolina ser um composto nitrogenado básico.
- ✘ Nos estudos cinéticos com carbazol, a zeólita USY também foi o melhor adsorvente. Nesse caso, não houve acordo em relação à acidez, o que pode ser explicado, uma vez o carbazol é um composto nitrogenado não básico. Nesse caso, é possível que a geometria dos poros e a área específica tenham sido os parâmetros determinantes da cinética observada, mas estudos complementares devem ser realizados para confirmar essa hipótese.
- ✘ A presença simultânea de carbazol e quinolina na solução não alterou a cinética de remoção dos mesmos, quando se utilizavam a zeólita USY e as argilas TCO 626 e F24 como adsorventes, indicando que, provavelmente, esses compostos não estão competindo pelos mesmos sítios de adsorção. Quando se utiliza a alumina CCI ou a Siral 40 nota-se que, apesar da cinética ser rápida como no caso dos compostos individuais, a quantidade removida da solução, tanto de quinolina como de carbazol, foi significativamente inferior para ambos os adsorventes, mostrando certa inibição do processo adsortivo, talvez relacionada a certa competição entre os sítios de adsorção.
- ✘ Quando foi introduzido um composto sulfurado na mistura de quinolina e carbazol, a zeólita USY se manteve como o melhor adsorvente, a quinolina continuou sendo eficazmente removida da solução, mas a remoção de carbazol sofreu indícios de interferência que pode indicar a competição das moléculas pelo mesmo sítio. A remoção de sulfurados foi baixa. Isso pode ser explicado pelo fato da zeólita não apresentar sítios ativos específicos para a remoção de sulfurados, que ocorre normalmente em sítios metálicos.

- ✘ Nos estudos com carga real de óleo diesel, ao contrário do observado para as cargas modelo, a TCO 626G mostrou-se mais efetiva na remoção de heteroátomos que a USY, que praticamente nada adsorveu de sulfurados. Essa inversão de desempenho provavelmente deve-se ao fato da zeólita USY apresentar o menor diâmetro médio de poros de todos os adsorventes estudados e no óleo diesel real estarem presentes moléculas maiores (aromáticas polinucleares e heteroatômicas) que as estudadas nesse trabalho, podendo dificultar ou mesmo bloquear a entrada dos poros.
- ✘ O estudo cinético experimental realizado foi bem descrito pelo modelo cinético proposto, ajustando adequadamente as curvas.
- ✘ As isotermas de adsorção para quinolina e carbazol em carga modelo, relativas a USY e a TCO 626G, foram melhor ajustadas pelo modelo de Freundlich. Observou-se que a zeólita USY apresentou uma maior capacidade de adsorção que a argila TCO 626G, independente do composto nitrogenado. Para a quinolina, a capacidade de adsorção da zeólita é o dobro da capacidade da TCO 626G e no caso específico do carbazol, enfatiza-se que zeólita removeu, em média, 10 vezes o removido pela argila. Com base no modelo de Freundlich, para a zeólita USY foram obtidos os maiores valores de K, indicando que haverá uma maior capacidade de adsorção dos compostos modelo, fato confirmado pelos resultados experimentais das cinéticas de adsorção. Com relação ao parâmetro n, as argilas apresentaram os maiores valores, o que significa que para um aumento da concentração de adsorbato no meio, a argila é a mais promissora em captar mais compostos heterocíclicos em sua estrutura, fato observado nos experimentos utilizando uma carga real de óleo diesel.

Em termos de desempenho geral, a zeólita se mostrou o melhor adsorvente nos estudos cinéticos de soluções modelo, removendo nos primeiros minutos tanto quinolina como carbazol, puros ou em misturas. As argilas apresentaram uma cinética mais lenta que a observada usando-se a zeólita, a alumina CCI e a Siral 40, mas indicaram uma boa capacidade de remoção dos compostos nitrogenados, individuais e em misturas (principalmente os básicos), além do fato de proporcionarem uma melhor remoção de nitrogenados de um óleo diesel real.

Finalizando, após a seleção do(s) melhor(es) adsorvente(s) com base nas frações de óleo diesel nacional, propõe-se a realização de estudos de adsorção em colunas, numa primeira etapa em escala de bancadae, posteriormente, em unidade piloto, de forma a dar

subsídios para uma avaliação técnico-econômica de implementação dessa tecnologia no parque de refino nacional.

6. Sugestões para continuidade do trabalho

Em continuidade a este trabalho, propõem-se realizar estudos que visem complementar as informações com relação ao equilíbrio desses sistemas, para soluções contendo um ou mais compostos heterocíclicos, para os vários tipos de adsorventes disponíveis comercialmente.

Sugere-se também realizar ensaios cinéticos de adsorção com uma solução modelo contendo somente benzotiofeno, de modo a ser avaliado a influência dos compostos nitrogenados (quinolina e carbazol) em seu processo adsorptivo. Da mesma forma, propõe-se um estudo mais detalhado com relação à influência da adsorção de compostos aromáticos nesses sistemas.

O desenvolvimento de estudos de adsorção com foco na remoção de sulfurados também é interessante dada suas características específicas que exigem adsorventes com propriedades distintas do que se busca quando se estuda a remoção de nitrogenados. A integração desses sistemas, buscando-se um adsorvente efetivo para ambos os grupos de compostos também fica como sugestão.

O estudo de procedimentos de dessorção dos compostos removidos pelo processo adsorptivo e o estudo de metodologias de recuperação destes adsorventes exaustos é de grande importância industrial, bem como a tentativa de agregar o máximo de valor a estes resíduos gerados, de modo a resolver problemas ambientais intrínsecos ao processo.

Sugere-se ainda estudar possíveis modificações nos adsorventes de forma a aumentar sua capacidade adsorptiva, sua especificidade, e regenerabilidade

Finalizando, em termos de experimentos em escala de bancada e semi-piloto, propõem-se a obtenção de curvas de ruptura para os adsorventes estudados, visando analisar a real possibilidade de implantação destes adsorventes como adsorventes industriais para remoção de compostos nitrogenados e sulfurados de derivados de petróleo.

7. Trabalhos apresentados e artigos publicados durante o período da tese

- ✘ Remoção de Compostos Nitrogenados do Diesel: Seleção de Adsorventes - Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais (CBECIMAT) – Porto Alegre/RS – Dezembro de 2004.
- ✘

8. Bibliografía

1. Ahmad, I. et al. Infrared study of adsorption of acetophenones on silica-alumina. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 135, p. 63-73, 1998.
2. Anastopoulos, G. et al. Impact of oxygen and nitrogen compounds on the lubrication properties of low sulfur diesel fuels. **Energy**, v. 30, p. 415-426, 2005.
3. Ben Rhouma, N. M. et al. Respiratory effects of diesel exhaust emission. **La Tunisie Medicale**, v. 83, p.127-131, 2005.
4. Bergaya, F.; Beneke, K.; Lagaly, G. History and Perspectives of Clay Science. **EGGA Newsletter**, v. 4, p. 5-41, Disponível em <<http://www.uni-kiel.de/anorg/lagaly/ECGA/history.htm>>. Acessado em 30/07/2004 às 17h.
5. Berteau, P.; Delmon, B. Acid-base properties of sílica-aluminas: use of 1-butanol dehydration as a teste reaction. **Applied Catalysis**, v. 70, p. 307-323, 1991.
6. Breck, D.W. Zeolite Molecular Sieves, Ed. Wiley: New York, 1973; reprinted by Krieger, Malabar, FL, 1984.
7. Camorin, V.L.D.L.; Silva, C.L.T.; Zotin, J.L. Surface acidic properties of alumina-supported niobia prepared by chemical vapor deposition and hydrolysis of niobium pentachloride. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise**, 1999.
8. Chae, H. J. et al. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. **Catalysis Today**, v. 68, p. 31-40, 2001.
9. Cheng, X. et al. Identification of nitrogen compounds in RFCC diesel oil by mass spectrometry. **Fuel Processing Technology**, v. 85, p. 1463-1472.
10. Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalysed Hydrocarbon Reactions. **Chem. Ver**, v. 95, p. 559-614, 1995.
11. Dias, A. G.; Costa, M. A.; Guimarães, P. I. C. (2004). Guia Prático de Química Orgânica, v.1: técnicas e procedimentos. 1ª Ed. Editora Interciência, RJ.
12. Díaz, F.R.V.; Santos, P. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. **Química. Nova**, v. 24, p. 345-353, 2001.
13. Dominguez, J. M. ; Schifter, I.. Las Arcillas: El Barro Noble. Fondo de Cultura Económica. ISBN 968-16-3743-7, México.
14. Duran, A.; Carmona, M.; Ballesteros, R. Competitive diesel engine emissions of sulphur and nitrogen species. **Chemosphere**, v. 52, p. 1819-1823, 2003.
15. Finocchio, E. et al. FT-IR characterization of silicated aluminas, active olefin skeletal isomerization catalysts. **Catalysis Today**, v. 33, p. 335-352, 1997.

16. Flessner, U. et al A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 168, p. 247–256, 2001.
17. Foletto, E.L. et al. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. **Cerâmica**, v. 47, 2001.
18. Giannetto, G.P. Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, Caracas, Ed. Innovacion Tecnológica, 1989.
19. Grange, P.; Vanhaeren, X. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. **Catalysis Today**, v. 36, p. 375-391, 1997.
20. Guzmán-Castillo, M.L. et al. Physicochemical properties of aluminas obtained from different aluminum salts. **Catalysis Today**, v 107, p.874-878, 2005.
21. Hart, M.P.; Brown, D.R. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 212, p. 315–321, 2004.
22. Hernández-Maldonado, A.J.; Yang, R.T. Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π -complexation with Cu(I)-Y zeolite, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 3103-3110, 2003.
23. Hua, R. et al. Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector. **Journal of Chromatography A**, v. 1019, p. 101-109, 2003.
24. Irvine, R. IrvAd process - http://www.eptq.com/view_article.aspx?intAID=5301/06/2006 às 14:25.
25. Janin, A. et al. FT i.r. study of the silanol groups in dealuminated HY zeolites: Nature of the extraframework debris. **Zeolites**, v. 11, p. 391-396, 1991.
26. Jordão, M.H. (2001). Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para a isomerização do n-Hexano: Ni-Pt suportados na zeólita HY. São Carlos, 237 p., Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos.
27. Khan, A.R.; Riazi, M.R.; Al-Roumi, Y.A. A thermodynamic model for liquid adsorption isotherms. **Separation and Purification Technology**, v. 18, p. 237–250, 2000.
28. Kim, J. H. et al. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catalysis Today**, v. 111, p. 74-83, 2006.
29. Knaeble, K. S. Adsorbent Selection. Artigo retirado do site de internet: <http://www.adsorption.com/publications/AdsorbentSel1B.pdf>, no dia 01/06/2006 às 15:30.

30. Kondo, J. N. et al.. Acid Property of Silanol Groups on Zeolites Assessed by Reaction Probe IR Study. **Journal of Catalysis**, v. 191, p. 275–281, 2000.
31. Korres, D. M. et al. A neural network approach to the prediction of diesel fuel lubricity. **Fuel**, v. 81, p. 1243-1250, 2002.
32. Kuehne, M.A. et al. Effect of framework Al content on HY acidity and cracking activity. **Applied Catalysis A: General**, v. 166, p. 293-299, 1998.
33. Laredo, G.C. et al. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, p. 103–112, 2001.
34. Laredo, G. C.; Altamirano, E.; De los Reyes, J. A. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2. **Applied Catalysis A: General**, v. 243, p. 207-214, 2003a.
35. Laredo, G. C.; Altamirano, E.; De los Reyes, J.. Self-inhibition observed during indole and o-ethylaniline hydrogenation in the presence of dibenzothiophene. **Applied Catalysis A: General**, v. 242, p. 311-320, 2003b.
36. Laredo, G. C.; Altamirano, E.; De los Reyes, J. A.. Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, p. 171-183, 2004.
37. La Vopa, V. and Satterfield, C. N.. Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds. **Journal of Catalysis**, v. 110, p. 375-387, 1988.
38. Luna, F.J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001.
39. Ma, X. et al. 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**, v. 77, p. 107–116, 2002.
40. Mao, J. et al. Identification and characterization of nitrogen compounds in Brazilian diesel oil by particle beam l.c.-m.s. **Fuel**, v. 74, p. 880-887, 1995.
41. Menezes, S.M.C. et al. Characterization of extra-framework species of steamed and acid washed faujasite by MQMAS NMR and IR measurements. **Applied Catalysis A: General**, v. 207, p. 367–377, 2001.
42. Mikhail, S.; Zaki, T.; Khalil, L. Desulfurization by an economically adsorption technique. **Applied Catalysis A: General**, v. 227, p. 265–278, 2002.
43. Neeft, J. P. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. Diesel particulate emission control. **Fuel Processing Technology**, v. 47, p. 1-69, 1996.

44. Pergher, S.B.C.; Detoni, C.; Mignoni, M.L. Materiais Laminares Pilarizados – Preparação, caracterização, propriedades e aplicações. Edifapes, Erechim-RS, 2005.
45. Prins, R. Catalytic hydrodenitrogenation. *Advances in Catalysis*, **Academic Press**. v. 46, p. 399-464, 2001.
46. Ramirez-Verduzco, L. F. et al. Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent. **Catalysis Today**, v. 98, p. 289-294, 2004.
47. Qi, J. et al. Solvent extraction of nitrogen compounds from catalytically-cracked diesel oil by metal ion complexation. **Fuel**, v. 77, p. 255-258, 1998.
48. Rangel, M.C., Carvalho, M.F.A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar, **Quím. Nova**, v. 26, p. 265-277, 2003
49. Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley&Sons. USA, 1984.
50. Sano, Y. et al. Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 219-225, 2004.
51. SASOL, <<http://www.sasolalumina.com/>>, Página da web visitada em 20-01-2007, às 14 h.
52. Shin, S. et al. Inhibition and deactivation in staged hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of medium cycle oil over NiMoS/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 205, p. 101-108, 2001.
53. Silva Júnior, P.F. et al. Remoção de compostos nitrogenados do óleo diesel: seleção de adsorventes. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), 2004.
54. Silva Júnior, P.F. et al. Relatório interno do Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica (LETPP). Dados não publicados, 2005a.
55. Silva Júnior, P.F. et al. Thermodynamic and kinetic modeling of nitrogen compounds adsorption from diesel cuts. In: 2º Congresso de Engenharia Química do Mercosul (ENPROMER), Costa Verde-RJ, 2005b.
56. S.K. Corporation. Min, W.; Khang, S.; Min, D.; Ryu, J.; Yoo, K.; Lee, S.; Kim, C.; Liquid phase adsorption process for removing and concentration heteroatom compounds in hydrocarbons. USPTO US 6.790.344, 14 set 2004.
57. Simionato, M.; Assaf, E.M. Preparation and Characterization of Alumina-Supported Co and Ag/Co Catalysts. **Materials Research** v. 6, p. 535 – 539, 2003.
58. Suzuki, M. Adsorption Engineering. Ed Kodansha, Toquio, Japão, 1990.

59. Szadkowska-Stanczyk, I.; Ruszkowska, J. Carcinogenic effects of diesel emission: an epidemiological review. **Medycyna Pracy**, v. 51, p. 29-43, 2000.
60. Tanabe, K. Solid and Acids and Bases. Their Catalytic Properties, Academic Press, New York, 1970.
61. Taylor B.; Dealumination of Nanoporous Catalysts. School of Chemical Engineering, Purdue University. <https://engineering.purdue.edu/ChE/webpublications/bt/index.htm> Página da web visitada em 01/06/2006 às 15:30.
62. The Pritchard Corporation. Robert L. Irvine. Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks. USPTO n° 5.730.860, 24 mar 1998.
63. Turaga, U. T.; Ma, X.; Song, C. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃- and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts. **Catalysis Today**, v. 86, p. 265-275, 2003.
64. Velu, S.; X. Ma; Song, C. Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 5293-5304, 2003.
65. Wall, J.C.; Hoekman, J.C. Fuel composition effects on heavy-duty diesel particulate emissions. **SAE Technical Paper Series**, n° 841364, p. 197–238, 1984.
66. Wang, X. et al. Probing of Photocatalytic Surface Sites on SO₄²⁻/TiO₂ Solid Acids by in Situ FT-IR Spectroscopy and Pyridine Adsorption. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, p. 339–347, 2006.
67. Ward, J.W., in: Rabo, J.A. (Ed.), **Zeolites Chemistry and Catalysis** p. 118, Washington, DC, 1976.
68. Wilkinson, P.L.; Hay, N.E. Major air pollutants and their sources, in: Hay, N.E. (Ed.), **Natural Gas Applications for Air Pollution Control**, The Fairmont Press, Lilbum, p. 45-61, 1987.
69. Xing, E. et al. Endo- to exo-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by commercially available zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 231, p. 161–167, 2005.
70. Xue, M. et al. Selective adsorption of thiophene and 1-benzothiophene on metal-ion-exchanged zeolites in organic medium. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, p. 487–492, 2005.
71. Yan, Z. et al. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 194, p. 153–167, 2003.
72. Yang, C. Statistical mechanical study on the freundlich isotherm equation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, p. 379–387, 1998.

73. Zeuthen, P.; Knudsen, K. G.; Whitehurst, D. D. Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment. **Catalysis Today**, v. 65, p. 307-314, 2001.

9. APÊNDICES

9.1. Processos de refino de petróleo

Dentre os principais processos de refino de petróleo, será feita uma pequena apresentação dos processos e terminologias abordadas neste trabalho.

Destilação Atmosférica – A Destilação Atmosférica é um processo de destilação fracionada que tem por objetivo efetuar a primeira separação de hidrocarbonetos em uma refinaria, separação esta sem transformação química, que ocorre devido à diferença de ponto de ebulição de vários hidrocarbonetos. Esta destilação é realizada a pressão atmosférica, a uma temperatura que não deve ultrapassar a temperatura a qual tem início o processo de decomposição térmica da carga. Seu resíduo é direcionado a unidade de destilação a vácuo. Na Figura 74, é apresentado um diagrama de blocos dos processos de refino iniciais do petróleo, no qual se encontra a destilação atmosférica e a destilação a vácuo, que será apresentada a seguir.

AGO – gasóleo oriundo da destilação atmosférica.

Destilação à Vácuo – É uma destilação realizada a pressão reduzida. Pela termodinâmica, sabemos que a temperatura de ebulição de um fluido varia diretamente com a pressão a qual o fluido está submetido. Logo, se baixarmos a pressão, os pontos de ebulição das frações também cairão, sendo elas então vaporizadas a uma menor temperatura. Assim, trabalhando-se a pressões sub-atmosféricas, é possível retirar do resíduo da destilação atmosférica os gasóleos, o gasóleo leve (GOL) e o gasóleo pesado (GOP).

Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) – neste processo, a carga (um gasóleo proveniente da destilação a vácuo) entra em contato com o catalisador a uma temperatura elevada, ocorrendo então a ruptura (“cracking”) das cadeias moleculares, dando origem a uma mistura de hidrocarbonetos que serão posteriormente fracionados em uma coluna de destilação fracionada. Na Figura 75, é apresentado um diagrama de blocos do processo de craqueamento catalítico fluidizado.

Light Cycle Oil (LCO) – um dos produtos de uma unidade de craqueamento catalítico (FCC).

Residual Fluid Catalytic Cracking (RFCC) – Resíduo do processo de craqueamento catalítico (FCC).

Hidrocraqueamento Catalítico (HCC) – é um processo de craqueamento catalítico realizado sobre pressões parciais de hidrogênio elevadas. A presença do hidrogênio tem como principais finalidades: reduzir a deposição de coque no catalisador, hidrogenar olefinas e diolefinas formadas no processo de craqueamento aumentando a estabilidade química dos produtos finais e hidrogenar e eliminar compostos sulfurados e nitrogenados, tornando os produtos finais menos poluentes.

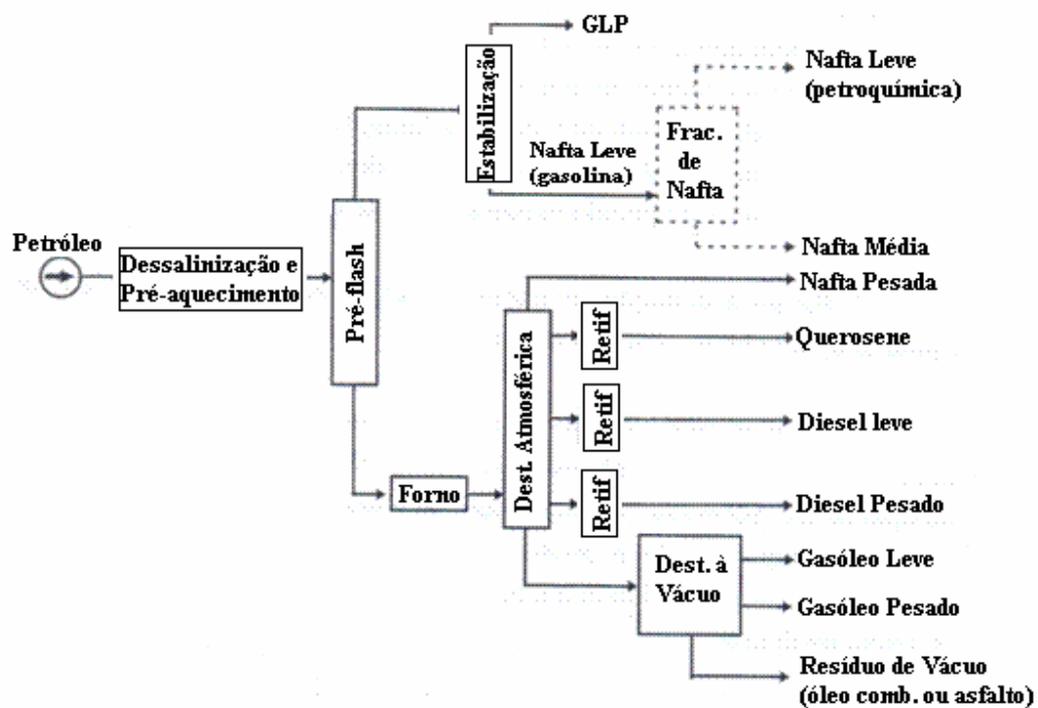


Figura 74 – Diagrama de blocos de um processo de destilação Atmosférica e à Vácuo
(Apostila Equipamentos de Refino – UERJ)

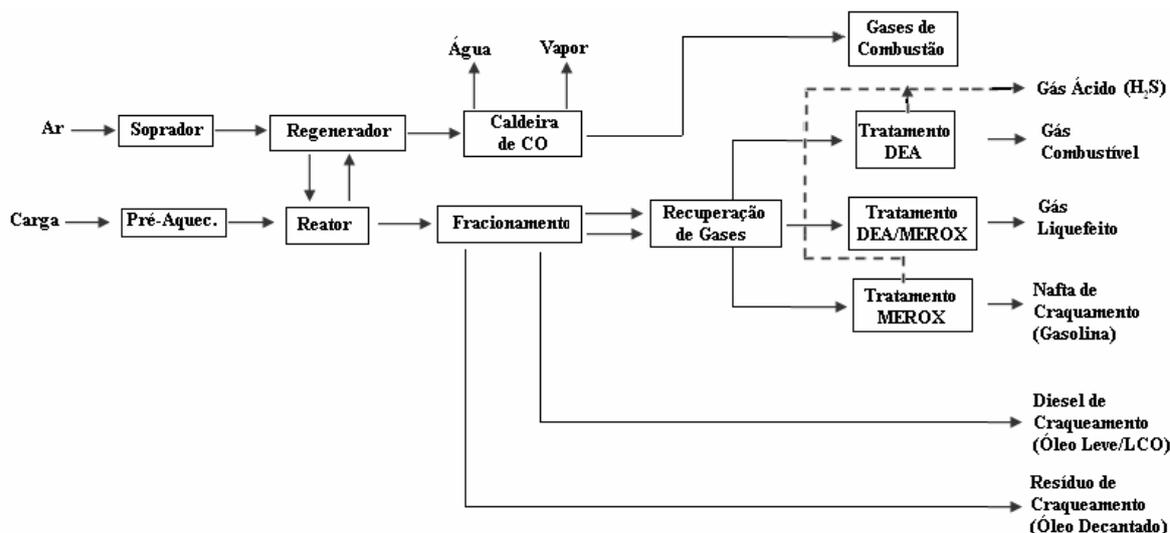


Figura 75 – Diagrama de blocos de um processo de FCC (Apostila Equipamentos de Refino – UERJ)

9.2. Curva de ruptura

Processos de adsorção estão em muitos casos associados com adsorção em uma coluna. Neste processo de adsorção em coluna, partículas de adsorventes são acumuladas em uma coluna e um fluido que contém um ou mais componentes (adsorbatos) são percolados no leito. A adsorção acontece desde o início da coluna e segue até o seu final. No curso de adsorção, uma zona de saturação é formada perto do início da coluna e uma zona com concentração crescente é observada à parte fronteira. A transferência de massa do fluido para o adsorvente acontece nesta região chamada "zona de transferência de massa" (Figura 76).

Quando as concentrações no fluxo do fluido efluente são continuamente medidas, o escoamento dos compostos adsorvíveis é observado quando a zona de transferência massa se aproximar do final do leito e assim a curva de ruptura é obtida



Figura 76 – Movimentação da frente de adsorção e da curva de ruptura (SUZUKI, 1990)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)